

**Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zur
Selbstorganisation und molekularen Erkennung von
Tetralactam-Makrocyclen auf Oberflächen**

**Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn**

**vorgelegt von
Iordan Iordanov Kossev**

Bonn 2007

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. M. Sokolowski
2. Referent: Prof. Dr. K. Wandelt

Tag der Promotion: 13.12.2007

Diese Dissertation ist auf dem Hochschulschriftenserver der ULB Bonn http://hss.ulb.uni-bonn.de/diss_online elektronisch publiziert.

Erscheinungsjahr: 2008

für meine Frau Guergana

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Einleitung | 1 |
| 2 | Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie | 5 |
| 2.1 | Tunneln..... | 6 |
| 2.2 | Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand Probe-Tunnelspitze..... | 7 |
| 3 | Experimentelle Grundlagen | 11 |
| 3.1 | Das Rastertunnelmikroskop..... | 11 |
| 3.1.1 | Tunnelstromverstärker..... | 12 |
| 3.1.2 | Regelkreis..... | 14 |
| 3.1.3 | Scanner | 15 |
| 3.1.4 | Koordinatensysteme und Scannen | 16 |
| 3.1.5 | Befestigung und He-Kühlung der Probe | 18 |
| 3.1.6 | Tunnelspitze | 21 |
| 3.1.7 | Schwingungsdämpfung | 21 |
| 3.1.8 | Bildbearbeitung..... | 22 |
| 3.2 | Messfehler und Genauigkeit | 22 |
| 3.2.1 | Intrinsische Messfehler (Typ A) | 23 |
| 3.2.2 | Messfehler durch externe Faktoren (Typ B) | 25 |
| 3.3 | Kalibrierung und Korrekturen..... | 25 |
| 3.3.1 | Laterale Kalibrierung..... | 26 |
| 3.3.2 | Vertikale Kalibrierung und Z-Korrektur..... | 28 |
| 3.3.3 | Winkelmessungen und -fehler | 28 |
| 3.3.4 | Korrekturen der lateralen Abstände bei gedrehtem Scanbereich | 30 |
| 3.4 | Ultrahochvakuumanlage | 31 |
| 3.4.1 | Probenpräparation..... | 32 |
| 3.4.2 | Aufdampfen von organischen Substanzen | 33 |
| 3.4.3 | Schichtdickenmessung | 36 |
| 3.4.4 | Probentransfer | 38 |
| 4 | Einführung zu den Materialien | 39 |
| 4.1 | Makrocyclen | 39 |
| 4.1.1 | Tetralactam-Makrocyclus (TLM) | 39 |
| 4.1.2 | Tert.-Butyl Tetralactam-Makrocyclus (tbTLM)..... | 41 |
| 4.2 | Stopper | 43 |
| 4.3 | Substrate | 45 |
| 4.3.1 | Gold (111)..... | 45 |
| 4.3.2 | Silber (111) | 46 |
| 4.3.3 | Kupfer (111)..... | 46 |
| 5 | Geordnete Phasen der Tetralactam-Makrocyclen auf der Au(111)-Oberfläche | 49 |
| 5.1 | Experimentelles | 49 |
| 5.2 | Monolagen..... | 52 |
| 5.2.1 | Die α -Struktur | 54 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5.2.2 | Die β -Struktur | 59 |
| 5.3 | Submonolagen und 2D-Gasphase | 63 |
| 5.3.1 | Die 2D-Gasphase aus TLM-Molekülen | 63 |
| 5.3.2 | Die defektreichen Strukturen | 65 |
| 5.3.3 | TLM-Moleküle an den Inselrändern der α -Struktur | 68 |
| 5.3.4 | Die η -Struktur | 71 |
| 5.3.5 | Der Zusammenhang zwischen der β - und der η -Struktur | 73 |
| 5.4 | Tunnelkontrast | 75 |
| 5.5 | Modelle der geordneten Strukturen | 77 |
| 5.5.1 | Modell der α -Struktur | 77 |
| 5.5.2 | Modell der β -Struktur | 83 |
| 5.5.3 | Modell der η -Struktur | 86 |
| 5.6 | Thermodynamik und Kinetik der Strukturbildung | 91 |
| 5.6.1 | Der Übergang zwischen der α - und der β -Phase | 91 |
| 5.6.2 | Die Formierung der η -Phase | 93 |
| 5.6.3 | Phasendiagramm | 94 |
| 5.7 | Vergleich von TLM und tbTLM | 95 |
| 6 | Stopper-Moleküle auf Silber (111) und Kupfer (111) | 99 |
| 6.1 | Motivation | 99 |
| 6.2 | Experimentelles | 99 |
| 6.3 | Ungeordnete Monolagen aus Stopper-Molekülen bei tiefen Temperaturen | 101 |
| 6.3.1 | Ungeordnete Schichten auf der Ag(111)-Oberfläche | 101 |
| 6.3.2 | Ungeordnete Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche | 103 |
| 6.4 | Selbstorganisierte Monolagen aus Stopper-Molekülen | 105 |
| 6.4.1 | Die geordneten S1- und S2-Strukturen auf der Ag(111)- Oberfläche bei tiefen Temperaturen | 105 |
| 6.4.2 | Geometrie der S1-Struktur | 107 |
| 6.4.3 | Modell der S1-Struktur | 111 |
| 6.4.4 | Die geordnete S3-Struktur auf der Ag(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur | 116 |
| 6.4.5 | Modell der S3-Struktur | 120 |
| 6.4.6 | Die geordnete K1-Struktur auf der Cu(111)-Oberfläche | 121 |
| 6.4.7 | Modell der K1-Struktur | 124 |
| 6.5 | Cluster aus Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen | 128 |
| 6.6 | Schwierigkeiten bei der Abbildung einzelner Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche | 132 |
| 6.7 | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen | 134 |
| 7 | Adsorption von Stopper-Molekülen auf TLM-Schichten | 137 |
| 7.1 | Motivation | 137 |
| 7.2 | Experimentelle Details | 139 |
| 7.3 | Ergebnisse | 143 |
| 7.3.1 | Kurzfassung | 143 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 7.3.1.1 | Beobachtungen bei tiefen Temperaturen des Substrats | 143 |
| 7.3.1.2 | Beobachtungen bei Raumtemperatur | 143 |
| 7.3.2 | Stopper-Moleküle auf der α - und β -Struktur bei tiefen Temperaturen | 144 |
| 7.3.2.1 | Primäre und sekundäre Adsorptionsgeometrie | 144 |
| 7.3.2.2 | Diffusion durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze | 147 |
| 7.3.2.3 | Sterische Hinderung durch die Au(111)-Oberfläche | 151 |
| 7.3.2.4 | Interpretation der Befunde zu den Adsorptionsstellen | 155 |
| 7.3.2.5 | Modelle der Adsorptionsstellen in der TLM-Kavität | 156 |
| 7.3.3 | Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei Raumtemperatur | 160 |
| 7.3.3.1 | Separation der Stopper-Moleküle von der α -Phase | 160 |
| 7.3.3.2 | Dekoration der Inselränder durch Stopper-Moleküle | 162 |
| 7.3.3.3 | Modell der Stopper-Dekoration | 165 |
| 7.3.3.4 | Zersetzung der Inselränder durch Stopper-Moleküle | 169 |
| 7.4 | Diskussion der Adsorptionsgeometrie | 171 |
| 7.4.1 | Thermodynamik der Stopper-TLM-Komplexbildung | 172 |
| 7.4.2 | Kinetische Effekte durch die Wechselwirkungen in der α -Struktur | 173 |
| 8 | Zusammenfassung und Ausblick | 177 |
| | Anhang | 181 |
| A | Rastertunnelmikroskopieanlage | 181 |
| B | Piezoaktuatoren | 183 |
| C | Laterale Kalibrierungsfaktoren bei nicht gedrehtem Scanbereich | 188 |
| D | Laterale Kalibrierungsfaktoren bei gedrehtem Scanbereich | 193 |
| E | Theoretische Berechnungen zu den Strukturmodellen | 198 |
| E.1 | TLM und Stopper | 198 |
| E.2 | tbTLM | 199 |
| F | Tunnelspitzenpräparation durch elektrochemisches Ätzen | 200 |
| G | Angaben zu den verwendeten Substanzen | 201 |
| G.1 | TLM | 201 |
| G.2 | tbTLM | 203 |
| G.3 | Stopper | 203 |
| G.4 | Substrate | 204 |
| H | Bestimmung der Einheitszelle mit STM | 205 |
| H.1 | Verfahren I (Verfahren für direkte Messungen der EZ-Parameter).... | 205 |
| H.2 | Verfahren II (bei einem Drehwinkel $\theta = 0^\circ$) | 206 |
| H.3 | Verfahren III (bei gedrehtem Scanbereich, d.h. Drehwinkel $\theta \neq 0^\circ$)... | 210 |
| I | Liste der Symbole | 214 |
| J | Liste der Abkürzungen | 216 |
| | Literaturverzeichnis | 217 |

1 Einleitung

*„Wie groß sind Deine Werke, o Herr!
Alle hast Du in Weisheit gemacht!“*

Zitat aus den Psalmen (Bibel)

Die Nano-Welt - die Welt der Atome und Moleküle - ist eine Welt der vom bloßen Auge verborgenen Schönheit, welche aber durch die wissenschaftliche Erforschung immer mehr ihre Geheimnisse lüftet. Solch ein Geheimnis ist z.B. die Selbstorganisation von Molekülen in komplizierten Strukturen. Viele solche Strukturen spielen in der lebenden Natur eine sehr wichtige Rolle [1].

Ein anderer Aspekt ist die Nutzung der Selbstorganisation von Atomen und Molekülen für neue und fortgeschrittene technologische Anwendungen. Es gibt in den letzten Jahren ein steigendes Interesse an der Erforschung und möglichen technologischen Anwendungen [2,3] der Selbstorganisation von großen und relativ komplexen organischen Molekülen auf Oberflächen [4]. Solche Schichten können z.B. eine Rolle als Template für molekulare Erkennung spielen [5]. Unter den technologischen Anwendungen kann man Sensorapplikationen wie z.B. die „elektronische Nase“ erwähnen, welche den Nachweis schädlicher Substanzen im ppb-Bereich erlaubt [6,7].

Im Allgemeinen ist die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche durch ein komplexes Zusammenspiel von intermolekularen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen bestimmt [8]. Ein Teil der Methoden in der Oberflächenforschung, die zur Untersuchung solcher Systeme herangezogen werden (LEED, XPS, HREELS, etc.), liefert elektronische und geometrische Informationen gemittelt über einen makroskopischen Oberflächenbereich. Ein anderer Teil dieser Methoden, nämlich die Rastersondenmethoden, liefert Informationen über die lokale Anordnung und die lokalen elektronischen Eigenschaften der Moleküle. Zu diesen Methoden zählen die Rastertunnelmikroskopie und die Rasterkraftmikroskopie [8-10]. Im Gebiet der molekularen Elektronik spielt die Rastertunnelmikroskopie eine wichtige Rolle, weil sie u. a. die lokale Untersuchung und die gezielte Manipulation von einzelnen Molekülen erlaubt [11,12].

Eine besondere Klasse der Anwendungen bilden die so genannten „molekularen Maschinen“ [13], die in der Natur weit verbreitet sind [1]. Einige Aspekte solcher Systeme können anhand von einfachsten Beispielen, wie die der mechanisch verbundenen Moleküle - Rotaxane und Catenane [1,13,14] - untersucht werden. Ein wichtiger Punkt dabei ist die Untersuchung des kollektiven Verhaltens dieser Molekülen und ihrer Komponenten an Oberflächen.

Die molekularen Maschinen und manche einfache Modellsysteme wie Rotaxane und Catenane sind oft sehr große Moleküle oder Molekülaggregate.

Daraus resultieren gewisse Schwierigkeiten bei ihrer Untersuchung auf Oberflächen mit den gängigen Methoden der Oberflächenforschung im Ultrahochvakuum. Solche Moleküle besitzen oft eine sehr hohe Molekülmasse (oft über 1000 amu) und zersetzen leicht bei hohen Temperaturen. Die Sublimation im Vakuum ist daher nur für einige dieser Moleküle zur Aufbringung auf Substratoberflächen geeignet [15-17]. Bisher wurden nur wenige dieser Moleküle im Ultrahochvakuum auf Oberflächen aufgebracht und mittels STM untersucht. Dagegen sind viele solche Moleküle auf HOPG durch Abscheidung aus Lösung aufgebracht und mittels STM [18,19] oder SFM [20] untersucht worden. Ein anderer Zugang besteht in der direkten Synthese der molekularen Maschinen auf der Oberfläche. Die Bausteine der Rotaxane - Makrozyklen und Achsen - können in bestimmten Fällen durch Sublimation im Vakuum ohne Zersetzung auf die Oberfläche gebracht werden [21]. Ein weiterer Schritt wäre hier die Ausarbeitung von Synthesewegen auf der Oberfläche, die zu Rotaxanen und anderen komplexen Konstruktionen führen.

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Monolagen aus großen organischen Tetralactam-Makrocyclen auf Edelmetalloberflächen im Ultrahochvakuum mittels Rastertunnelmikroskopie. Solche Makrozyklen sind oft als Bausteine für die Synthese von Rotaxanen und Catenanen in Lösung verwendet worden [22-24]. Für die Untersuchungen wurden solche Makrozyklen ausgewählt, die ohne Zersetzung im Ultrahochvakuum sublimieren. Ihre Anordnung und Schichtbildung auf Edelmetalloberflächen sollte im STM beobachtet werden. Ein weiteres Ziel war die Anbringung von Molekülen auf diesen Schichten, die in der Synthesechemie der Rotaxanen die Rolle einer Halbachse erfüllen [25], und die Untersuchung der gebildeten Strukturen mittels STM. Dadurch sollte ein Einblick in die Mechanismen der Adsorption bzw. Durchfädung in die Kavität der Makrocyclen auf der Oberfläche gewonnen werden. Das Vorhandensein von Unterschieden bei diesen Prozessen auf Oberflächen gegenüber dem Fall in Lösung [25] sollte kritisch analysiert werden. In dieser Hinsicht sind insbesondere Schlussfolgerungen über die Rolle der Wasserstoffbrücken und eventueller Templat-Effekte für die Selbstorganisation der Strukturen von großer Bedeutung. Daraus können sich wichtige Schlussfolgerungen für das Design der Grundbausteine von mechanisch gebundenen Molekülen auf Oberflächen sowie für ihre Synthese durch Selbstorganisation auf der Oberfläche ergeben.

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine Messmethode, mit welcher lokale topographische und elektronische Informationen von einer Oberfläche unter Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes gewonnen werden [26,27]. Hinsichtlich dieser Methode bestand ein weiteres Ziel dieser Arbeit in der Erweiterung des Verständnisses der Tunnelmechanismen bei solchen großen Molekülen zum Zweck der besseren Erklärung der Abbildung der Moleküle mit dem STM. Darauf basierend sollen geeignete Modelle zur Erklärung der Beobach-

tungen konstruiert werden, welche Rückschlüsse auf die intermolekularen Wechselwirkungen und die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen erlauben.

Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgeteilt:

Im Kapitel 2 sind die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie, welche zum Verständnis der experimentellen Befunde relevant sind, geschildert. Dazu gehört die Theorie, die sich mit dem Tunnelprozess beschäftigt. Weiterhin werden dort einige wichtige Aspekte der theoretischen Beschreibung der Arbeitsweise eines Rastertunnelmikroskops erläutert, die für die Messgenauigkeit im STM eine wichtige Rolle spielen.

Im Kapitel 3 sind die technischen Aspekte bei der Gewinnung der Messdaten geschildert. Solche sind die Kalibrierung des Rastertunnelmikroskops, die Ermittlung von Fehlerquellen und die statistische Auswertung der Messergebnisse. Hier werden auch Details zur apparativen Gestaltung der STM-Anlage beschrieben.

Im Kapitel 4 werden die untersuchten Moleküle und Substrate eingeführt.

Kapitel 5 beschäftigt sich mit den gebildeten Strukturen der Makrocyclen auf Edelmetalloberflächen. Für einen der beiden im Kapitel 4 beschriebenen sehr ähnlichen Makrocyclen wurden geordnete Strukturen beobachtet, und für diese werden entsprechende Modellvorschläge und Rückschlüsse über die Anordnung gezeigt. Hier wird auch auf die unterstützenden theoretischen Rechnungen, die zur Erarbeitung dieser Modelle beitrugen, eingegangen. Einige Details zu diesen Rechnungen sind im Anhang gegeben.

Im Kapitel 6 werden Untersuchungen an einem speziell für die Rotaxan-Synthese entwickelten Molekül auf der Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche gezeigt. Diese Untersuchungen sollen relevante Informationen über die intermolekularen und die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen bei diesem Molekül geben.

Darauf aufbauend wird im Kapitel 7 die Adsorption dieses Moleküls auf geordnete Monolagen von Tetralactam-Makrocyclen untersucht. Die STM-Bilder führen zu interessanten Schlussfolgerungen, die zum besseren Verständnis der Templateffekte und Host-Guest-Wechselwirkungen auf Oberflächen beitragen.

2 Theoretische Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie, englisch „scanning tunneling microscopy“ (STM), zählt zu den Rastersondentechniken der Oberflächenforschung [28,29]. Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine atomar scharfe elektrisch leitfähige Spitze (s.g. Tunnelspitze) an die Oberfläche einer elektrisch leitfähigen Probe bis auf einen Abstand von 1 nm oder weniger angenähert. Bei einem solchen Abstand tritt zwischen Probe und Tunnelspitze ein Ladungsaustausch durch Tunneln [30] auf. Wenn zwischen der Tunnelspitze und der Oberfläche eine Potentialdifferenz existiert, fließt ein Tunnelstrom zwischen ihnen [31]. Dieser Tunnelstrom ist stark abhängig vom Abstand zwischen der Oberfläche und der Tunnelspitze [28]. Wenn dieser Tunnelstrom durch Regeln des Abstandes konstant gehalten wird und die Tunnelspitze gleichzeitig Rasterbewegungen ausführt, dann kann die Position der Tunnelspitze zur Abbildung der Oberfläche genutzt werden. Durch den sehr kleinen Abstand kann die Oberfläche mit atomarer Auflösung abgebildet werden [28].

Das Prinzip der Rastertunnelmikroskopie ist sehr einfach, aber seine technische Realisierung ist relativ anspruchsvoll. Die RTM ist möglich geworden, nachdem Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel im Jahr 1982 das erste Rastertunnelmikroskop entwickelt und zur Abbildung der Si(111)-Oberfläche benutzt haben [32]. Das Rastertunnelmikroskop wird im Folgenden auch STM genannt.

Die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie lassen sich in zwei Themenbereiche gliedern:

- theoretische Aspekte, die die theoretischen Ansätze umfassen, die die Zusammenhänge zwischen Tunnelparametern und STM-Bildern zu erklären versuchen,
- messtechnische Aspekte, die die Grundlagen für die Funktion des STMs und für die Gewinnung von Oberflächeninformationen umfassen.

Im Folgenden werden zu dem ersten von diesen Themenbereiche einige der wichtigsten Punkte für das Verständnis der experimentellen Daten in der vorliegenden Arbeit betrachtet. Es werden hier einige für das Verständnis der STM-Bilder erforderliche Kenntnisse über die Mechanismen beim Tunneln zusammengefasst. Von dem messtechnischen Themenbereich werden (im Anhang dieser Arbeit) die Grundlagen der Messung mithilfe von Piezoaktuatoren betrachtet.

2.1 Tunneln

Die Grundlage für die Funktion des STMs ist das Tunneln der Elektronen zwischen der Probe und der Tunnelspitze. Alle Faktoren, die das Tunneln beeinflussen, spielen eine wichtige Rolle für die Abbildung der Oberfläche. Solche Faktoren sind der Abstand zwischen der Probe und der Tunnelspitze, die chemische Zusammensetzung der beiden, ihre elektronische Struktur, die chemischen Wechselwirkungen zwischen den Atomen aus der Oberfläche und der Tunnelspitze sowie die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen beiden [33].

Unter Tunneln der Elektronen versteht man den Durchgang eines Elektrons mit der Energie E durch eine Potentialbarriere mit der Breite s und der Höhe $U(z)$ (s. Abbildung 2.1), wobei die Höhe $U(z)$ größer als die Energie E des Elektrons ist [28]. Aus der Sicht der klassischen Mechanik kann das Elektron die Potentialbarriere nicht überwinden, während die Quantenmechanik zeigt, dass das Elektron mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit innerhalb der Barriere gefunden werden kann, bzw. durch die Barriere durchgehen kann [31]. Dies beruht auf der Beschreibung des Zustandes des Elektrons in der Quantenmechanik durch eine Wellenfunktion $\psi(z)$, welche die Schrödinger-Gleichung erfüllt:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi(z)}{dz^2} + U(z)\psi(z) = E\psi(z). \quad (2-1)$$

Für eine Barriere, die konstante Höhe U im z -Bereich von 0 bis s hat, besitzt die Gl. (2-1) bei $E > U$ die Lösungen:

$$\psi(z) = \psi(0)e^{\pm ikz}, \quad (2-2)$$

wobei k der Wellenvektor ist:

$$k = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}. \quad (2-3)$$

Das Elektron bewegt sich in positiver oder negativer Richtung und besitzt ein Moment p_z :

$$p_z = \hbar k = \sqrt{2m(E - U)}, \quad (2-4)$$

oder eine konstante Geschwindigkeit $v_z = p_z/m$, die dieselbe ist wie bei der klassischen Mechanik. In dem klassisch verbotenen z -Bereich von 0 bis s (s. Abbildung 2.1) hat die Gl. (2-1) die Lösung:

$$\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}, \quad (2-5)$$

wobei κ die Abklingkonstante ist:

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar}. \quad (2-6)$$

Die Gl. (2-5) beschreibt den Zustand eines Elektrons, das sich in der Potentialbarriere in $+z$ -Richtung bewegt. Die Wahrscheinlichkeitsdichte w für die Beo-

bachtung eines Elektrons am Ort z ist proportional zum Quadrat der Wellenfunktion:

$$w = |\psi(0)|^2 e^{-2\kappa z}, \quad (2-7)$$

und ist ungleich Null im Bereich der Barriere. Das bedeutet, dass die Wahrscheinlichkeit für den Durchgang des Elektrons durch die Barriere ungleich Null ist.

Eine wichtige Schlussfolgerung aus Gl. (2-7) ist, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Breite der Potentialbarriere abnimmt. In Abbildung 2.1 ist eine schematische Darstellung der quantenmechanischen Lösungen der Schrödinger-Gleichung (2-1) gezeigt.

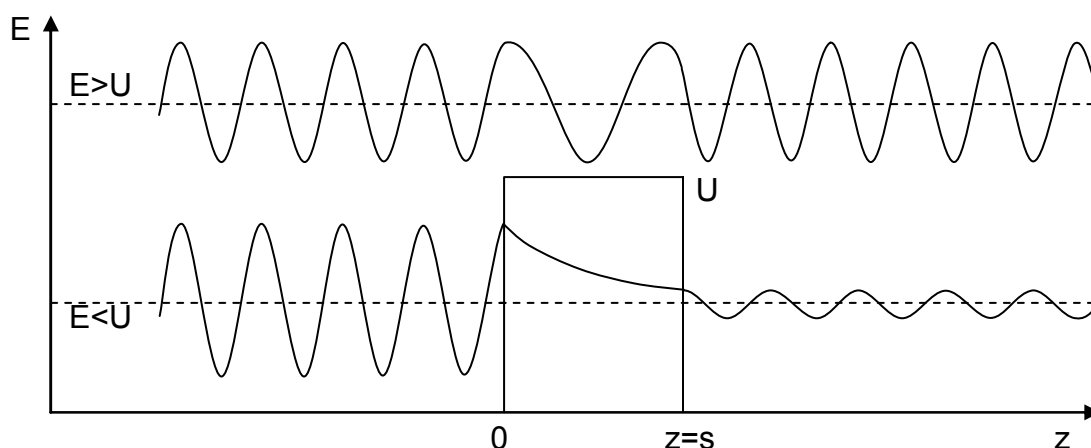


Abbildung 2.1: Quantenmechanische Erklärung des Tunneleffektes durch Lösung der Schrödinger-Gleichung (im eindimensionalen Fall) für zwei verschiedenen Situationen: $E > U$: Energie des Elektrons höher als die Potentialbarriere (identisch mit der klassischen Lösung) und $E < U$: Energie des Elektrons niedriger als die Potentialbarriere (Tunneln durch die Potentialbarriere).

2.2 Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand

Probe-Tunnelspitze

Bei typischen STM-Experimenten im UHV ist die Potentialbarriere ein Vakuumspalt zwischen der Probe und der Tunnelspitze. Das Material und die Beschaffenheit der Elektroden spielen eine wichtige Rolle, da die Austrittsarbeit von ihnen bestimmt wird. Die Austrittsarbeit entspricht der Höhe der Potentialbarriere an der jeweiligen Grenzfläche, wie das in Abbildung 2.2 gezeigt ist. Bei einer ausreichenden Annäherung der Probe und der Tunnelspitze findet das Tunneln statt, ohne eine Potentialdifferenz zwischen ihnen fließt jedoch aber kein Nettostrom [31]. Wenn an der Probe eine negative Spannung U_{Bias} relativ zur Tunnelspitze angelegt wird, dann tunneln die Elektronen präferentiell von der Probe in die Tunnelspitze und ein Nettostrom (der s.g. Tunnelstrom) wird

gemessen. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.2 veranschaulicht. In diesem Bild sind die tunnelnden Elektronen durch Pfeile im Tunnelbereich angedeutet. Der Tunnelstrom beruht in diesem Fall auf dem Tunneln von Elektronen aus den besetzten Zuständen der Probe in die unbesetzten Zustände der Tunnelspitze. Der Tunnelstrom ist somit eine Funktion des Abstandes s , der Biasspannung U_{Bias} und der lokalen Zustandsdichten der Probe und der Tunnelspitze.

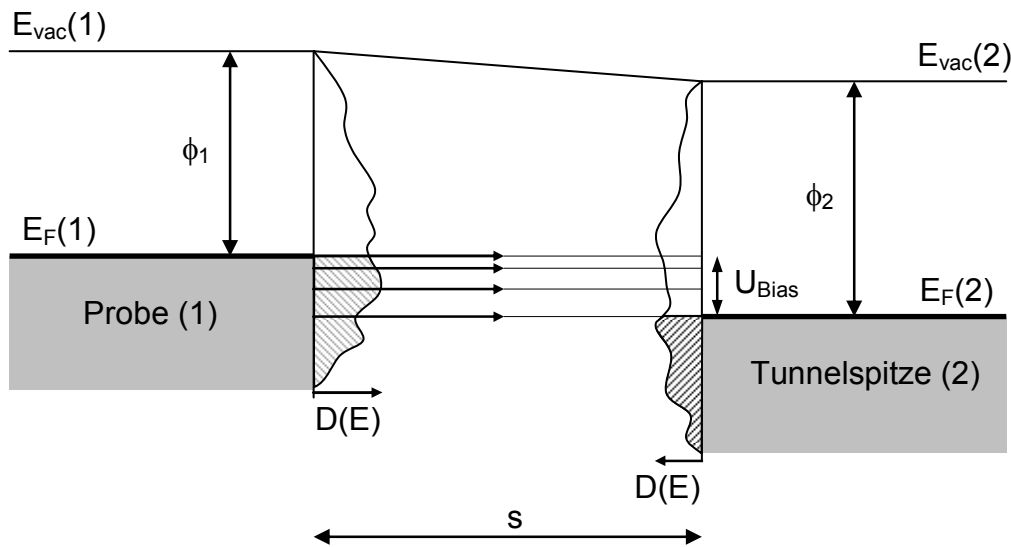


Abbildung 2.2: Energiediagramm des Tunnelbereichs der Dicke s zwischen metallischen der Probe und der Tunnelspitze. Elektronen tunneln von den besetzten Zuständen der Probe (1) zwischen dem Fermi-Niveau $E_F(1)$ und $E_F(1) - U_{\text{Bias}}$ in die unbesetzten Zuständen der Tunnelspitze (2). $E_{\text{vac}}(1)$ und $E_{\text{vac}}(2)$ sind die Vakuumniveaus, $\phi_{1,2}$ sind die Austrittsarbeiten. Eingezeichnet sind die Zustandsdichten $D(E)$, wobei die schraffierten Flächen die besetzten Zustände andeuten (nach Ref. [34]).

Da die topographischen STM-Aufnahmen in der Regel im Modus des konstanten Tunnelstroms aufgenommen werden, ist die Kenntnis des Tunnelstroms als Funktion der anderen Parameter für das Verständnis der beobachteten Korruption in den STM-Bildern wichtig. Eine Theorie wurde von Tersoff und Hamann [27,35] vorgeschlagen. Sie haben für die elektrische Leitfähigkeit des Tunnelbereichs erhalten:

$$\sigma \approx 0.1 R^2 e^{2\kappa R} \rho(\mathbf{r}_0, E_F). \quad (2-8)$$

Hier besitzt σ die Einheit Ω^{-1} , die Abstände R und $|\mathbf{r}_0|$ sind in willkürlichen Einheiten, wobei R der Krümmungsradius der Tunnelspitze ist. $\rho(\mathbf{r}_0, E_F)$ ist die lokale Zustandsdichte der Oberflächenzustände der Probe im Krümmungsmittelpunkt der Tunnelspitze und κ ist die Abklingkonstante, die eine Funktion der Austrittsarbeiten der Probe und der Tunnelspitze ist. Somit ist die Topographie der Oberfläche im STM im Modus des konstanten Tunnelstroms mit einer Kontur der konstanten lokalen Zustandsdichte (LDOS) der Probenoberfläche iden-

tisch. Die lokale Zustandsdichte laut Tersoff und Hamann ist eine Funktion der im Tunnelbereich zugänglichen elektronischen Zustände der Probe:

$$\rho(\mathbf{r}_0, E_F) = \sum_n |\psi_n(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_n - E). \quad (2-9)$$

Hier bezeichnet n die elektronischen Zustände der Probe. Aus dem Quadrat der Wellenfunktion im Tunnelbereich laut Gl. (2-7) ergibt sich:

$$|\psi_n(\mathbf{r}_0)|^2 \propto e^{-2\kappa(R+s)}. \quad (2-10)$$

Hier ist $(R+s)$ der Abstand von der Probenoberfläche bis zum Krümmungsmittelpunkt der Tunnelspitze [27]. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit, der der Tunnelstrom proportional ist, ist somit:

$$\sigma \propto e^{-2\kappa s}. \quad (2-11)$$

Der Tunnelstrom ergibt sich aus Gl. (2-11):

$$I \propto U_{\text{Bias}} e^{-2\kappa s}. \quad (2-12)$$

Diese Gleichung zeigt die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand Probe-Tunnelspitze bei realen Bedingungen.

In Ref. [27] wurde die Annahme gemacht, dass die Tunnelspitze mit einem nicht gestörten s-Orbital endet. Dadurch ergibt sich eine sehr niedrige Korrugation, die von der Theorie von Tersoff und Hamann vorhergesagt wird. Sie steht jedoch im Widerspruch mit der sehr großen experimentell beobachteten Korrugation [36] von Metalloberflächen [37]. Es gibt auch die Annahme [38], dass andere Endorbitale (d_{z^2}) an der Tunnelspitze vorliegen. In Ref. [37] wurde gezeigt, dass evtl. Interferenzzustände (mit Termen von dem Typ d_{z^2} und $d_{xz}+id_{yz}$) für die größere beobachtete Korrugation verantwortlich sind.

3 Experimentelle Grundlagen

3.1 Das Rastertunnelmikroskop

Bei dem hier benutzten STM handelt es sich um ein kommerzielles VT-STM von der Firma RHK Technology Inc. (USA). Der prinzipielle Aufbau dieses Rastertunnelmikroskops ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

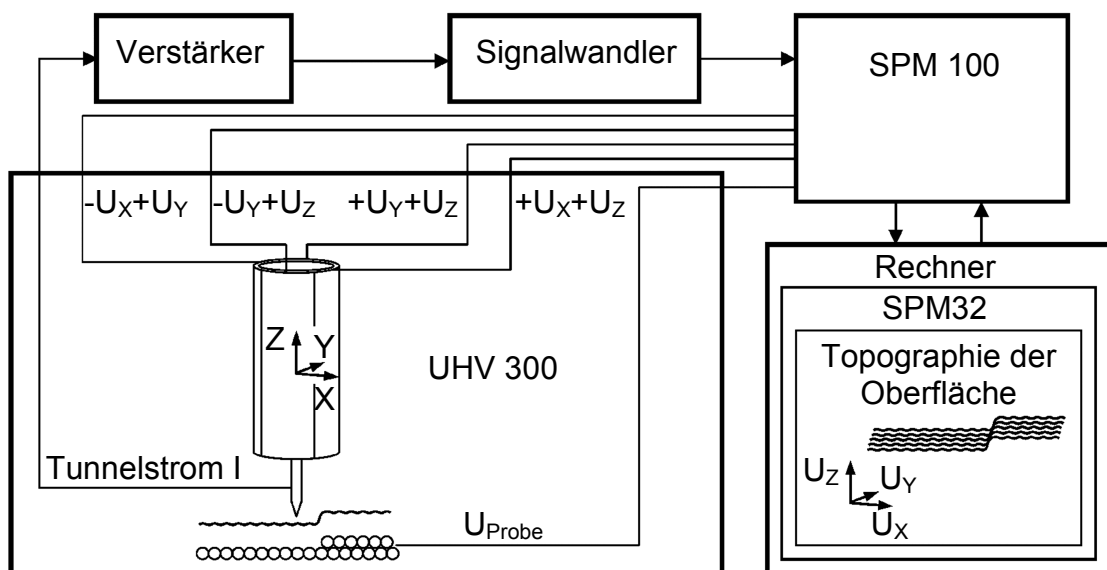


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau des Rastertunnelmikroskops. Bezeichnungen: UHV-300: Typ der UHV-STM-Anlage der Firma RHK; SPM32: Typ der verwendeten Software; SPM 100: Typ des STM-Kontrollers zur Steuerung des STMs; $U_{x,y,z}$: Steuerungssignale (elektrische Spannungen) für die Piezo-Bewegungen. Weitere Details sind im Text gegeben.

Dieses Rastertunnelmikroskop ist für die Arbeit im Ultrahochvakuum (UHV) bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von 100 K bis ca. 500¹ K ausgelegt [39]. Die Konstruktion vom Typ „UHV-300“ beinhaltet eine UHV-Kammer, in der sich das STM befindet. Für die Steuerung und die Signalverarbeitung wird eine Steuerungseinheit vom Typ „SPM 100“ in Verbindung mit der Software SPM32 verwendet [40].

Der Basisdruck der STM Kammer war in den meisten Fällen ca. $1 \cdot 10^{-7}$ Pa. Das erforderliche Ausheizen der STM Kammer zum Erreichen dieses Vakuums darf 145 °C nicht überschreiten [39].

¹ Diese maximale Temperatur gilt beim Scannen. Anderenfalls kann die Probe bis 1000 K und mehr erhitzt werden. Dabei darf eine maximale Temperatur des STM-Probentisches von 500 K nicht überschritten werden, was durch Gegenkühlung erreicht wird.

Bei diesem STM wird das Potential (im Folgenden Biasspannung genannt) immer an der Probe angelegt, während die Tunnelspitze auf Massepotential ist. Wie in Abbildung 3.1 gezeigt ist, wird das Tunnelstromsignal durch einen Verstärker in einem Spannungssignal umgewandelt, das verstärkt, gefiltert und der Steuerungseinheit „SPM 100“ zugeführt wird. Die Rasterbewegung erfolgt durch Anlegen geeigneter U_X - und U_Y -Spannungen an den entsprechenden Segmenten des Piezoaktuators, der im Weiteren Scanner genannt wird. Der Scanner ist vom Rohrscannertyp. Während der Rasterbewegung des Scanners in der (XY)-Ebene (lateral) steuert der Regelkreis die Spannung U_Z für die Z-Bewegung des Scanners, so dass der Tunnelstrom konstant bleibt. Somit wird die Topographie der Oberfläche im Modus des konstanten Tunnelstroms aufgenommen. Durch Umrechnung der Spannungen (U_X , U_Y , U_Z) in geometrischen Längen mithilfe der entsprechenden piezoelektrischen Koeffizienten des Scanners erhält man die topographischen Abbildungen. Jeder Punkt in einer solchen Abbildung besitzt Koordinaten (X , Y , Z). In den zweidimensionalen XY-Darstellungen der STM-Aufnahmen ist jedoch die dritte Dimension (Z) durch die Helligkeit des entsprechenden Pixels dargestellt. Üblicherweise sehen höhere Objekte heller und tiefer liegende Objekte dunkler aus.

3.1.1 Tunnelstromverstärker

Die Verstärkung des Tunnelstroms ist von zentraler Bedeutung. Die Verstärkung wird in der Regel durch einen Operationsverstärker erreicht. Das prinzipielle Schema ist in Abbildung 3.2 (a) gezeigt. I_E ist der Tunnelstrom am Eingang des Verstärkers und U_A die Spannung an seinem Ausgang. Der Verstärkungsfaktor ist im Idealfall in Abbildung 3.2 (a) durch den Rückkopplungswiderstand R_{RK} gegeben [31]:

$$U_A = -I_E R_{RK} \quad (3-1)$$

D.h. die Ausgangsspannung U_A bewirkt einen Strom durch den Rückkopplungswiderstand R_{RK} zur Kompensation des Eingangsstroms I_E , so dass der Nettostrom am Eingang des Operationsverstärkers gleich Null ist.

Im Realfall, in dem die unvermeidlichen Parasitärkapazitäten C_{RK} und C_E vorhanden sind (s. Abb. 3.2 b), wird ein Kompromiss zwischen Verstärkungsfaktor und Bandbreite des Verstärkers angestrebt. Die Bandbreite des Verstärkers ist begrenzt durch die maximale Frequenz f_{max} , bei der die U_A -Spannung um einen Faktor ($U_A/\sqrt{2}$) sinkt:

$$f_{max} = (2\pi R_{RK} C_{RK})^{-1} \quad (3-2)$$

Diese Frequenz ist z.B. bei $R_{RK} = 10^8 \Omega$ und $C_{RK} = 0.5 \text{ pF}$ ca. 3.1 kHz. Das bedeutet, dass die Parasitärkapazitäten zu einer endlichen Bandbreite, bzw. zu einer endlichen Reaktionszeit des Verstärkers führen. Außerdem sind der Verstärkungsfaktor und die Bandbreite eines Verstärkers selbst durch sein Verstär-

kungs-Bandbreite-Produkt (engl.: gain-bandwidth) miteinander verbunden [31], das in der Regel vom Hersteller im Datenblatt des Verstärkers angegeben wird.

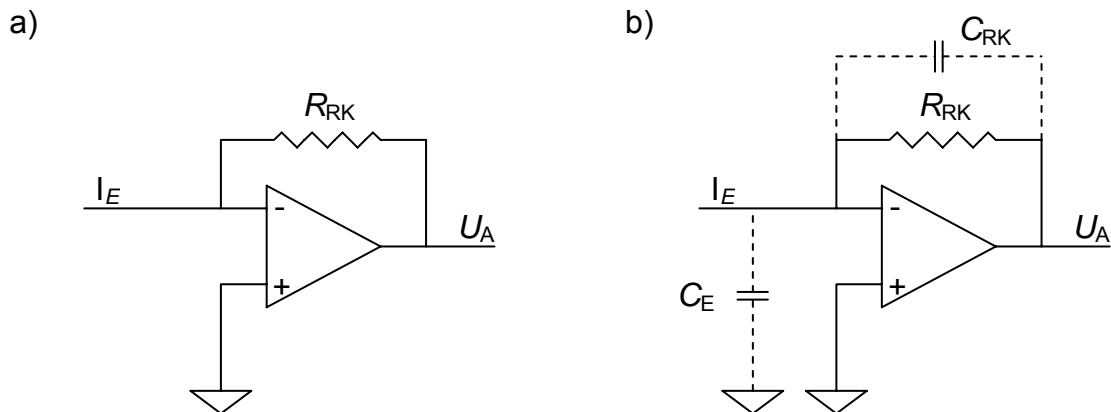


Abbildung 3.2: a) Prinzipielles Schema des Tunnelstromverstärkers. Bezeichnungen: I_E : Strom am Eingang des Verstärkers (z.B. Tunnelstrom); U_A : Spannung am Ausgang des Verstärkers; R_{RK} : Rückkopplungswiderstand. b) Schema des Tunnelstromverstärkers im Realfall, bei dem die Parasitärkapazitäten C_{RK} (des Rückkopplungswiderstands) und C_E (am Eingang) auftreten (nach Ref. [31]). In sorgfältige Designs beträgt $C_{RK} \sim 0.5$ pF. C_E hängt von der Art der Abschirmung (z.B. durch Koaxialkabel) des Drahts von der Tunnelspitze bis zum Verstärker. Die typische Kapazität zwischen diesem Draht und der Abschirmung beträgt 100 pF auf einen Meter Länge.

Die thermische Bewegung der Elektronen im R_{RK} -Widerstand führt zu einem Rauschen im Strom bzw. in der Spannung [41], das s.g. Johnson-Rauschen [31]. Das Johnson-Rauschen im Strom durch den Widerstand R_{RK} stellt eine untere Grenze für die Verstärkung von kleinen Tunnelströmen im pA-Bereich dar. Der durch das Johnson-Rauschen bedingte Strom I kann so berechnet werden:

$$I = \sqrt{\frac{4k_B T \Delta f}{R_{RK}}} \quad (3-3)$$

Hier ist T die Temperatur des R_{RK} -Widerstandes, Δf ist die Größe des Frequenzbereichs, bzw. die Bandbreite der Messung des Stroms. Z. B. bei Raumtemperatur und in einem Frequenzbereich bis 3 kHz beträgt dieser Strom ca. 0.7 pA für einen Rückkopplungswiderstand R_{RK} gleich $10^8 \Omega$. Von Bedeutung für die Messung von sehr niedrigen Strömen ist jedoch die s.g. Spitze-zu-Spitze-Amplitude des Rauschsignals (englisch: peak-to-peak noise value). Entsprechend der Ref. [31] ist sie für das Johnson-Rauschen ca. 8 Mal größer als I , d.h. ca. 5.6 pA. Das bedeutet, dass niedrigere Tunnelströme als 5.6 pA bei diesen Bedingungen nicht vom Rauschsignal unterscheidbar sind. Messungen bei sehr kleinen Tunnelströmen erfordern folglich eine ausreichend kleine Bandbreite Δf oder einen hohen R_{RK} -Widerstand.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei verschiedene Verstärker benutzt. Der Verstärker vom Typ IVP200 [42], der eine Verstärkung von 10^8 V/A hat, wurde für höhere Tunnelströme im Bereich von 20 pA bis 10 nA verwendet. Die-

ser Verstärker hat eine Bandbreite von 50 kHz, was für schnellere STM-Aufnahmen optimal ist. Bei der Untersuchung von schwach gebundenen organischen Molekülen auf Au(111) zeigte es sich, dass niedrigere Tunnelströme für eine stabile und zerstörungsfreie Abbildung der Moleküle erforderlich sind. Deswegen wurde der Verstärker IVP300 [42] beschaffen. Er hat eine Verstärkung von 10^9 V/A und erlaubt Tunnelströme im Bereich zwischen 1 pA und 1 nA. Dieser Verstärker hat eine kleinere Bandbreite (≤ 5 kHz) und erlaubt daher nur verhältnismäßig langsamere STM-Aufnahmen. Der erste Verstärker ist durch einen zweiten programmierbaren Verstärker (s. g. IVP-PGA) vom Typ 14-1104-90 mit der Steuerungseinheit verbunden [42]. Dieser zweite Verstärker bietet ein Filter und eine zusätzliche 1-, 10- oder 100-fache Verstärkung des Signals vom ersten Verstärker an.

Messungen bei sehr niedrigen Tunnelströmen im Bereich von 1 pA und eine Verstärkung im zweiten Verstärker mit einem Faktor 10 oder mehr können eine Justierung des Nullpunktes erforderlich machen. Wenn der Nullpunkt nicht korrekt eingestellt ist, kann die absolute Größe des Tunnelstroms im Bereich von 1 pA mit signifikanten Fehlern behaftet sein. Außerdem kann eine Drift des Nullpunktes wegen Temperaturschwankungen im Labor leicht auftreten. In dieser Arbeit wurde oft auf eine Einstellung des Nullpunktes verzichtet, damit die laufenden Messungen nicht gestört werden. Daher ist der genaue Wert des Tunnelstroms immer mit Vorsicht zu betrachten, wenn er in der Größenordnung von 1 pA liegt. In gewissen Fällen, in denen eine Störung der Messungen ausgeschlossen war, wurde eine Justierung der Nullstelle entsprechend der Anleitung [42] durchgeführt.

Die Steuerungseinheit „SPM 100“ bietet die Möglichkeit der Logarithmierung des verstärkten Tunnelstromsignals. Diese Möglichkeit wurde in den meisten Fällen nicht verwendet, da die Messungen an den mit organischen Substanzen bedeckten Substraten meistens nur bei sehr niedrigen Tunnelströmen durchgeführt wurden. Es wurde dabei festgestellt, dass die Logarithmierung des Tunnelstromsignals bei niedrigen Tunnelströmen (z.B. 1 bis 5 pA) zu einer Instabilität des Regelkreises führt. Ansonsten ist die Benutzung des logarithmischen Verstärkers bei höheren Tunnelströmen vorteilhaft, da er die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Abstand zu einer linearen Abhängigkeit macht und somit das Regelverhalten und die Stabilität des Regelkreises bei höheren Tunnelströmen (z.B. mehr als 20 pA) deutlich verbessert.

3.1.2 Regelkreis

Die Arbeit des STMs im Modus des konstanten Tunnelstroms wird mit einem Regelkreis gewährleistet. Es handelt sich um einen PI-Regler [28,29]. Die Steuerungseinheit „SPM 100“ ist mit zwei Drehknöpfen „Gain“ und „time constant“ für die Steuerung des Regelkreises ausgestattet. Die Einstellung des

Proportionalfaktors (durch „Gain“, deutsch: Verstärkung) und des Integralfaktors (mit „Time constant“, deutsch: Zeitkonstante) des PI-Reglers erfolgt manuell. Die Ermittlung der passenden Parameter erfolgte in den meisten Fällen durch Beobachtung des Tunnelstroms. Im Tunnelstrombild, das gleichzeitig mit dem Topographiebild aufgenommen wird, muss man im Idealfall nur unkorreliertes Rauschen beobachten. Periodische Signale im Strombild, die bei kleinerem Integral- und höherem Proportionalfaktor auftreten und nicht auf der Oberflächen-topographie beruhen, sprechen für eine Selbstverstärkung des Regelkreises. Diese Selbstverstärkung kann man unterdrücken, indem man die Zeitkonstante erhöht und den Proportionalfaktor reduziert.

Wenn die Zeitkonstante sehr groß ist und der Proportionalfaktor gleich Null ist, dann arbeitet man in der Mode der konstanten Höhe [28]. Dabei liegt die gewonnene Information in der Form eines Tunnelstrombildes der Oberfläche bei konstantem Abstand Spitze-Probe vor. Diese Methode erlaubt eine Abbildung der Oberfläche bei höherer Scangeschwindigkeit, bei der die Abbildungsqualität nur durch die niedrigste Eigenresonanzfrequenz des Scanners und durch die endliche Reaktionszeit des Tunnelstromverstärkers begrenzt wird. Effekte wie Piezohysterese und thermische Drift sowie vibrationsbedingte Störungen haben eine deutlich geringere Auswirkung auf die Abbildungsqualität [28]. Allerdings ist diese Arbeitsweise nur bei einer atomar flachen Oberfläche möglich, und bei einer rauen Oberfläche führt sie zu einem Spitzencrash.

In dieser Arbeit wurde in der Mode des konstanten Tunnelstroms gearbeitet. Abhängig von den Einstellungen des Regelkreises und von der Scangeschwindigkeit war nicht immer eine 100%-ige Arbeit bei konstantem Strom möglich. Insbesondere an atomaren Stufen und bei größeren Objekten auf der Substratoberfläche wurden die Abweichungen des gemessenen Tunnelstroms vom vorgegebenen Tunnelstrom bemerkbar.

3.1.3 Scanner

Die mechanische Einheit, die die elektrischen Scansignale aus der Steuerungseinheit in mechanische Bewegungen umwandelt, ist der Scanner. Die Eigenschaften dieser Einheit beeinflussen grundlegend das Verhalten des Rastertunnelmikroskops und die Qualität der Messergebnisse. Der Scanner und die zugehörigen Piezoaktuatoren für die Grobannäherung sind die Bestandteile des Scannerkopfs, der vom „beetle“-Typ ist [43-48], bzw. auf dem Besocke-Typ [49] beruht.

Der Scannerkopf kann mithilfe eines Manipulators einige Zentimeter über den Probenhalter gehoben werden, oder zurück auf ihn gestellt werden. Während der Scannerkopf gehoben ist, kann man einen Probenwechsel oder eine Probenpräparation vornehmen.

In der Abbildung 3.3 ist die Konstruktion des Scannerkopfes schematisch dargestellt. Der Scannerkopf besteht aus vier Piezoaktuatoren vom Rohrscannertyp [29]. Die äußeren drei Piezoröhrchen dienen dem Trägheitsantrieb des Scannerkopfes [49]. Der Scanner hat in der Regel unterschiedliche Piezokoeffizienten für die X-, Y- und Z- Richtungen [50]. Die Werte dieser Koeffizienten sind in Tabelle C.2 (im Anhang) gegeben. Sie können sich mit der Zeit ändern, deswegen ist öfter eine Kalibrierung erforderlich, wie sie im Abschnitt 3.3 beschrieben ist.

Die Tunnelspitze ist im Inneren des Scanners mechanisch befestigt. Ein sehr dünner mit Kapton¹ isolierter Draht verbindet die Spitze im Scanner mit einer elektrischen Durchführung der UHV-Kammer, an welcher atmosphärenseitig der Tunnelstromverstärker angeschlossen wird.

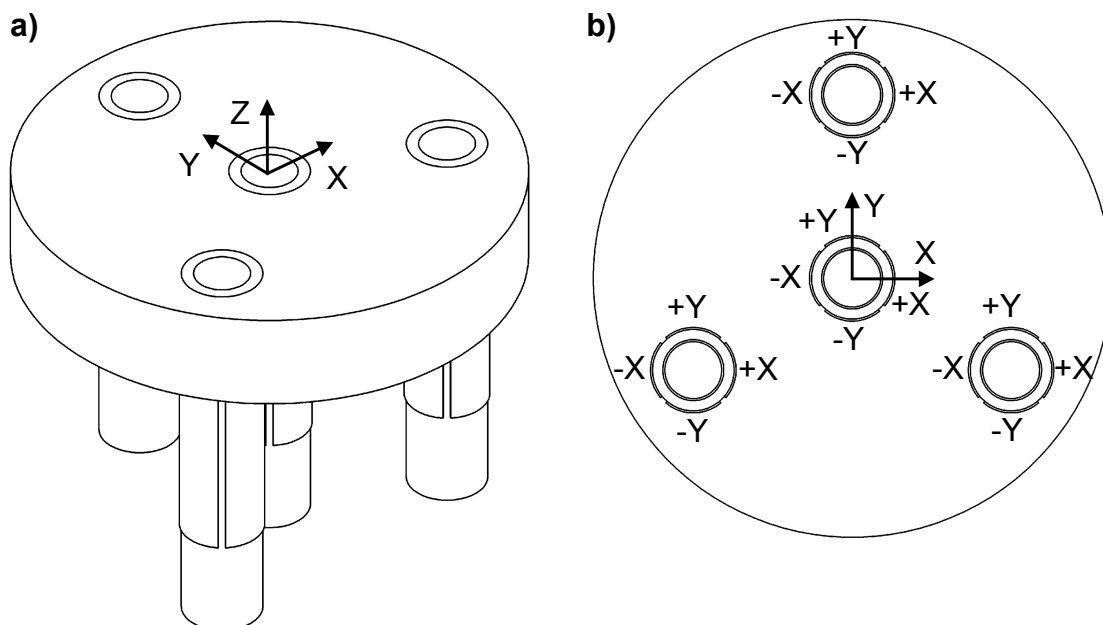


Abbildung 3.3: a) Schematische Darstellung des Scannerkopfes des STMs. Das physikalische Koordinatensystem des Scanners (mittleres Piezoröhrchen) ist eingezeichnet. b) Ansicht von oben, in der die Markierung der Segmente der Piezoaktuatoren nach Ref. [42] gezeigt ist.

3.1.4 Koordinatensysteme und Scannen

Bei der Aufnahme der STM-Bilder kann man zwischen einem physikalischen Koordinatensystem, das mit dem Scanner verknüpft ist, und einem durch die Software bedingten Koordinatensystem, das für die Darstellung der STM-Bilder benutzt wird, unterscheiden. Für die Auswertung der STM-Bilder ist die Kenntnis dieser Koordinatensysteme wichtig.

¹ Kapton ist eine registrierte Handelsmarke des DuPont-Konzerns.

Das physikalische Koordinatensystem (X, Y, Z) des verwendeten Scannerkopfes ist durch seine Konstruktion bestimmt. Das mittlere Piezoröhrchen, auch Scanner genannt, ist für die Scanbewegungen in den drei Raumrichtungen bestimmt. Dabei ist die Z-Richtung des Scanners entlang seiner Achse definiert, und die X- und Y-Richtung sind senkrecht dazu. Somit ist das Koordinatensystem des Scanners orthogonal.

Das Scannen wird technisch sehr ähnlich der Beschreibung von Besocke realisiert [49]. Die U_X - und U_Y -Scansignale werden vektoriell summiert. Somit summieren sich die Auslenkungen in X- und Y-Richtung auch vektoriell. Damit kann jeder Punkt auf der Oberfläche der Probe, der im Umfang dieser Vektorsumme ist, abgebildet werden. Der zweidimensionale Spannungsbereich, begrenzt durch die maximalen positiven und negativen U_X - und U_Y -Scanspannungen, wird in der Software SPM32 durch ein rotes Rechteck repräsentiert. Dieser Spannungsbereich kann nur durch die Einstellungen der Hardware (Steuerungseinheit SPM 100) kontrolliert werden. Mit den Drehknöpfen „X Offset“ und „Y Offset“ wird die laterale Position dieses Bereichs bestimmt. Seine Größe wird mit dem Drehknopf „Range“ zusammen mit dem Umschalter der Auflösung „x1/x.1/x.01“ bestimmt. Die Software SPM32 zeigt die Größe und die Position dieses Bereichs im „scan area window“ [42].

Wenn der Umschalter über dem Drehknopf „Y Scan Range“ in Position „Ganged“ (d.h. „verbunden“) steht, dann wird die Größe des Spannungsbereichs mit dem Drehknopf „X & Y Scan Range“ gleichermaßen in X- und in Y-Richtung verändert. In der Position „Separate“ lässt sich die Größe in der X-Richtung mit dem Drehknopf „X & Y Scan Range“ und in der Y-Richtung mit „Y Scan Range“ separat einstellen. Diese Möglichkeit wird in der Regel nicht benutzt, da daraus eine Verzerrung des Bildes resultiert [42].

Innerhalb des roten Rechtecks wird ein zweiter Scanbereich (Scanfenster) in der Software definiert, der die beim aktuellen Scan verwendeten Scanspannungen repräsentiert. Dieser Scanbereich kann mithilfe der Tastatur vergrößert, verkleinert und gedreht werden. Sein Koordinatensystem (xyz) ist die Grundlage für die Darstellung der STM-Bilder. Die z-Achse ist parallel der Z-Achse des Scanners.

Der Zusammenhang zwischen den Koordinaten eines Punktes P im xyz -Koordinatensystem und in dem physikalischen XYZ -Koordinatensystem des Scanners ist in der Abbildung 3.4 veranschaulicht. Da in dieser Arbeit das Scannen beim gedrehten Scanbereich oft bei der Datengewinnung benutzt wurde, ist eine Darstellung des Zusammenhangs zwischen den beiden Koordinatensystemen im Fall solch einer Verdrehung wichtig für das Verständnis der Bearbeitung der so gewonnenen STM-Bilder. In Abbildung 3.4 wird z. B. der θ -Winkel eingeführt, der die Verdrehung des xyz -Koordinatensystems relativ zum physikalischen XYZ -Koordinatensystem des Scanners um die z-Achse beschreibt. Bei den STM-Messungen im nicht gedrehten Scanbereich ist der θ -Winkel gleich Null.

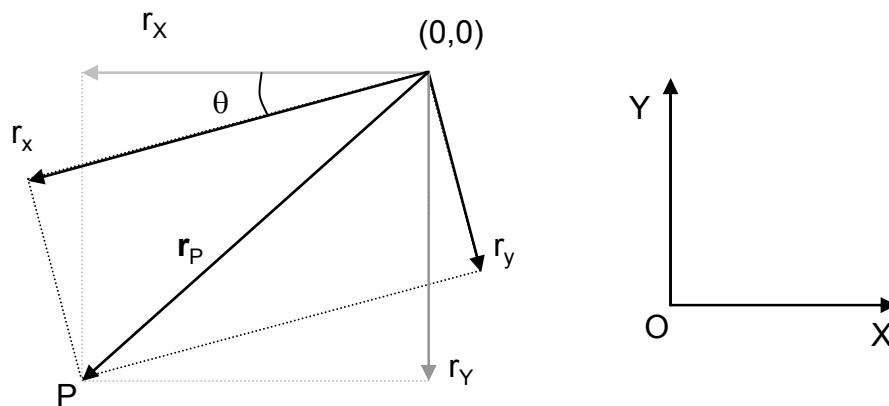


Abbildung 3.4: Zusammenhang zwischen dem physikalischen XYZ-Koordinatensystem des Scanners und dem xyz-Koordinatensystem des Scanbereichs, definiert in der Software. Der Winkel θ beschreibt eine mögliche Verdrehung des xyz-Koordinatensystems relativ zum XYZ-Koordinatensystem um die z-Achse. Der Punkt P wird in dem physikalischen XYZ-Koordinatensystem durch die Koordinaten (r_x, r_y, r_z) und im xyz-Koordinatensystem durch die Koordinaten (r_x, r_y, r_z) charakterisiert. Da die z- und Z-Achsen parallel sind, sind sie in dieser Abbildung nicht dargestellt.

In der Software SPM32 sind auch Optionen vorgesehen, welche einen Winkel zwischen der x- und der y-Achse größer oder kleiner 90° und somit ein nicht orthogonales xyz-Koordinatensystem erlauben. In dieser Arbeit wurde ein orthogonales xyz-Koordinatensystem in der Software SPM32 benutzt.

3.1.5 Befestigung und He-Kühlung der Probe

Die Probe ist in einem Probenhalter befestigt, der in den STM-Probenhalter mittels einer Manipulationsgabel manuell eingesetzt oder von ihm entfernt werden kann. Die Konstruktion des Probenhalters beruht auf einer Konstruktion von der Firma Physical Electronics (PHI) [39]. Das Kernstück des Probenhalters ist ein s.g. Laufring (oft auch Rampe genannt), dessen schräge Flächen der Grobannäherung der Spitze auf die Probe dienen [43]. Dieser Laufring besteht aus Molybdän [39]. Seine Laufflächen müssen bei der Grobannäherung vor der Erosion durch den Kontakt mit den harten Saphirkugeln geschützt werden. Deswegen sind sie mit TiN (Titan Nitrid) beschichtet. Im Laufe der Messungen wurden oft Probleme bei der Grobannäherung festgestellt, die überwiegend mit Defekten dieser Oberflächen zu erklären waren. Zur Lösung dieser Probleme wurde in Zusammenarbeit mit der mechanischen Werkstatt des Instituts eine ver-

besserte Konstruktion der Laufringe entwickelt¹. Die Annäherung des Scannerkopfes zur Probe sowie seine Entfernung von der Probe funktionierten einwandfrei mit diesen Laufringen. Sie wurden allerdings aus Edelstahl hergestellt. Die Laufflächen wurden entsprechend poliert und dann wurden sie bei der Firma PlasmoTec GmbH mit TiAlN (Titan-Aluminium-Nitrid) beschichtet. Im Anschluss wurden sie wieder poliert. Die Grobannäherung mit diesen Laufringen funktionierte problemlos. Die Nachteile dieser Laufringe resultieren aus dem gewählten Werkstoff (Edelstahl). Die Wärmeleitfähigkeit vom Edelstahl (14 W/mK bei 273 K) ist viel kleiner als die Wärmeleitfähigkeit vom Molybdän (135 W/mK bei 273 K) [51]. Das hat zur Folge, dass die Temperierung der Probe und des Scannerkopfes deutlich langsamer abläuft und es wird eine höhere thermische Drift beobachtet. Ein anderer Nachteil des Edelstahls als Werkstoff für die Laufringe ist die deutlich schlechtere Anwendbarkeit dieser Legierung im UHV bei hohen Temperaturen und bei Elektronenbeschuss wegen der Freisetzung von Gasen [52-54]. Dieses Verhalten bei höheren Temperaturen wirkt sich negativ auf die Qualität der Probenoberfläche bei der Probenpräparation aus.

In der ursprünglichen Version des Rastertunnelmikroskops, mit welcher ein Teil der experimentellen Daten gewonnen wurde, war keine Probenkühlung vorhanden. Nach dem Einbau eines He-Durchflusskryostats wurden die Tieftemperaturmessungen gemacht, die in dieser Arbeit gezeigt sind. Eine schematische Darstellung der He-Kühlung ist in Abbildung 3.5 gezeigt. Die Helium-Kühlung funktioniert wie folgt (Bezeichnungen entsprechend der Abb. 3.5): Durch die Zuleitung (17) fließt flüssiges Helium (20) und kühlt das Kühlkörper (13) des He-Kryostats ab. Das verdampfte Helium verlässt den He-Kryostat durch den Ausgang (12) für gasförmiges Helium und wird durch die Leitungen (11) und (21) für gasförmiges Helium der Rückgewinnungsstation zugeführt. Die Probe (1), der Laufring (2), der Träger des Laufrings (3) und der STM-Probenstisch (7) sind thermisch mit dem Kühlkörper (13) des He-Kryostats durch dünne Kupferfolien verbunden und werden dabei abgekühlt. Damit die Kälteverluste minimal sind, ist der STM-Probenstisch (7) an dem Träger des STM-Probenstisches (9) durch ein dünnwandiges Edelstahlrohr (8) befestigt. Dieses Rohr ist durchbohrt, so dass der Querschnitt, der für die Wärmeleitung durch diesen Bauteil (8) zur Verfügung steht, minimal ist. Außerdem besitzt der Edelstahl eine relativ niedrige Wärmeleitfähigkeit (s. o. in diesem Abschnitt). Dadurch ist die Temperatur des Trägers des Probenstisches (9) und der Viton-Elemente (10) während der Kühlung der Probe nahezu gleich der Raumtemperatur. Die Piezoelemente (4) für die Grobbewegung des Scannerkopfes werden nur schwach abgekühlt (vermutlich um 20-30 K), da sie den Laufring (2) durch Saphir-Kugeln (5) kontaktieren. Dabei ist die Kontaktfläche zwischen den Saphir-Kugeln und dem Laufring sehr gering.

¹ Die Laufringe wurden nach eigener Technologie vom Herrn P. Königshoven (Adresse: Mechanische Werkstatt, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 12, 53115 Bonn) hergestellt.

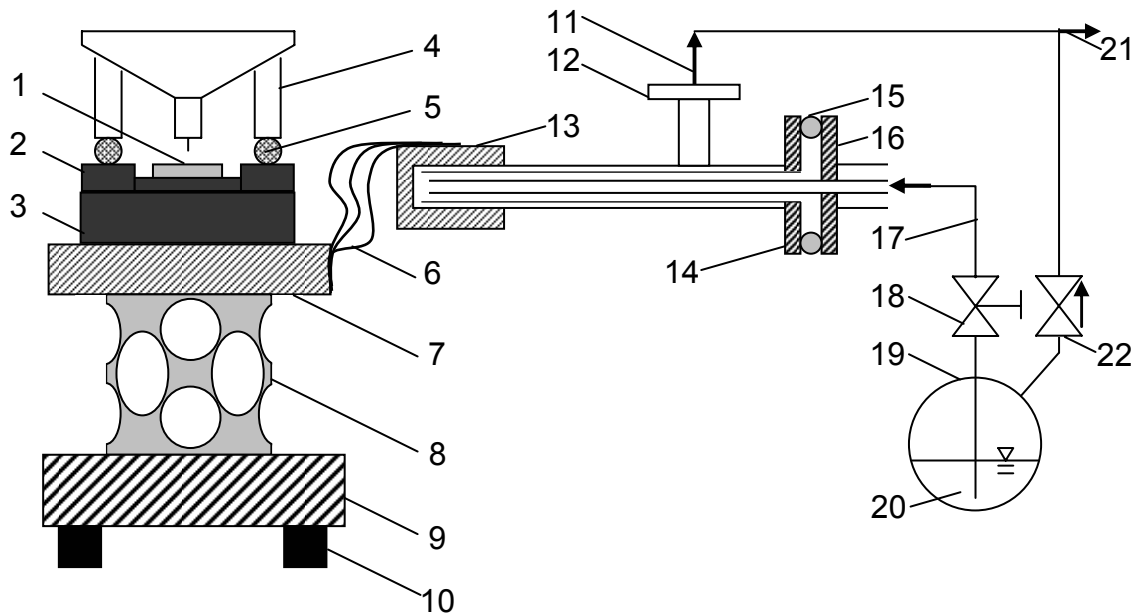


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung (nicht maßstabgetreu) der He-Kühlung der Probe im STM. Bezeichnungen: 1: Probe; 2: Lauftring; 3: Träger des Lauftrings; 4: Piezoelement für die Grobbewegung des Scannerkopfes; 5: Saphir-Kugel; 6: dünne Kupferfolie als Wärmeleiter zwischen (7) und (11); 7: STM-Probenstück; 8: dünnwandiges Edelstahlrohr mit Bohrungen; 9: Träger des Probenstückes; 10: Viton-Elemente zur Schwingungsdämpfung; 11: Leitung für gasförmiges Helium; 12: Ausgang für gasförmiges Helium; 13: Kühlkörper des He-Kryostats; 14: Flansch an dem He-Kryostat; 15: Gummidichtung; 16: Flansch an der Zuleitung für flüssiges Helium; 17: Transferlinie für flüssiges Helium; 18: Ventil an der Transferlinie für flüssiges Helium; 19: Tank (Volumen ca. 60 Liter) für flüssiges Helium; 20: flüssiges Helium; 21: Linie für gasförmiges Helium zur Rückgewinnungsstation; 22: Rücksperrentil.

Die niedrigsten erreichbaren Temperaturen durch die He-Kühlung waren auf den Bereich von 30-40 K, beim Scannen waren sie jedoch auf den Bereich von $T \geq 80$ K zur Vermeidung von mechanischen Schwingungen beschränkt. Der He-Verbrauch bei 70-80 K Probenstemperatur war ca. 0.5 Liter flüssiges Helium pro Stunde. Bei höheren He-Durchflussraten wurden Schwingungen im STM bemerkbar, die vermutlich durch das Fließen des Heliums durch den Kryostat zustande kamen. Die Einstellung der He-Durchflussrate erfolgte durch manuelles Einstellen des Ventils (18) der Transferlinie für flüssiges Helium. Die gewünschte Temperatur der Probe wurde durch die Einstellung einer passenden He-Durchflussrate erreicht. Optional gab es eine Möglichkeit für Gegenheizung der Probe mit einem heißen Wolfram-Filament (in Abb. 3.5 nicht gezeigt). Diese Möglichkeit wurde nicht benutzt, da eine starke Ankopplung von elektrischem Rauschen im Tunnelstrom beim Heizen beobachtet wurde. Eine nahezu konstante Temperatur der Probe wurde typischerweise ca. 1-1.5 Stunden nach dem Start der Kühlung erreicht.

3.1.6 Tunnelspitze

Ein sehr wichtiger Teil des STMs ist die Tunnelspitze. Von ihrer Struktur hängt nicht nur die Auflösung sondern auch der Tunnelkontrast ab. Die verwendeten Spitzen waren aus einer Pt/Ir Legierung (90 % Pt, 10 % Ir, Drahtdurchmesser 0.25 mm, Advent Research Materials Ltd.). Die in dieser Arbeit verwendeten Spitzen wurden auf zwei verschiedenen Weisen präpariert - durch mechanisches Schneiden und durch elektrochemisches Ätzen.

Ein Wechsel der Tunnelspitze im UHV ist möglich. Dazu verwendet man den Manipulator für den Scannerkopf in Kombination mit einem speziellen Spitzentransferhalter [39]. Die Länge der Tunnelspitzendraht ist so gewählt, dass bei der Positionierung des Scannerkopfes auf der Rampe des Probenhalters die Spitze nicht mit der Probe in mechanischen Kontakt kommt. Andererseits darf die Spitze auch nicht zu kurz sein, damit sie bei der Grobannäherung innerhalb der gegebenen Laufbahn des Scannerkopfes auf der Rampe den Tunnelbereich erreichen kann.

Die Parameter des Ätzvorgangs sind im Anhang F gegeben. Möglicherweise waren die Spitzen nach ihrer Präparation mit elektrisch isolierenden Schichten bedeckt, deswegen wurden sie zusätzlich in der Präparationskammer mit Ar^+ Ionen frontal gesputtert.

Die mechanisch geschnittenen Spitzen wurden nach dem Einschleusen und Ausheizen direkt verwendet. Bei allen benutzten Spitzen sind im Laufe der Messungen mehrere Spitzencrashes passiert, die die Eigenschaften der Spitzen unterschiedlich stark verändert haben. Eine gewisse Verbesserung der Arbeit mit einer Spitze wurde oft durch frontales Sputtern mit Ar^+ Ionen erreicht. Zwecks einer Verbesserung der Spitzen wurden Spitzencrashes auch absichtlich gemacht. In manchen Fällen wurde danach mit einer solchen Spitze gute Auflösung erreicht. Allerdings gab es auch unvorteilhafte Veränderungen der Tunnelspitzen beim Crash, die bei mechanisch geschnittenen Spitzen deutlich häufiger auftraten, als bei elektrochemisch geätzten Spitzen.

3.1.7 Schwingungsdämpfung

Die Schwingungsdämpfung ist sehr wichtig für die effektiv erreichbare Auflösung des Rastertunnelmikroskops. Wenn Vibrationen im Tunnelbereich ankoppeln, kann das vibrationsbedingte Signal die eigentliche topographische Information überlagern.

Die Schwingungen können verschiedene Quellen haben: Gebäudeschwingungen, periodische Schwingungen durch die Arbeit von Pumpen und anderen Maschinen mit drehbaren Teilen, Luftschall in der Umgebung der STM-Kammer und Vibrationen des He-Kryostaten.

Zur Dämpfung der Schwingungen, die die Anlage durch den Boden erreichen, war die gesamte STM-Anlage auf Luftbeine vom Typ StabilizerTM I-2000 der Firma Newport (USA) gestellt. Die Dämpfung mit den Luftbeinen ist sehr effektiv im Bereich zwischen 5 und 30 Hz. Es wurde festgestellt, dass im Labor die leistungsstärksten Bodenvibrationen im Bereich zwischen 48 und 51 Hz liegen. Diese Vibrationen wurden mit der Arbeit einer Vielzahl von Vorvakuum-pumpen im Gebäude erklärt. Durch die relativ schwache Dämpfung dieser Schwingungen wurden sie teilweise auf die STM-Kammer übertragen. In der Konstruktion des STMs ist auch eine zweite Schwingungsdämpfung vorhanden. Der STM-Probentisch ist mechanisch durch Viton¹-Elemente mit dem STM-Basisflansch (CF150) verbunden. Durch die Viton-Elemente wird eine Dämpfung der mechanischen Vibrationen aus der Umgebung angestrebt.

3.1.8 Bildbearbeitung

Die Bildbearbeitung umfasst Operationen an den STM-Bildern, wie z.B. Hintergrundsubtraktion, Fourier-Filterung und Entzerrung. Das sind etablierte Prozeduren zur Bildbearbeitung von STM-Bildern, die in der Software XPMPProTM [55] (Version 1.1.0.9) der Firma RHK vorhanden sind und in dieser Arbeit zur Bearbeitung der STM-Bilder benutzt wurden.

Störungen in den STM-Bildern, die als periodisches Signal erkennbar sind und keine Korrelation mit der Topographie der Oberfläche aufweisen, lassen sich durch eine Fourier-Filterung teilweise beseitigen. Die entsprechende Prozedur in der Software heißt „Filter Image“. Diese Störungen können auf Vibrationen der Tunnelspitze relativ zur Oberfläche sowie auf Ankopplung von elektrischen Signalen im Tunnelbereich beruhen und werden ausführlicher im Abschnitt 3.2.2 betrachtet.

Eine Entzerrung der STM-Bilder ist hilfreich, wenn näherungsweise lineare Drift und Piezokriechen kompensiert werden müssen. In der Software werden die STM-Bilder im Modus „Angle/Lattice“ durch die Angabe der Länge zweier Vektoren auf der Oberfläche und des Winkels zwischen ihnen entzerrt. Daraus resultiert eine Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode, nämlich dass eine Kenntnis der Oberflächengeometrie erforderlich ist. Diese Methode ist allerdings für die Kompensation von zeitlich nicht linearer Drift und Piezokriechen nicht geeignet.

3.2 Messfehler und Genauigkeit

¹ Viton ist eine registrierte Handelsmarke des DuPont-Konzerns.

Das STM liefert topografische und elektronische Informationen über das System Tunnelspitze-Oberfläche. Dabei sind die gemessenen Werte mit Fehlern behaftet. Man kann die folgenden Typen von Fehlern unterscheiden:

- Typ A: (intrinsische Messfehler) durch die Konstruktion des Scanners und durch die Eigenschaften der eingesetzten Piezokeramik bedingte Fehler: Übersprechen zwischen den X- und Y-Richtungen oder Nichtorthogonalität [56] der Piezoaktuatoren, topographische Verzerrungen durch Kriechen und Hysterese der Piezokeramik, sowie durch thermische Drift. Die Verwendung von Tunnelspitzen mit unterschiedlichen effektiven Längen im eingebauten Zustand im Scanner (s. Anhang B) erhöht die Abweichungen der gemessenen lateralen Abstände von den wahren Abständen.
- Typ B: (Messfehler durch externe Faktoren) durch Ankopplung von mechanischen Vibrationen im Tunnelbereich verursachte Ungenauigkeit der Position der Tunnelspitze; durch Wechselstromkomponenten im Tunnelstrom, die durch elektrische Wechselfelder in der Umgebung der Tunnelspitze induziert werden.
- Typ C: durch die endliche Reaktionszeit des Regelkreises bedingte topographische Fehler; durch Doppel- bzw. Mehrfachspitzeneffekte [57-59] oder durch Kontamination der Tunnelspitze entstandene Artefakte in den STM-Bildern, ausgenommen reproduzierbarer Tunnelkontrastwechsel bei Änderungen der Struktur der Tunnelspitze.
- Typ D: durch Änderungen der Umgebungstemperatur bedingte Drift des Nullpunktes des Tunnelstromverstärkers; durch die Steuerungseinheit bedingten Drift und Ungenauigkeit (z.B. durch Digitalisierung) der Spannungen U_x , U_y und U_z für die Piezoaktuatoren.

Die Messwerte aus einer STM-Messung haben eine Genauigkeit, die durch die beschriebenen Fehler begrenzt wird. Richtlinien für die Behebung von Messfehlern vom Typ A und C werden z.B. in Ref. [60] beschrieben. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Maßnahmen zur Reduktion oder Beseitigung der Messfehler vom Typ A und B dargelegt. Diese Messfehler betreffen am stärksten die Genauigkeit der Messdaten in dieser Arbeit. Die Messfehler vom Typ D waren vernachlässigbar klein, und sie spielen keine wichtige Rolle für die Genauigkeit der Messdaten. Die Messfehler vom Typ C werden nicht in diesem Abschnitt betrachtet, sondern bei der Beschreibung und Diskussion der entsprechenden STM-Messungen, wo sie nachgewiesen wurden und ihre Auswirkung nicht vernachlässigbar war.

3.2.1 Intrinsische Messfehler (Typ A)

Das Kriechen der Piezoelemente ist eine Eigenschaft der verwendeten Piezokeramik [29,61-63]. Das Piezokriechen ist eine Funktion der Zeit und der

Größe der angelegten Spannung [61]. Die Geschwindigkeit, mit der das Piezokriechen nach einem plötzlichen Positionswechsel abklingt, kann mit dem Kriechfaktor (siehe Abschn. B) charakterisiert werden. Das Piezokriechen wird immer dann besonders bemerkbar, wenn es verhältnismäßig große Änderungen der Position der Tunnelspitze auf der Oberfläche gibt.

Eine Möglichkeit Verzerrungen durch Piezokriechen beim Scannen zu reduzieren besteht darin, immer zwei topographische Bilder bei jeder Aufnahme zu produzieren, wobei sich die Spitze im ersten Bild in der positiven schnellen Scanrichtung bewegt und im zweiten Bild in der negativen. Bei jedem Gang der Spitze wird eine Scanlinie gemessen und dem entsprechenden STM-Bild hinzugefügt. Bei dieser Arbeitsweise fehlen abrupte Änderungen der Position der Spitze auf der Oberfläche und das Kriechen ist verhältnismäßig klein. In dieser Arbeit sind alle STM-Bilder auf diese Weise aufgenommen. Allerdings werden solche STM-Aufnahmen wegen der Richtungsumkehr beim Scannen durch die Hysterese der Piezokeramik etwas verzerrt, und die beiden Bilder sind relativ zueinander verschoben. Der Effekt der Hysterese kann reduziert werden, wenn kleinere Bereiche gescannt werden [64]. Das war der Fall bei den Kalibrierungsmessungen an atomar aufgelösten Metalloberflächen.

In dieser Arbeit wurden oft laterale Abstände in größeren STM-Aufnahmen bestimmt. Es handelt sich dabei um Strukturen aus organischen Molekülen auf Metallsubstraten. Solche STM-Bilder sollten groß genug sein, damit eine ausreichende Anzahl der periodischen Strukturen mit großen Einheitszellen statistisch ausgewertet werden kann. In diesem Fall können Verzerrungseffekte durch die Hysterese nicht ausgeschlossen werden.

Das Piezokriechen und die thermische Drift können nur für die schnelle Scanrichtung vernachlässigt werden, in welcher die Aufnahme einer Scanlinie viel schneller als diese Effekte abläuft. Das Piezokriechen und die thermische Drift können nicht für die langsame Scanrichtung vernachlässigt werden. Somit kann man aus den STM-Bildern laterale topographische Informationen in der schnellen Scanrichtung gewinnen [40].

Eine weitere Fehlerquelle, die mit der Konstruktion des Scanners verbunden ist, ist eine mögliche Nichtorthogonalität [56] des Scanners, d.h. der Winkel zwischen der X- und Y-Richtung ist nicht gleich 90° . Die Nichtorthogonalität des Scanners kann im Allgemeinen negative Auswirkung auf die Genauigkeit der gemessenen lateralen Abstände sowie auf die Genauigkeit der Winkelmessungen im STM haben.

Die quantitative Bestimmung der Fehler vom Typ A erfolgt in dieser Arbeit durch statistische Auswertung der in der schnellen Scanrichtung gemessenen Daten. Eine Kalibrierung durch Messungen an Substraten mit bekannten Geometrien wurde benutzt, um die Messfehler vom Typ A zu minimieren. Details zur Kalibrierung des Rastertunnelmikroskops sind im Abschnitt 3.3.1 gegeben.

3.2.2 Messfehler durch externe Faktoren (Typ B)

Diese Messfehler können abhängig von ihrer Intensität die eigentliche topographische Höheninformation unterdrücken. Außerdem können sie topographische Information vortäuschen.

Durch die Ankopplung von mechanischen Vibrationen oder periodischen elektrischen Signalen im Tunnelbereich entstehen im Tunnelbild charakteristische Muster. Ihre Unterscheidung von den topographischen Informationen geschieht durch einen visuellen Vergleich der beiden Bilder der STM-Aufnahme, die in der Hin- und in der Rückrichtung aufgenommen sind. Die topographischen Signale verlaufen in beiden Bildern sehr ähnlich, während die Störungen spiegelsymmetrisch zueinander aussehen.

Die Störungen lassen sich quantitativ bestimmen, indem der Tunnelstrom bei ausgeschaltetem Regelkreis als Funktion der Zeit aufgenommen wird. Durch eine schnelle Fourier-Transformation wird das Spektrum des Tunnelstroms erhalten, in dem jede Störung an der Position ihrer Frequenz repräsentiert ist. Die Aufnahme von solchen Spektren ist in der Software SPM32 so realisiert, dass nicht nur Spektren vom Tunnelstrom, sondern auch von den topographischen und von den anderen Signalen gemessen werden können [40]. Die Kenntnis der Frequenzen der Störungen erlaubt eine gezielte Suche nach deren Quellen und nach Lösungen für ihre Entfernung oder Reduktion.

3.3 Kalibrierung und Korrekturen

In diesem Abschnitt wird die Genauigkeit der STM-Daten betrachtet. Im Prinzip sollte es möglich sein, wenn eine Struktur aus organischen Molekülen auf der Oberfläche abgebildet wird, an einer anderen freien Stelle der Oberfläche im gleichen Bild durch Umschalten auf anderen Scanparameter die Substratoberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden. Daraus kann die Größe der Einheitszelle der untersuchten Struktur sowie ihre relative Orientierung zum Substrat bestimmt werden. Diese Methode ist oft für organische Moleküle angewendet worden, die relativ klein sind und auf der Oberfläche bei verhältnismäßig hohen Tunnelströmen abgebildet werden können, z.B. im nA-Bereich. In manchen Fällen stößt diese Methode auf Schwierigkeiten. Das ist z.B. der Fall, wenn die Monolage der organischen Moleküle zerstört werden muss, damit die freie Substratoberfläche abgebildet wird, oder wenn die Tunnelspitze die erforderliche atomare Auflösung des Substrats bei hohen Tunnelströmen nicht erlaubt. In diesem Fall benutzt man andere Messungen an Substraten mit bekannter Geometrie. Durch Vergleich zwischen STM-Bildern mit bekannter und unbekannter Oberflächengeometrie kann man Schlussfolgerungen für die un-

bekannte Geometrie ziehen. Diese Methode ist mit der Ermittlung von Korrekturfaktoren verbunden und wird im Folgenden betrachtet.

Das Verhalten des Rastertunnelmikroskops hinsichtlich der Piezobewegungen wird im Allgemeinen durch die Parameter der Piezoaktuatoren bestimmt [40]. Die effektiv benutzten Werte der Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$, $k_{Y\text{eff}}$ und $k_{Z\text{eff}}$ der Piezoaktuatoren, die bei der Steuerung der Scanbewegung des Rastertunnelmikroskops verwendet werden, werden theoretisch im Anhang B betrachtet. Ihre Bezeichnungen, die im Programm SPM32 benutzt werden, sowie die zugehörigen Werte bei den verschiedenen Experimenten sind in der Tabelle C.2 (Seite 192) aufgelistet. Die effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ und $k_{Y\text{eff}}$ betreffen die lateralen Scanbewegungen, d.h. die Bewegungen in der XY-Ebene des physikalischen Koordinatensystems des Scanners. Diese Parameter sind von der Länge des eingesetzten Tunneldrahts abhängig, was mit der Konstruktion des Scanners verbunden ist (s. Abb. B.1, Seite 186). Das macht neue Kalibrierungsmessungen für jeden neuen Tunneldraht erforderlich. Die effektive Piezokonstante $k_{Z\text{eff}}$ betrifft die senkrecht zu der XY-Ebene verlaufende Z-Achse, wie in Abbildung 3.4 gezeigt ist. Die Z-Achse ist mit der topographischen Höhe (im Folgenden auch z-Höhe genannt) in den STM-Bildern verbunden.

Die Bestimmung dieser Parameter wurde mithilfe von STM-Bildern an geeigneten Substraten durchgeführt. Die Oberflächen solcher Substrate müssen bekannte Gitterkonstanten haben. Solche Substrate sind z.B. Ag(111), Cu(111) und Au(111). Zur lateralen Kalibrierung wurde in dieser Arbeit für die Experimente 1-5 die Au(111)-Oberfläche benutzt. Bei dieser Oberfläche muss jedoch ihre $22x\sqrt{3}$ -Rekonstruktion berücksichtigt werden, was in der Auswertung zusätzliche Unsicherheit bringt. Für die Experimenten 6-9 wurden die zwei kommensurablen Strukturen in der Submonolagenbedeckung von NTCDA auf Ag(111) benutzt, da sie gut definierte Einheitszellen mit ausreichend präzise bestimmten EZ-Parameter besitzen [65]. Zur Kalibrierung der z-Höhe in den STM-Bildern wurden Messungen der Stufenhöhen auf den Au(111)-, Cu(111)- und Ag(111)-Oberflächen benutzt.

3.3.1 Laterale Kalibrierung

Die für die Kalibrierung benutzten relevanten Gleichungen werden im Anhang B ausführlich betrachtet. Hier wird die praktische Verwendung dieser Gleichungen beschrieben.

Sind der Wert d_{31} der Piezokeramik und die Geometrie des Scanners bekannt, so lassen sich genäherte Werte für die Piezokonstanten k_X und k_Y nach Gl. (B-5) und Gl. (B-6) (im Anhang B) ausrechnen. Diese Werte unterliegen weiteren Korrekturen, z.B. durch Gl. (B-18). In der Regel ist die Geometrie des Scanners allerdings nicht gut bekannt oder es liegt eine nicht vernachlässigbare

Nichtlinearität vor. In solchen Fällen bestimmt man die Piezokonstanten experimentell durch statistische Auswertung von STM-Daten bekannter Substrate.

Eine Prozedur der Kalibrierung erfolgt durch die folgenden Schritte:

- a) Die Korrekturfaktoren K_X , K_Y werden durch statistische Auswertung (s. Verfahren II, Anhang H.2) von STM-Daten geeigneter Substrate ermittelt. Wenn K_X und K_Y zusammen mit ihren Unsicherheiten im Bereich 1.00 ± 0.05 liegen, dann folgt Schritt c).
- b) Aus den Korrekturfaktoren K_X und K_Y und den vorhandenen effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ und $k_{Y\text{eff}}$ werden durch Gl. (C-18) und (C-19) die wirklichen Piezokonstanten k_{Xt} und k_{Yt} berechnet. Die Werte der effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ bzw. $k_{Y\text{eff}}$ werden im Programm „SPM32“ durch die Werte von k_{Xt} und k_{Yt} ersetzt und die Kalibrierung geht ab dem Schritt a) weiter.
- c) Ende der Kalibrierung für diese Tunnelspitze. Die Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} und ihre Unsicherheiten werden bei der Auswertung der STM-Daten benutzt, die mit derselben Tunnelspitze gewonnen sind.

Aus Gleichung (C-18) folgt, dass die Genauigkeit der wirklichen Piezokonstanten k_{Xt} und k_{Yt} im Idealfall und für einen bestimmten Tunneldraht nur von der Genauigkeit des entsprechenden Korrekturfaktors K_X und K_Y abhängig ist. Die effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ bzw. $k_{Y\text{eff}}$ haben keinen Einfluss auf diese Genauigkeit, weil sie in der Software bestimmte Werte besitzen (s. Tabelle C.2) und somit keine Standardabweichung besitzen. Wenn der Tunneldraht gewechselt wird, muss man die Prozedur der Kalibrierung wiederholen.

Die im Schritt c) der Kalibrierung erwähnte Auswertung der STM-Daten mithilfe der Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} hat die Bestimmung der Mittelwerte und der Unsicherheiten (Vertrauensbereiche oder Konfidenzbereiche) der in den STM-Bildern gemessenen Abstände zum Ziel, damit eine richtige Interpretation der experimentellen Daten möglich ist. Das wird wie folgt gemacht:

- Unter Berücksichtigung der Gl. (C-7) wird der in einem schnellen Scan in der X-Richtung gemessene Abstand ΔX_m korrigiert:

$$\Delta X_m^{\text{korrigiert}} = \Delta X_t = K_X \Delta X_m. \quad (3-4)$$

- Der Abstand ΔY_m , gemessen in einem schnellen Scan in der Y-Richtung, wird mithilfe der Gl. (C-9) korrigiert:

$$\Delta Y_m^{\text{korrigiert}} = \Delta Y_t = K_Y \Delta Y_m. \quad (3-5)$$

Die Gleichungen (3-4) und (3-5) kann man umgekehrt zur Ermittlung der Korrekturfaktoren K_X und K_Y verwenden. Dementsprechend muss man zur Ermittlung von K_X mindestens einen Abstand ΔX_m in einem schnellen Scan in der X-Richtung verwenden. Zur Ermittlung von K_Y wird mindestens ein Abstand ΔY_m in einem schnellen Scan in der Y-Richtung benötigt. Die Messungen müssen in

der schnellen Scanrichtung gemacht werden, damit die lateralen Abstände nicht oder nur unsignifikant durch Drift oder Piezokriechen beeinflusst sind, d.h. die entsprechenden Geraden, die mit den Abständen ΔX_t und ΔY_t charakterisiert sind, müssen in der schnellen Scanrichtung liegen. Die Reduktion der Effekte durch Drift und Piezokriechen wird im Abschnitt 3.2.1 näher betrachtet. Eine weitere Voraussetzung ist die Kenntnis der genauen Abstände ΔX_t und ΔY_t der Oberflächenatome und die Kenntnis der Geometrie der Oberfläche. Die Durchführung der Messungen und weitere Details bei der Auswertung sind im Verfahren II (s. Anhang H.2) beschrieben.

3.3.2 Vertikale Kalibrierung und Z-Korrektur

Die Piezokonstante k_z kann durch Gl. (B-7) theoretisch berechnet werden. Effektiv benutzt man im Programm SPM32 einen Wert $k_{z\text{eff}}$, der sich von k_z unterscheidet.

Der Zusammenhang zwischen dem vom Programm SPM32 ausgegebenen Wert der gemessenen topographischen Höhe ΔZ_m und dem tatsächlichen Wert ΔZ_t kann mithilfe eines Korrekturfaktors K_z ausgedrückt werden:

$$\Delta Z_t = K_z \Delta Z_m. \quad (3-6)$$

Dieser Korrekturfaktor wird durch Auswertung der Stufenhöhen von Substraten mit bekannter Geometrie bestimmt. Zur Berücksichtigung der störenden Einflüsse, die in Abschnitt 3.2 betrachtet wurden, ist eine statistische Auswertung an mehreren Stufen erforderlich. Wenn K_z mit ausreichender Präzision ($\pm 5\%$) bekannt ist, kann man die wirkliche Piezokonstante k_{zt} bestimmen:

$$k_{zt} = K_z k_{z\text{eff}}. \quad (3-7)$$

Diese wird dann im Programm SPM32 eingetragen oder wenn sie aus Gründen der Vergleichbarkeit mit früheren Messungen nicht eingetragen wird, werden alle z-Höhe-Daten durch den so bestimmten Korrekturfaktor K_z korrigiert.

3.3.3 Winkelmessungen und -fehler

Die direkten Winkelmessungen (s. Verfahren I, Anhang H) in den STM-Bildern sind wegen der intrinsischen Messfehlern (vom Typ A) nicht immer zuverlässig. Dabei spielen Effekte wie Piezokriechen und Drift eine wichtige Rolle.

Zur Bestimmung einer Winkeldifferenz $\Delta\theta$ zwischen zwei Vektoren auf dem Substrat kann man ein Verfahren zur indirekten Messung verwenden, das in Abbildung 3.6 veranschaulicht wird.

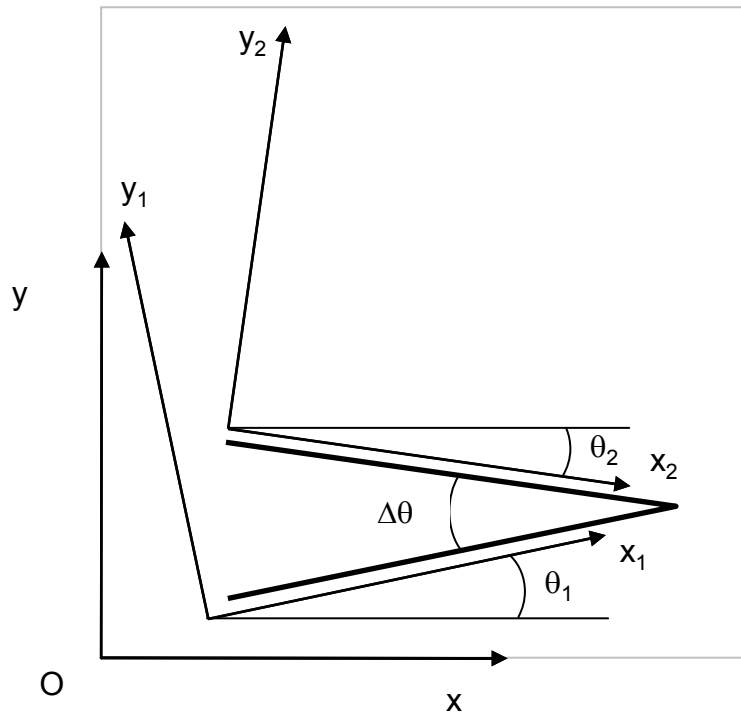


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung der Methode zur Winkelmessung durch Drehen des Scanbereichs.

Hier könnte es sich z.B. um den Winkel zwischen Atomreihen auf einem atomar aufgelösten Substrat handeln. Zuerst wird der Scanbereich um den positiven¹ Winkel θ_1 gedreht. Die Übereinstimmung der schnellen x_1 -Scanrichtung mit dem Schenkel des Winkels $\Delta\theta$ wird durch einige STM-Bilder im x_1y_1 -Koordinatensystem überprüft. Dann wird der Scanbereich relativ zum XY-Koordinatensystem um den negativen Winkel θ_2 gedreht, so dass das x_1y_1 -Koordinatensystem ins x_2y_2 -Koordinatensystem überführt wird. Dann werden einige STM-Bilder im x_2y_2 -Koordinatensystem in der schnellen x_2 -Scanrichtung aufgenommen, damit die Übereinstimmung dieser Scanrichtung mit dem anderen Schenkel des Winkels $\Delta\theta$ überprüft wird. Dann kann man den Winkel $\Delta\theta$ unter Berücksichtigung der Gl. (D-36) wie folgt berechnen:

$$\Delta\theta = (\theta_2 - \varphi_{x_2}) - (\theta_1 - \varphi_{x_1}). \quad (3-8)$$

Hier sind φ_{x_1} und φ_{x_2} die Winkelkorrekturen in einem gedrehten x-Scan. Diese Winkelkorrekturen können mithilfe der Gl. (D-33) berechnet werden.

Die Genauigkeit der Winkel θ_1 und θ_2 hängt von dem Maß der Übereinstimmung der schnellen Scanrichtung mit dem jeweiligen Schenkel des Winkels ab. Die Übereinstimmung der schnellen Scanrichtung mit linienförmigen Objekten im STM-Bild ist hinsichtlich des θ_1 - bzw. θ_2 -Drehwinkels im Rahmen von $\pm 0.2^\circ$ erreichbar. Der Maß der Übereinstimmung lässt sich oft durch visuelle Be-

¹ Das Vorzeichen des Drehwinkels θ ist hier als positiv definiert, wenn die Drehrichtung gegen den Uhrzeigersinn ist.

obachtung des Linienscan-Verlaufs abschätzen. Die durch die Software SPM32 bedingte Auflösung des Winkels beträgt 0.1° .

Für den Fall, dass der Winkel θ_1 bei einem Schnellscan in der x_1 -Richtung und der Winkel θ_2 bei einem Schnellscan in der y_2 -Richtung gemessen wird, ist eine modifizierte Form der Gl. (3-8) zu verwenden:

$$\Delta\theta = 90^\circ + (\theta_2 - \varphi_{y2}) - (\theta_1 - \varphi_{x2}). \quad (3-9)$$

Hier ist φ_{y2} die Winkelkorrektur in einem gedrehten y-Scan entsprechend der Gl. (D-35). Im Fall, dass die Werte der Korrekturfaktoren, die in den Gleichungen enthalten sind, nicht genau bekannt sind, kann man die Winkelkorrekturen nicht berechnen. Die Winkelkorrekturen heben sich jedoch näherungsweise in Gl. (3-8) auf, wenn sich θ_1 und θ_2 nur geringfügig unterscheiden, d.h. wenn $\Delta\theta$ ein kleiner Winkel ($\leq 1^\circ$) ist. Darin besteht eine interessante Möglichkeit zur relativ präzisen Messung von kleinen Winkeln mit dem STM. Das gilt nicht bei der Gl. (3-9), weil dort die Winkelkorrekturen unterschiedliche Funktionen sind.

3.3.4 Korrekturen der lateralen Abstände bei gedrehtem Scanbereich

Wenn man X- und Y-Korrekturen auf die Abstände anwenden muss, die in einem gedrehten STM-Bild gemessen wurden, dann ist physikalisch sinnvoll die entsprechenden X- und Y-Komponenten im XY-Koordinatensystem zu korrigieren. Es kann aber bequemer sein Korrekturfaktoren als Funktion des Drehwinkels zu berechnen und dann auf den gemessenen lateralen Abständen anzuwenden. Die Herleitung der Korrekturfaktoren bei gedrehtem Scanbereich ist im Anhang D gegeben.

Praktisch kann man die im Anhang D aufgeführten Zusammenhänge ausnutzen, indem man im gedrehten Scanbereich in der schnellen Scanrichtung entlang einer Gerade scannt, in der ein Abstand $|\mathbf{r}_{xym}|$ gemessen wird, der einem Abstand $|\mathbf{r}_{xyt}|$ auf der Probenoberfläche entspricht. Dann verwendet man die Gl. (D-39), die einen Zusammenhang zwischen dem gemessenen und dem wirklichen Wert liefert:

$$\Delta x_m^{\text{korrigiert}} = \Delta x_t = |\mathbf{r}_{xyt}| = |\mathbf{r}_{xym}| \cdot K_{x,yx}(\theta) = \Delta x_m \cdot K_{x,yx}(\theta). \quad (3-10)$$

Der Gesamtkorrekturfaktor in dieser Gleichung gilt für einen x-Scan im gedrehten Scanbereich, und wurde durch die Gl. (D-40) definiert. Ein entsprechender Gesamtkorrekturfaktor für einen y-Scan wurde durch die Gl. (D-41) definiert und wird genauso angewendet:

$$\Delta y_m^{\text{korrigiert}} = \Delta y_t = |\mathbf{r}_{xyt}| = |\mathbf{r}_{xym}| \cdot K_{y,xy}(\theta) = \Delta y_m \cdot K_{y,xy}(\theta). \quad (3-11)$$

Die Gesamtkorrekturfaktoren kann man aus den Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} bei einem gegebenen Drehwinkel θ berechnen. Auf diese Weise kann

ein Mittelwert und ein Vertrauensbereich für den wirklichen Abstand auf der Oberfläche aus mehreren Messungen ermittelt werden. Und umgekehrt kann man bei einem bekannten Substrat die Gesamtkorrekturfaktoren in einer Reihe von Messungen als Funktion des Drehwinkels θ ermitteln, und durch nichtlineare Regression die Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} sowie ihre Unsicherheiten bestimmen. Details zu der Auswertung sind im Verfahren III (s. Anhang H.3) gegeben.

3.4 Ultrahochvakuumanlage

Eine Ansicht der UHV-Anlage ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Weitere Details der Anlage sind im Anhang A gegeben. Im Wesentlichen besteht die Anlage aus einem Bereich für Probenpräparation im UHV und einem Bereich für STM-Untersuchungen (auch im UHV). Der Probentransfer zwischen beiden Kammern wird mit einem Magnettransferarm (auch Magnettransferstange genannt) gewährleistet. Die beiden UHV-Kammern, die dazugehörigen Pumpen und der Magnettransferarm sind auf einem Gestell befestigt. Das Gestell steht normalerweise auf dem Boden auf vier Justierschrauben, so dass seine Position einstellbar ist. Zusätzlich gibt es zwischen dem Gestell und dem Boden des Labors Luftbeine. Wenn Pressluft in die Luftbeine gepumpt wird, wird das Gestell wenige Millimeter vom Boden abgehoben und schwebt auf den Luftbeinen über dem Boden des Labors, so dass die Ankopplung von mechanischen Vibrationen vom Boden deutlich reduziert wird. In dieser Position der Anlage wird nur dann gearbeitet, wenn mit dem Rastertunnelmikroskop gemessen wird. Wenn die turbomolekulare Pumpe läuft, muss das Gestell einen festen Kontakt mit dem Boden haben und die Luftbeine dürfen nicht unter Druck sein. Das ist für die Arbeit der turbomolekularen Pumpe erforderlich, denn sie kann durch Erschütterungen gestört oder beschädigt werden.

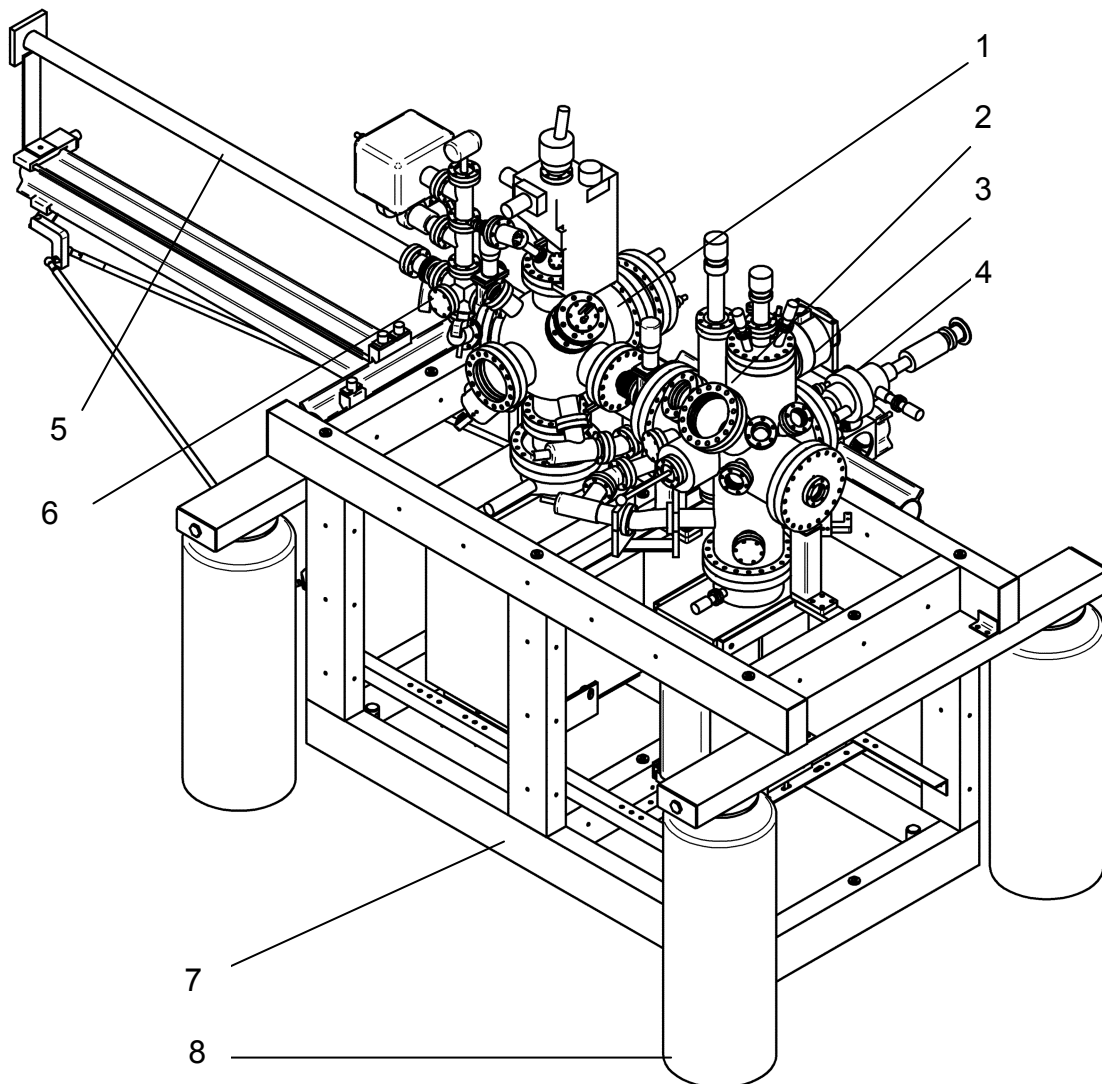


Abbildung 3.7: Allgemeine Ansicht der Anlage. Bezeichnungen: 1: Präparationskammer; 2: STM-Kammer; 3: turbomolekulare Pumpe (im Bild teilweise sichtbar); 4: He-Durchflusskryostat; 5: Magnettransferstange; 6: Schleuse; 7: Gestell; 8: Luftbeine. Die Anlage, so wie sie in der Zeichnung dargestellt ist, nimmt eine Fläche von ca. 2800 mm x 1310 mm ein und ist ca. 1800 mm hoch.

3.4.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation von Metalleinkristallen erfolgte hier mittels Beschuss mit Ar^+ -Ionen und anschließendem Ausheilen durch Heizen. Zu diesem Zweck steht in der Präparationskammer eine Ionenkanone zur Verfügung. Ein Dosiersystem für Argon wird benutzt, um einen passenden Ar-Druck herzustellen. Die Probe ist während der Probenpräparation am Manipulator befestigt, wo sie elektrisch angeschlossen ist, so dass der Ionenstrom beim Beschuss mit Ar^+ -Ionen gemessen werden kann. Ferner wird die Temperatur der Probe am Manipulator mittels eines Thermoelements vom Typ K gemessen. Das erlaubt ein kontrolliertes Heizen der Probe auf dem Manipulator. Das Heizen erfolgt

durch ein heißes Wolfram-Filament hinter der Probe. Die typischen Werte der Spannung waren dabei 6.5-8.0 V und des Stroms 2.8-3.0 A. Gewöhnlich erreicht man auf diese Weise eine Probentemperatur von 600 K bis 700 K. Wenn eine höhere Temperatur erreicht werden soll, dann verwendet man Elektronenbeschuss, indem ein hohes positives Potential an der Probe angelegt wird, während das heiße Filament auf Erdpotential liegt.

Weiterhin ist der Manipulator mit einem Kühltank für flüssigen Stickstoff ausgestattet. Somit kann die Probenpräparation bei Gegenkühlung ablaufen.

Die Qualität der Probenoberfläche kann mittels LEED untersucht werden. Dazu steht in der Präparationskammer eine 4-Gitter-LEED Optik zur Verfügung.

3.4.2 Aufdampfen von organischen Substanzen

Organische Substanzen, die im Ultrahochvakuum durch Heizen sublimierbar sind, lassen sich auf eine Probe aufbringen, indem die Probe in den Strahl der sublimierten Substanz gestellt wird. Die freie Weglänge der Moleküle der Substanz im UHV ist groß und sie bilden daher einen Strahl.

Für das Sublimieren oder Aufdampfen wurden im Laufe dieser Arbeit zwei verschiedene Aufdampfquellen (abgekürzt ADQ) entwickelt und verwendet. Die erste Aufdampfquelle (Typ 1, bzw. ADQ1) ist stationär in der Präparationskammer auf einem CF40-Flansch eingebaut. Die zweite Aufdampfquelle (Typ 2, bzw. ADQ2) ist mobil und kann mithilfe der Magnettransferstange in die Präparationskammer, in die STM-Kammer oder in die Schleuse gebracht werden. Somit kann sie mit neuer Substanz ohne ein Brechen des Ultrahochvakuums in die Präparations- oder STM-Kammer geladen werden. Die ADQ2 besitzt hinsichtlich ihrer Transferierbarkeit ähnliche Merkmale wie ein gewöhnlicher Probenhalter für das STM. Nur anstelle der Probe ist der Tiegel befestigt, und anstelle eines Laufrings wird ein Befestigungselement für die Ausrichtung und Halterung des Tiegels verwendet. Eine Darstellung der ADQ2 ist in Abbildung 3.8 gegeben.

Beiden Aufdampfquellen ist die Form und Größe der verwendeten Glas-tiegel gemeinsam. Die zu sublimierende Substanz befindet sich in einem Glas-tiegel von ungefähr 4.0 ± 0.2 mm Außendurchmesser und ca. 0.65 mm Wandstärke. Die Länge des Tiegels beträgt in der Regel 5 bis 7 mm. Der Glastiegel besteht aus Borosilikatglas und ist in einem geeigneten Tiegelhalter aus Metall befestigt, der für die beiden Aufdampfquellen eine unterschiedliche Konstruktion hat.

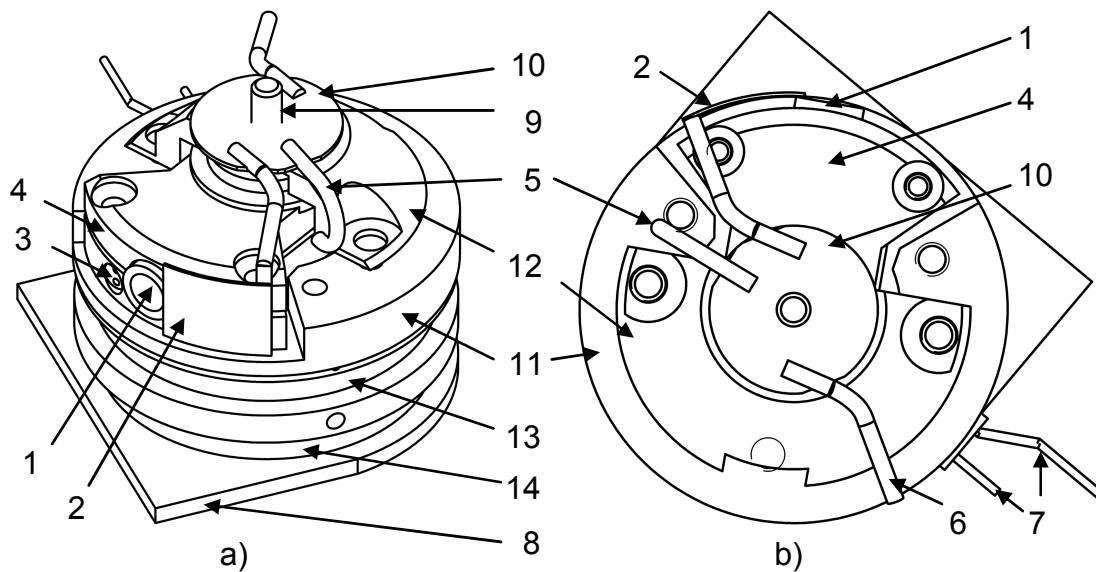


Abbildung 3.8: a) Allgemeine Ansicht der ADQ2. Die ADQ2 hat die folgenden Abmessungen: Höhe: 24.0 mm, Breite: 25.4 mm, Länge (zusammen mit den Thermoelementen): 33.6 mm. b) Ansicht der ADQ2 von oben. Bezeichnungen: 1: Tiegel; 2: Schutter; 3: Thermoelementzuführung; 4: Tiegelhalter; 5: Begrenzung der Bewegung des Schutters; 6: Hebel zum Öffnen und Schließen des Schutters; 7: Thermoelementkontakte; 8: Träger (Durchmesser des zylindrischen Teils max. 25.2 mm); 9: Achse des Schutters; 10: rotierbarer Träger des Schutters; 11: Träger des Tiegelhalters; 12: Halter des Schutters und Befestigungselement des Tiegelhalters zum Träger (11); 13: obere Nut des Trägers (8); 14: untere Nut des Trägers (8).

Zum Heizen bei der ADQ1 dient ein Buttonheizer der Firma HeatWave Labs, Inc.. Der Buttonheizer ist an dem Tiegelhalter aus Edelstahl seitlich und nahe der Tiegelöffnung befestigt, so dass die Öffnung des Glastiegels beim Heizen eine höhere Temperatur als den Rest des Tiegels hat. Damit wurde die von Fahrenholz [66] berichtete Pfropfenbildung der zu sublimierenden Substanz am Tiegelsende vermieden. Die Temperatur des Tiegels wird mithilfe eines Thermoelementes vom Typ K gemessen, das an dem Edelstahlhalter des Tiegels in der Nähe der Tiegelöffnung angepunktet ist. Die typischen Werte der Spannung an dem Buttonheizer während des Aufdampfens waren 2.7-3.2 V und der Strom war 1.5-1.7 A. Bei diesen Bedingungen wurden Temperaturen des Tiegels auf den Bereich von 570-630 K erreicht.

Die ADQ2 wird auf dem Manipulator in der Präparationskammer in der Regel mit Gegenkühlung geheizt. Das Aufheizen der Quelle wird mithilfe des heißen Filaments des Manipulators erreicht. Während des Aufdampfens (mit Gegenkühlung der ADQ2) waren die typischen Werte der Spannung am Filament 6.3-8.0 V und des Stroms 2.6-3.0 A. Dabei wurden Temperaturen des Tiegels auf den Bereich von 400-480 K erreicht. Die Temperatur des Tiegels wird mit einem Thermoelement vom Typ K gemessen.

Die ADQ1 verfügt im Unterschied zur ADQ2 über eine Lochblende, die nur ein Teil der vom Tiegel austretenden Substanz durchlässt, so dass ein relativ enger Substanzstrahl auf die Probe oder die Quarzmikrowaage trifft. Damit werden Manipulator und LEED-Optik vor dem Bedampfen mit Substanzen geschützt. Das gleichzeitige Bedampfen der Probe und der Quarzmikrowaage war jedoch nicht möglich, da die Probe den Zugang des Substanz-Strahls zur Quarzmikrowaage versperrte. Je nachdem wie genau die Probe im Substanzstrahl platziert wird, kann auch eine Beschichtung der Laufringe vermieden werden. Bevor diese Blende eingebaut wurde, wurde oft beobachtet, dass sich die Laufeigenschaften des Scannerkopfes auf den Laufringen nach dem Bedampfen ändern.

Beim Bedampfen mithilfe von ADQ1 kann die Probe entweder mit der Transferstange oder mit dem Manipulator gehalten werden. Eine bessere Reproduzierbarkeit erzielt man mit dem Manipulator, da damit die Proben temperatur während des Aufdampfens gleichzeitig gemessen werden konnte.

Bei der ADQ2 kann die Probe nur mit der Transferstange im Substanzstrahl gehalten werden, da die ADQ2 selbst am Manipulator befestigt ist. Während die Probe auf der Transferstange ist, kann sie weder gekühlt werden noch kann ihre Temperatur gemessen werden. Darüber hinaus ist wegen der Ungenauigkeiten bei der Arbeit mit der Transfergabel keine gute Reproduzierung der genauen Position der Probe vor dem Substanzstrahl möglich. Die Probe befindet sich sehr nahe (5-10 mm) vor der Öffnung des Tiegels im Vergleich zur ADQ1 (30-40 mm). Außerdem liegt die Probe in der Peripherie des Substanzstrahls. Das führt zu einer deutlich stärker ausgeprägten inhomogenen Verteilung der Schichtdicke auf der Probenoberfläche. Dadurch ergibt sich eine schlechtere Reproduzierbarkeit der Schichtdicke in dem mittleren Bereich der Probe, der am häufigsten mit STM untersucht wird.

Ein wichtiger Vorteil der ADQ2 gegenüber ADQ1 besteht in der Möglichkeit der Arbeit bei Gegenkühlung, welche eine bessere Regelung der Temperatur des Tiegels erlaubt.

Wichtige Parameter beim Aufdampfen sind die chemischen Eigenschaften der Probenoberfläche, die Proben temperatur sowie die Aufdampfzeit. Die Proben temperatur kann den Haftfaktor bei der Adsorption der Substanz auf der Probenoberfläche beeinflussen. Die Aufdampfzeiten waren typischerweise von 15 s bis 60 s. Die Proben temperatur war typischerweise Raumtemperatur oder eine niedrigere Temperatur (100-210 K). Die Aufdampfzeiten und die Proben temperaturen sind für alle Experimente in dieser Arbeit in dem experimentellen Teil des jeweiligen Kapitels gegeben.

3.4.3 Schichtdickenmessung

Zur Bestimmung der aufgedampften Substanzmenge und der damit korrelierenden Schichtdicke wurde eine Quarzmikrowaage der Firma Sycon Instruments, Inc. (USA) verwendet. Sie hat eine Auflösung der Aufdampfrate (ADR) von 0.1 \AA/s . Dieser Wert ist für Bedeckungen im Monolagen- und Submonolagenbereich oft zu groß, denn er macht eine sehr kurze Aufdampfzeit im Bereich von ca. 1 s bis 10 s erforderlich, was mit sehr großen Messfehlern¹ verbunden ist. Daher wurde eine statische Schichtdickenmessung bevorzugt. Die Auflösung der Schichtdicke ist 1 \AA . Wenn innerhalb einer bestimmten Zeit (z.B. 1 Minute) eine Änderung der Schichtdicke um 1 \AA gemessen wird, dann ergibt sich eine Aufdampfrate von ca. 0.0167 \AA/s , was für Schichtdicken im Monolagen- und Submonolagenbereich optimale Aufdampfzeiten von 5 s bis 120 s ergibt. Solche Aufdampfzeiten lassen sich mit kleineren Messfehlern einhalten.

Es gibt zwei verschiedene Vorgehensweisen beim Bedampfen einer Probe in der Präparationskammer. Bei der einfacheren aber wesentlich schlechter reproduzierbaren Methode wird die Probe an der Transfergabel befestigt und im Substanzstrahl gestellt. Etwas komplizierter aber deutlich besser in der Reproduzierbarkeit ist die Methode, bei welcher die Probe am Manipulator befestigt wird. Allerdings kann man in diesem Fall nur von der stationär eingebauten ADQ1 aufdampfen. Beiden Methoden ist es gemeinsam, dass die Anzeige der Quarzmikrowaage vor und nach dem Bedampfen zur Ermittlung der Dosierung verwendet werden kann. Beide Methoden wurden in dieser Arbeit benutzt. Die Bestimmung der Aufdampfrate erfolgte durch Interpolation zwischen den vor und nach dem Aufdampfen gemessenen Änderungen der Schichtdicke an der Quarzmikrowaage mit der Zeit.

Bei der Benutzung der Quarzmikrowaage mit verschiedenen Aufdampfquellen wurde der s.g. Tooling-Faktor verwendet. Der Tooling-Faktor wird durch die Geometrie beim Aufdampfen bestimmt. Er gibt in % an, wie viel größer der Abstand zwischen dem Quarzsensord und der Tiegelöffnung im Vergleich zum Abstand zwischen der Probenoberfläche und der Tiegelöffnung ist. Der in dieser Arbeit benutzte Tooling-Faktor wurde aufgrund der Geometrie beim Aufdampfen näherungsweise abgeschätzt. So z.B. wurde der Tooling-Faktor bei Benutzung der ADQ1 auf 250 % abgeschätzt. Dabei war der Abstand von der Tiegelöffnung bis zum Quarzsensord ca. 100 mm und von der Tiegelöffnung bis zur Probe (am Manipulator) ca. 30-40 mm. Bei Benutzung der ADQ2 wurde ein Tooling-Faktor von 400 % schätzungsweise gewählt, da der Abstand zwischen der Tiegelöffnung und dem Quarzsensord 50-55 mm und der von der Tiegelöffnung bis zur Probenoberfläche 5-10 mm betrug, aber die Probe im Unterschied

¹ Diese Messfehler sind durch die Geschwindigkeit und Präzision bestimmt, die beim Schließen des Shutters der Aufdampfquelle (bei ADQ1) bzw. beim Ziehen der Probe aus dem Substanzstrahl (bei ADQ2) erreichbar sind.

zu dem Quarzsensoren nicht ganz in der Mitte des Substanzstrahls lag. Die Dichte der aufgedampften Substanzen spielt auch eine Rolle für die Genauigkeit der Messungen mit der Quarzmikrowaage. Beim Aufdampfen von organischen Substanzen, für deren Dichten keine experimentellen Daten bekannt waren, wurde hier eine Dichte von $1000 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ verwendet.

Bei einigen Experimenten in dieser Arbeit wurden die Schichtdicken mittels STM bestimmt. Daraus wurde eine Dosis bei dem entsprechenden Experiment ermittelt. Diese Dosis wird hier definiert als die Änderung der von der Quarzmikrowaage angezeigten Schichtdicke, die einer Menge von der aufgedampften Substanz auf der Oberfläche entspricht. Wenn die Menge der Substanz auf der Oberfläche mithilfe der im STM beobachteten prozentuellen Belegung Λ der Oberfläche mit Molekülen ausgedrückt wird, dann lässt sich die Dosis D_{100} in der Einheit nm (der Index 100 bedeutet „pro einer Belegung von 100 %“) berechnen:

$$D_{100} = \frac{ADR \cdot t}{\Lambda} \quad (3-12)$$

$$= \frac{\text{von der Quarzmikrowaage angezeigte Schichtdickenänderung}}{100\% \text{ Belegung}}$$

Hier ist ADR die Aufdampfrate in $\text{nm}\cdot\text{s}^{-1}$ bzw. $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ und t die Aufdampfzeit in Sekunden, bzw. Minuten. Die Gl. (3-12) wurde nur in solchen Fällen angewendet, in denen die Belegung der Oberfläche mit Molekülen relativ präzise aus den STM-Daten ermittelt wurde.

Im Unterschied zu der ADQ1, für die der Schutter vor dem Tiegel von außen gesteuert wird und somit eine sehr genaue Zeitmessung beim Bedampfen möglich ist, wird bei ADQ2 der Schutter einmal vor dem Beginn der Erwärmung des Tiegels mithilfe der Transfergabel geöffnet und erst dann wieder geschlossen, wenn die Transfergabel frei ist. Daher wird die Verweilzeit der Probe im Substanzstrahl bei der ADQ2 durch die Positionierung der Probe vor dem Substanzstrahl bestimmt, was keine sehr präzise Zeitvorgabe erlaubt. Hinsichtlich der Schichtdickenmessung beim Bedampfen mithilfe von der ADQ2 ist die Reproduzierbarkeit vergleichbar mit der Reproduzierbarkeit bei ADQ1, denn ADQ2 kann mithilfe des Manipulators reproduzierbar ausgerichtet werden, so dass sie optimal die Quarzmikrowaage trifft.

Bei Schichtdickenmessungen in der Präparationskammer wurden die folgenden Besonderheiten festgestellt - die Temperatur der Quarzmikrowaage spielt eine sehr wichtige Rolle für die Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Messungen. Daher sollten solche Messungen nur durchgeführt werden, wenn die Umgebung der Quarzmikrowaage im thermischen Gleichgewicht ist. Das bedeutet, dass die Heizung und Kühlung des Manipulators stationär arbeiten sollen und nur sehr geringe Änderungen zwecks Regelung der Tiegeltemperatur zulässig sind. Der Quarzsensoren ist nicht thermostatisiert.

3.4.4 Probentransfer

Der Probentransfer zwischen der Schleuse, der Präparationskammer und der STM-Kammer erfolgt mittels der s.g. Transfergabel. Die Gabel ist an der Achse einer Magnettransferstange (UHV Magnet-Dreh-Schiebe-Durchführung) befestigt. Weitere Details sind im Anhang A gegeben.

Die Gabel ist geeignet für RHK-Probehältern, die im Abschnitt 3.1.5 angesprochen wurden. Die Gabel greift in eine von den beiden Nuten im Träger des Probenhalters. Der Träger besitzt auch bei den Aufdampfquellen vom Typ 2 die gleiche Geometrie, so dass auch der Transfer solcher Aufdampfquellen mithilfe der Transfergabel sehr ähnlich funktioniert. In Abbildung 3.8 ist der Träger (Nummer 8) zu sehen. Allerdings muss beim Transfer der Aufdampfquelle vom Typ 2 das im Vergleich zu einem Probenhalter etwas höhere Profil berücksichtigt werden, was hohe Anforderungen an die Position der Aufdampfquellen in der Gabel beim Transport stellt. Darüber hinaus bedingt die Geometrie und Position des Manipulators, dass es nur eine Möglichkeit für den Transfer einer Probe oder der ADQ2 von der Transfergabel auf den Manipulator hinsichtlich der Verwendung der einen oder anderen Nut des Trägers gibt. Daraus resultiert, dass die Gabel beim Transfer immer in die obere Nut des Trägers greifen muss, welche in Abbildung 3.8 mit der Nummer 13 gekennzeichnet ist.

In der STM-Kammer gibt es ein s.g. Wobblestick, der für die Manipulation von transferierbaren Objekten verwendet wird. Dieser Wobblestick wird standardmäßig dazu verwendet, Proben vom Probenpark in die Transfergabel oder auf den STM-Probentisch zu laden oder umgekehrt. Auch die ADQ vom Typ 2 kann so aus dem Probenpark genommen und in die Transfergabel geladen werden und umgekehrt. Dabei ist immer zu beachten, dass die ADQ mit geschlossenem Schutter transportiert und manipuliert werden muss, da sonst Substanz herausfallen und die UHV-Kammern kontaminieren kann.

4 Einführung zu den Materialien

4.1 Makrocyclen

Die in dieser Arbeit verwendeten Makrocyclen sind von dem Tetralactam-Typ, d.h. sie enthalten in ihrem Ring vier Amid-Gruppen [22,67-69].

4.1.1 Tetralactam-Makrocyclus (TLM)

Dieser Makrocyclus vom Tetralactam-Typ, hier abgekürzt TLM, wurde zuerst von Hunter [70] als Rezeptor für p-Benzochinon untersucht [71-73] und später von Vögtle [22,67-69,74-77] und Schalley [78-81] bei der Synthese von Rotaxanen und Catenanen verwendet. Dieser Makrocyclus wurde auch als aktive Substanz in Sensoren für trans-2-Hexenal and Acrylamid untersucht und es wurde vorgeschlagen, dass diese Moleküle in der Makrocyclus-Kavität adsorbieren [6,7]. Die Struktur und die Geometrie vom TLM sind in Abbildung 4.1 gezeigt.

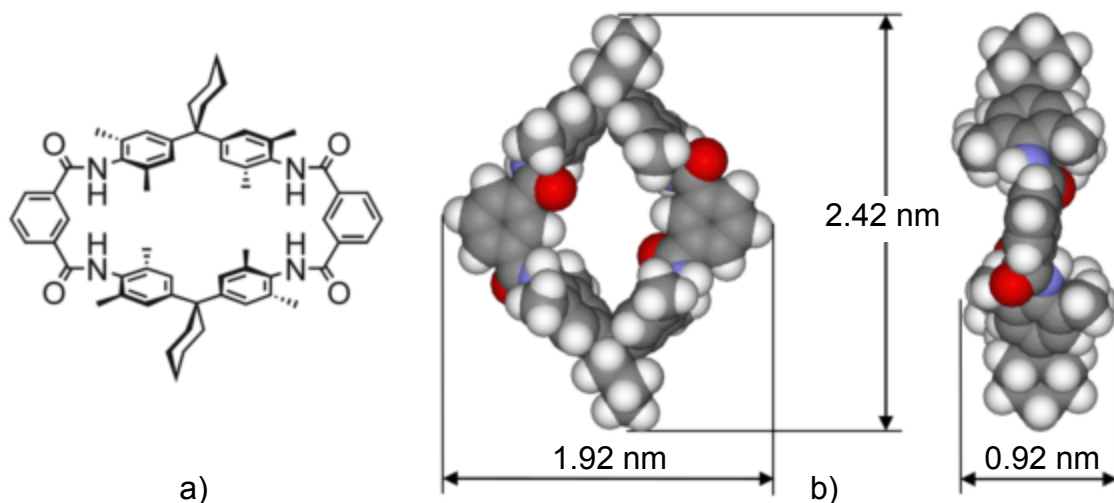


Abbildung 4.1: Strukturmodell des Tetralactam-Makrocyclus (TLM). a) Chemische Strukturformel. Zusätzliche Angaben sind im Anhang G gezeigt. b) Hartkugelmodell, Ansicht senkrecht zur Molekülebene und in der Molekülebene. Die Struktur wurde durch DFT-Rechnungen (s. Anhang E) ermittelt. Die Sauerstoffatome sind in rot, die Stickstoffatome in blau dargestellt.

Der Makrocyclus enthält vier Amid-Gruppen. In der Rotaxansynthese sind diese Amid-Gruppen am Prozess der Durchfädelung durch die Ausbildung von

Wasserstoffbrücken beteiligt [82]. Der Makrocyclus ist nicht planar und ist außerdem relativ flexibel. Die letzte Tatsache ist durch DFT-Rechnungen gezeigt. Mit deren Hilfe wurde im Bereich bis 8 kJ/mol über dem Grundzustand die Existenz von wenigstens 5 verschiedenen Konformeren mit unterschiedlicher Orientierung der Amid-Gruppen nachgewiesen [83]. Die vier methylsubstituierten Phenyl-Ringe sind nahezu senkrecht zur Makrocyclusebene. Das führt dazu, dass je vier Methylgruppen von beiden Seiten über diese Ebene hinausragen.

Die verwendete Substanz wurde von C.A. Schalley^{1,2} und T. Felder² bezogen. Sie wurde entsprechend den Referenzen [71,72] synthetisiert. Zwecks Aufreinigung wurde sie danach mittels Gradientensublimation [84] unter Hochvakuum ($1 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei einer Temperatur von ca. 610 K umsublimiert. Das Sublimat stellte eine weiße kristalline Substanz dar. Massenspektrometrische MALDI-TOF-Untersuchungen (s. Anhang G) zeigten, dass die TLM-Moleküle intakt sublimieren und dass das Sublimat aus der reinen Substanz TLM besteht. Die so gereinigte Substanz enthielt Kristalle mit einer maximalen Größe von ca. 0.25 mm (s. Abb. 4.2 a).

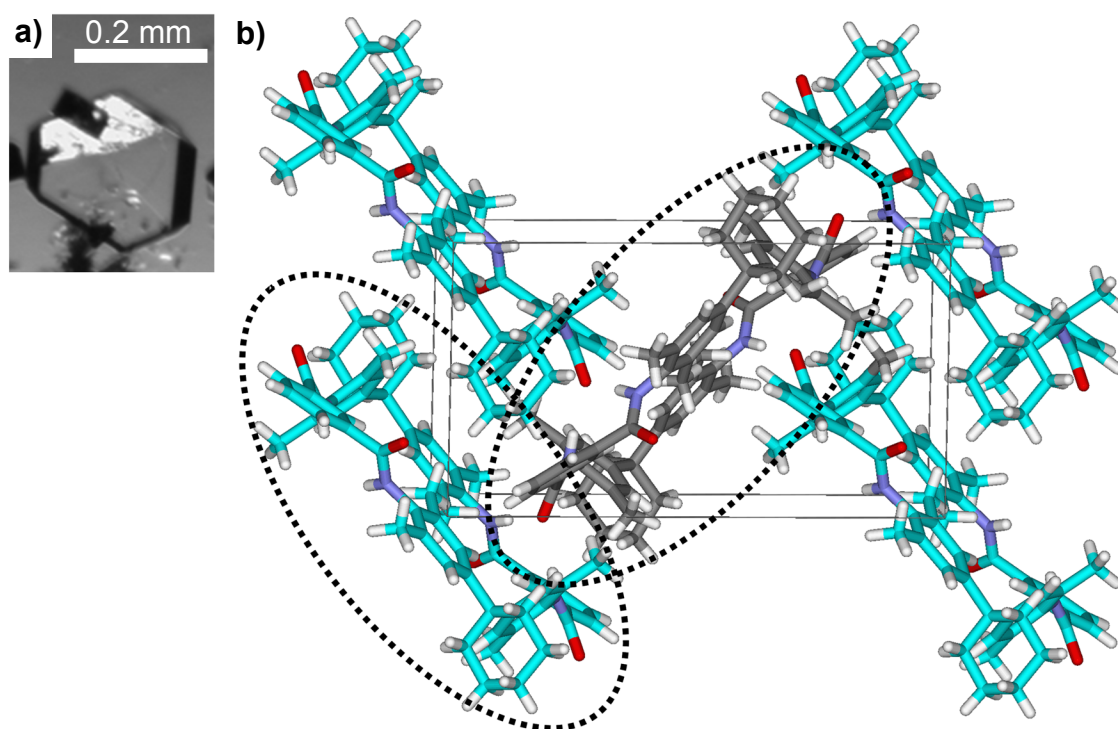


Abbildung 4.2: a) Lichtmikroskopische Aufnahme von Kristallen der reinen TLM-Substanz. Die Kristalle wurden im Hochvakuum bei ~ 583 K gezüchtet. b) Darstellung der Kristallstruktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Zwei TLM-Moleküle sind schematisch durch Ellipsen angedeutet und die zu ihnen gehörenden C-Atome sind durch unterschiedliche Farben (hellblau bzw. grau) dargestellt. Die O-Atome sind in rot, die N-Atome in dunkelblau, die H-Atome in hellgrau dargestellt.

¹ Adresse: Institut für Chemie und Biochemie - Organische Chemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin (DE).

² Adresse: Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (DE).

Diese Kristalle waren für eine Röntgenstrukturuntersuchung geeignet. Diese Analyse ergab eine monokline Einheitszelle (s. Abb. 4.2 b) mit zwei TLM-Molekülen ohne Lösungsmittelmoleküle [85].

Es wurde jedoch eine sehr niedrige Ausbeute bei der ersten Sublimation beobachtet. Die Ursache liegt vermutlich in einer Ringöffnung und nachfolgender Polymerisation der Makrocyclen, katalysiert durch Nebenprodukte oder Reste von der Synthese, bzw. Reinigung der Substanz.

Für die Betrachtungen von TLM-Molekülen an Oberflächen wurde die Fläche des flachliegenden TLM-Moleküls zu $\sim 2.6 \text{ nm}^2$ bestimmt. Diese Fläche bezieht sich auf die Konformation eines TLM-Moleküls in einem TLM-Trimer, dessen Geometrie durch DFT-Rechnungen (s. Anhang E) optimiert wurde.

4.1.2 Tert.-Butyl Tetralactam-Makrocyclus (tbTLM)

Diese Substanz unterscheidet sich in ihrem Aufbau nur wenig vom TLM. Der Unterschied besteht nur in einer zusätzlichen tert.-Butyl-Gruppe, wie in Abbildung 4.3 gezeigt ist. Der Makrocyclus wird im Folgenden tbTLM genannt.

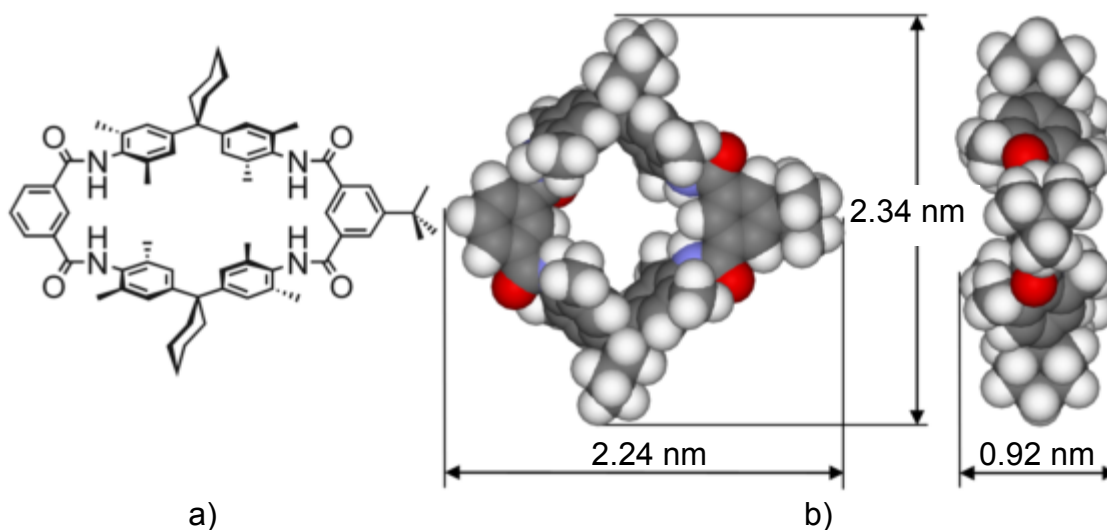


Abbildung 4.3: a) Chemische Strukturformel des tbTLM-Moleküls. b) Hartkugelmodell, Ansicht senkrecht zur Molekülebene und in der Molekülebene von der Seite der tert.-Butyl-Gruppe. Die tb-TLM-Struktur wurde durch DFT-Rechnungen (siehe Anhang E) ermittelt. Die Sauerstoffatome sind in rot, der Stickstoffatome in blau dargestellt.

Die Ausgangssubstanz wurde im Rahmen der Diplomarbeit von S. Fahrenholz [66] von den Arbeitsgruppen von F. Vögtle¹ und C.A. Schalley^{1,2} erhalten und mittels Gradientensublimation [84] unter Hochvakuum ($8 \cdot 10^{-5}$ mbar) bei

¹ Adresse: Kekulé-Institut für Organische Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (DE).

² Adresse: Institut für Chemie und Biochemie - Organische Chemie, Freie Universität Berlin, Takustraße 3, 14195 Berlin (DE).

einer Temperatur von ca. 573 K bis 603 K umsublimiert. Die Verbindung liegt in Form eines weißen Pulvers vor. Nach der ersten Sublimation ist ca. ein Drittel der Substanz als Rückstand geblieben, der nicht mehr sublimierbar gewesen ist. Die Ursache dafür ist vermutlich eine Polymerisation wie bei dem TLM.

Eine Umsublimation der so gereinigten Substanz hat gezeigt, dass sie vollständig sublimiert. Im Sublimat der Substanz wurden lange, nadelförmige Kristalle gefunden [66]. Weiterhin wurden zur chemischen Analyse Proben von der gereinigten Substanz mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie untersucht. Diese Analyse zeigt, dass der Makrocyclus in hochreiner Form erhalten worden ist. Die TDS-Untersuchungen in Referenz [66] zeigen eindeutig, dass die Moleküle bei der Adsorption auf die Kristalloberfläche unter UHV-Bedingungen intakt bleiben. Die Sublimationstemperatur im UHV beträgt ca. 573 K.

Theoretische Rechnungen (DFT) des freien tbTLM-Moleküls ergeben die Molekülgeometrie, gezeigt in der Abbildung 4.3 (b) [21]. Information zu diesen Rechnungen ist im Anhang E gegeben. Da das tbTLM-Molekül dem TLM-Molekül sehr ähnlich ist und die tert.-Butyl-Gruppe bei Änderungen der Konformation nicht signifikant stören kann, kann man erwarten, dass das tbTLM-Molekül dieselbe Konformationen besitzt. Des Weiteren ist zu erwarten, dass das Molekül sehr flexibel ist, da das TLM-Molekül im Bereich bis 8 kJ/mol über dem Grundzustand wenigstens 5 verschiedene Konformeren mit unterschiedlicher Orientierung der Amid-Gruppen besitzt [83]. Bei den in dieser Arbeit durchgeführten DFT-Rechnungen des freien tbTLM-Moleküls (s. Anhang E) wurden weitere energetisch höher liegende Konformationen untersucht, die größere Störungen der Geometrie des tbTLM-Moleküls darstellten. Bei diesen DFT-Rechnungen wurden 2 Konformationen (lokale Minima) im Energiebereich zwischen $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ gefunden.

Der tbTLM ist ein verhältnismäßig großes Molekül mit einer Masse von 961.3 amu. Eine Ansicht von oben und von der Seite des entsprechenden auf DFT-Berechnungen basierenden Hartkugelmodells ist in Abbildung 4.3 (b) gezeigt. Die prinzipielle Form vom tbTLM stellt einen planaren Ring mit einem Durchmesser von ca. 2.3 nm und einer Stärke von ca. 0.92 nm dar. Die vier methylysubstituierten Phenyl-Ringe in der Nähe der Amid-Gruppen stehen nahezu senkrecht zur Ebene des Makrocyclen. Damit wird die äußere Peripherie vom tbTLM, welche für die chemische Bindung an den Oberflächen wichtig ist, aus acht Methylgruppen (vier über und vier unter der Makrocyclusebene), zwei Cyclohexyl-Gruppen und einer tert.-Butyl-Gruppe gebildet. STM-Untersuchungen von großen aromatischen Molekülen [86] zeigen, dass gesättigte Kohlenwasserstoffgruppen wie z.B. die Methyl- oder die tert.-Butyl-Gruppen, die in einer ähnlichen Weise an große π -konjugierte Moleküle angeschlossen sind, zu einer Abschirmung des zentralen π -Systems führen. Damit wird das Molekül vermutlich nur sehr schwach an einer Metalloberfläche gebunden. In dieser Hinsicht unterscheidet sich dieser Makrocyclus wesentlich

von dem Benzylamid-Macrocyclus [17], der in der Referenz [5] benutzt worden ist, und bei dem solche zusätzliche Gruppen nicht vorhanden sind.

4.2 Stopper

Die Substanz, die in dieser Arbeit mit dem Namen „Stopper-Molekül“ bezeichnet wird, ist in der Synthesechemie der Rotaxanen bekannt. Seel et al. berichten über die Bildung eines Prerotaxan-Komplexes aus einem Stopper-Molekül und einem tbTLM-Molekül in Lösung [25]. Aus diesem Komplex ist dann mit guter Ausbeute von 69 % ein Rotaxan synthetisiert worden.

Die Bezeichnung „Stopper“ steht unmittelbar in Verbindung mit der Funktion der großen Trityl-Gruppe im Stopper-Molekül, welche das Abfädeln der Achse aus dem Reif des Rotaxans stoppt [87].

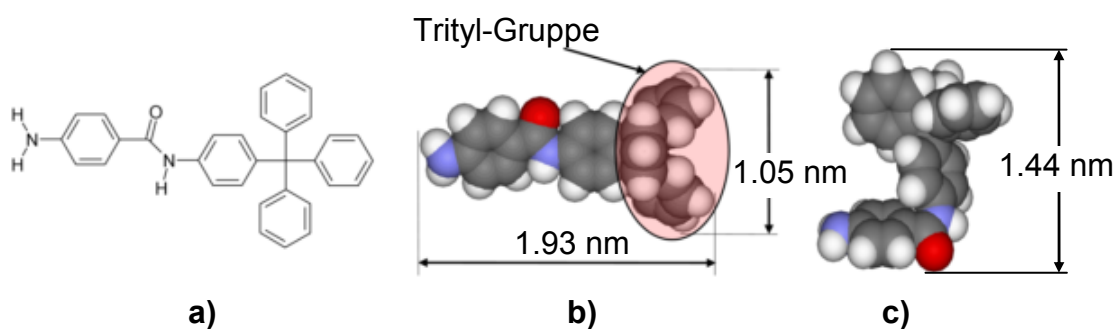


Abbildung 4.4: Struktur des Stopper-Moleküls. a) Chemische Strukturformel. b) Hartkugelmodell der Konformation des Moleküls, bezeichnet hier als lineare Konformation. c) Konformation des Stopper-Moleküls, bezeichnet hier als gebogene Konformation. Die beiden Strukturen im Bild (b) und (c) wurden durch theoretische (DFT) Rechnungen (siehe Anhang E) ermittelt. Die Sauerstoffatome sind in rot, die Stickstoffatome in blau dargestellt.

Die Substanz Stopper wurde vom M.R. Kishan¹ aus der Arbeitsgruppe von F. Vögtle¹ bezogen. Es wurde festgestellt, dass die Sublimation der Substanz im Hochvakuum bei 450 K anfängt, und bei 493 K relativ schnell verläuft. Aus diesem Grund wurde die Aufreinigung der Substanz mittels Gradientensublimation [84] bei ~ 493 K durchgeführt. Die Substanz wurde mit sehr guter Ausbeute sublimiert und nur wenig bräunlicher Rückstand blieb zurück. Das Sublimat bestand aus langen nadelförmigen Kristallen (s. Anhang G). Die MALDI-TOF Analyse dieser Kristalle (durchgeführt von M.R. Kishan) zeigte, dass die Substanz Stopper im Sublimat rein und lösungsmittelfrei vorliegt.

¹ Adresse: Kekulé-Institut für Chemie und Biochemie, Universität Bonn, Gerhard-Domagk Str. 1, 53121 Bonn (DE).

Das Stopper-Molekül besitzt zwei Konformationen, die sich energetisch unterscheiden. Die beiden Konformationen sind in Abbildung 4.4 (b) und (c) dargestellt. Die s.g. lineare Konformation (s. Abb. 4.4 b) stellt den energetischen Grundzustand der Konformationen dar. In Abbildung 4.4 (c) ist die s.g. gebogene Konformation gezeigt. Laut theoretischen (DFT) Rechnungen (s. Anhang E), liegt die gebogene Konformation um ca. $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ energetisch über die lineare Konformation.

Das Stopper-Molekül besitzt funktionelle Gruppen (eine Amino- und eine Amid-Gruppe), welche an Wasserstoffbrücken teilnehmen können. Die Amino-Gruppe und die Amid-Gruppe können sowohl als Donor als auch als Akzeptor an einer H-Brücke beteiligt sein [88]. Deswegen kann man erwarten, dass zwei Stopper-Moleküle ein Stopper-Dimer bilden können, in welchem sie durch H-Brücken gehalten werden. In Abbildung 4.5 (a) und (b) sind zwei Dimere dargestellt, die im Folgenden als Dimer A und Dimer B bezeichnet werden. Die Geometrien dieser Dimere wurden durch DFT-Rechnungen optimiert (s. Anhang E). In dem Dimer B (s. Abb. 4.5 b), das aus zwei linearen Stopper-Molekülen besteht, existiert eine H-Brücke zwischen dem Stickstoffatom aus der Amino-Gruppe eines der Stopper-Moleküle und dem Sauerstoffatom aus der Carbonyl-Gruppe des anderen Stopper-Moleküls. In dem Dimer A (s. Abb. 4.5 a), das aus zwei Stopper-Molekülen in der gebogenen Konformation besteht, existieren zwei identischen H-Brücken. Jede von diesen H-Brücken existiert zwischen einem Stickstoffatom aus der Amid-Gruppe des einen Stopper-Moleküls und dem Carbonyl-Sauerstoffatom des anderen Stopper-Moleküls.

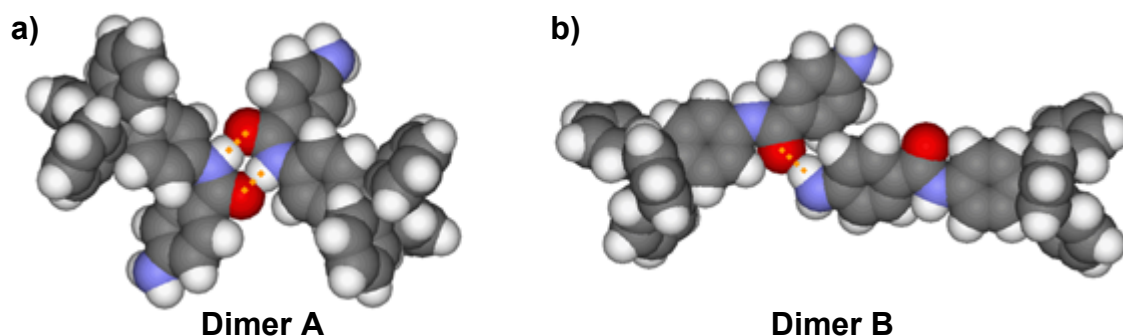


Abbildung 4.5: Dimere aus Stopper-Molekülen. a) Zwei gebogene Stopper-Moleküle verbunden mit zwei H-Brücken (dargestellt mit orangefarbenen gepunkteten Linien) in einem Dimer. b) Zwei lineare Stopper-Moleküle verbunden in einem Dimer mit einer H-Brücke.

Durch die gebogene Konformation des Stopper-Moleküls im Dimer A werden stärkere H-Brücken im Vergleich zu der H-Brücke im Dimer B möglich. Das kann wie folgt begründet werden: Die Dimere A und B unterscheiden sich entsprechend den theoretischen Rechnungen um ca. $1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gesamtenergie. Das bedeutet, dass die höhere Energie der gebogenen Konformation der Stopper-Moleküle im Dimer A durch die Bildung von zwei Wasserstoffbrü-

cken fast vollständig kompensiert wird. Wenn man annimmt, dass die Wasserstoffbrücken in beiden Dimeren A und B energetisch gleich sind, dann beträgt die Dissoziationsenergie solch einer H-Brücke ca. $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das entspricht einer starken H-Brücke [88]. Die Dissoziationsenergie einer H-Brücke im Dimer A sollte jedoch höher als $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sein, weil die H-Brücke im Dimer B etwas schwächer im Vergleich zu der H-Brücke im Dimer A ist. Das kann aus dem Donor-Akzeptor-Abstand in den H-Brücken der beiden Dimere geschlossen werden, der entsprechend den DFT-Rechnungen im Dimer A 0.282 nm und im Dimer B 0.294 nm beträgt.

In den Betrachtungen von Modellen, bei denen flachliegende Stopper-Moleküle involviert sein können, wird angenommen, dass ein auf der Oberfläche flachliegendes Stopper-Molekül ca. 1.12 nm^2 Fläche braucht. Diese Fläche wurde hier als die Fläche der Projektion des Hartkugelmodells des flachliegenden Stopper-Moleküls (s. Abb. 4.4 b) auf der Oberfläche definiert.

4.3 Substrate

Die STM-Untersuchungen in dieser Arbeit wurden auf Einkristalloberflächen durchgeführt. Allgemeine Angaben zu den benutzten Substraten sind in der Tabelle G.4 (Anhang G) gegeben. Der TLM-Makrocyclus wurde auf Au(111) und der tbTLM-Makrocyclus auf Au(111) und auf Cu(111) untersucht. Die Substanz Stopper wurde auf Ag(111) und Cu(111) untersucht. Die Wechselwirkungen zwischen dem Stopper und dem TLM-Makrocyclus wurden auf Au(111) erforscht.

4.3.1 Gold (111)

Die dicht gepackte Edelmetalloberfläche Au(111) ist sehr viel untersucht zum Teil wegen ihrer leichten Herstellbarkeit, z.B. als (111)-orientierter Au-Film auf Glimmer, bei dem die Oberfläche aus azimuthal verschieden orientiert angeordneten (111)-Domänen zusammengesetzt ist.

In dieser Arbeit wurde ein Au(111)-Einkristall als Substrat verwendet, weil diese Oberfläche chemisch relativ inert ist und eine mögliche Selbstorganisation der Makrocyclen durch die Bindung von spezifischen funktionellen Gruppen der Molekülen an den Oberflächenatomen nicht gestört wäre.

Der Au(111)-Einkristall wurde durch 2-4 Zyklen von 5 bis 10 Minuten langem Ätzen mit Ar^+ -Ionen (500 eV) und Ausheilen der Probe für 5 Minuten bei $940\text{-}970 \text{ K}$ präpariert. Die Oberfläche wurde dann mittels LEED und STM kontrolliert und zeigte die $22\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion [28,89].

Die $22\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion kann mit einer uniaxialen und einheitlichen Kontraktion der obersten Au-Lage mit 23 Oberflächenatomen je 22 Volumenatomen in $[\bar{1}10]$ -Richtung annähernd beschrieben werden [89]. Die vereinfachten, lokalen Einheitszellen sind in Abbildung 4.6 veranschaulicht.

In der Literatur gibt es verschiedene Werte für die experimentell ermittelte Stufenhöhe der Au(111)-Oberfläche, z.B. ca. 2.5 Å [36,90], 2.4 Å [91] und 2.35 Å [92]. Die theoretisch aus der Gitterkonstante des Festkörpers berechnete Stufenhöhe beträgt 2.355 Å. In dieser Arbeit wurde bei den Messungen auf der Au(111)-Oberfläche der Wert 2.355 Å zur z-Eichung des STMs benutzt.

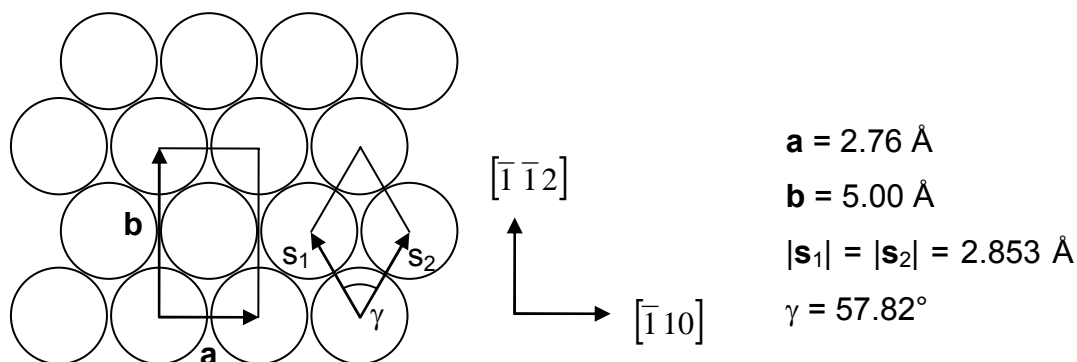


Abbildung 4.6: Vereinfachte Einheitszellen der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche in einem rechteckigen (\mathbf{a} , \mathbf{b}) und in einem pseudo-hexagonalen (\mathbf{s}_1 , \mathbf{s}_2) Koordinatensystem unter Annahme einer homogenen Kompression in der $[\bar{1}10]$ -Richtung [89].

4.3.2 Silber (111)

Die Ag(111) Oberfläche wurde für die Untersuchung des reinen Stoppers ausgewählt. Im Unterschied zu Au(111) liegt die Ag(111)-Oberfläche unrekonstruiert vor [93,94].

Die Präparation der Ag(111)-Oberfläche wurde im UHV durchgeführt. Sie bestand aus 1-3 Zyklen von Ätzen mit Ar⁺-Ionen mit einer Energie von 800 eV und nachfolgendem Ausheilen für 5 Minuten bei 740-760 K. Die Oberfläche zeigte danach in LEED scharfe (1x1)-Reflexe.

4.3.3 Kupfer (111)

Die Untersuchung von tbTLM auf Au(111) zeigte, dass dieses sehr schwach adsorbierende Molekül auf der Au(111) Oberfläche in der Submonolagenbedeckung sehr mobil ist. Um diese Mobilität zu sinken, wurde die Cu(111) Oberfläche als eine deutlich reaktivere Oberfläche für einen Teil der Untersuchungen ausgewählt.

Für die Untersuchungen wurde ein Kupfereinkristall (10 mm Durchmesser, 1.5 mm Dicke) mit der (111)-Orientierung von der Firma MaTeck GmbH benutzt. Die Probenpräparation der Cu(111)-Probe bestand aus Zyklen von jeweils 10 Minuten langem Ätzen mit Ar⁺ Ionen (1000 eV) und nachfolgendem Ausheilen der Probe für 5 Minuten bei Temperaturen von 870-900 K. Die Qualität der reinen Oberflächen wurde danach durch LEED und STM kontrolliert. Die Cu(111)-Probe hat dabei relativ scharfe (1x1)-Reflexe im LEED gezeigt und im STM konnte sie mit atomarer Auflösung abgebildet werden. Die Cu(111) Oberfläche ist unrekonstruiert [94,95].

5 Geordnete Phasen der Tetralactam-Makrocyclen auf der Au(111)-Oberfläche

5.1 Experimentelles

Die Substanz TLM wurde auf die Au(111)-Oberfläche durch thermische Sublimation im UHV aufgebracht. Vor dem Bedampfen wurde die Au(111)-Probe präpariert. Vor dem ersten Bedampfen wurde der Tiegel mit Substanz für ca. 1 Stunde bei Temperaturen zwischen 510 K und 550 K ausgegast. Die Temperatur des Tiegels mit Substanz während des Aufdampfens war bei den Aufdampfexperimenten 623 ± 11 K. Benutzt wurde die Aufdampfquelle ADQ1 (s. Abschn. 3.4.2). Die mit der Substanz TLM durchgeführten Aufdampfexperimente sind in der Tabelle 5.1 aufgelistet. Bei den Experimenten von 1 bis 5 wurde die Tunnelspitze aus einem Pt/Ir-Draht durch mechanisches Abschneiden hergestellt, und bei den Experimenten 6 und 7 wurde eine geätzte Pt/Ir-Spitze verwendet (s. Anhang F). Die STM-Bilder wurden mit den üblichen Methoden (s. Abschn. 3.1.8) bearbeitet. Die vertikalen und lateralen Kalibrierungen wurden anhand von Messungen an Stufenhöhen auf dem Au(111)-Substrat, bzw. aus Bildern mit atomarer Auflösung der reinen Au(111)-Oberfläche durchgeführt.

Die STM-Messungen zeigten, dass geordnete Strukturen aus TLM-Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur für die Submonolagen- und Monolagenbedeckung vorliegen [96]. Die Bedeckung mit TLM-Molekülen ist im Folgenden im Bezug auf die am häufigsten beobachtete α -Struktur (s. Abschn. 5.2) definiert. Ihre Bedeckung wird für die geschlossene Monolage als 1.0 ML definiert. In den STM-Bildern der hier gezeigten Messungen wurden verschiedene Bedeckungen von Submonolagen (< 1 ML) bis mehr als eine Monolage (bis ca. 1.2 ML) beobachtet. Es hat sich nach den ersten Untersuchungen bei Raumtemperatur gezeigt, dass es bei größeren Tunnelströmen als 3-5 pA (bei einem Bias von ca. +1.2 V) zu einer Zerstörung der Monolagen kommt. Bei tiefen Temperaturen (85-120 K) lag diese Grenze bei ca. 6-10 pA (Bias +1.25 V) für die stabil abgebildeten α - und β -Strukturen und bei 2-3 pA (Bias +1.25 V) für die weniger stabil abgebildete η -Struktur. Bei allen Bildern, in denen zusätzliche TLM-Moleküle auf den geordneten Monolagen beobachtet wurden, traten ausgeprägte Störungen beim Scannen durch Ziehen von Molekülen mit der Tunnelspitze auf.

Zur Kontrolle der Substanzdosierung wurde eine Quarzmikrowaage (s. Abschn. 3.4.3) verwendet. Während des Aufdampfens war der Substrat meistens bei Raumtemperatur. Zur Quantifizierung der aufgedampften Menge an TLM-Molekülen ist in der Tabelle 5.1 die Belegung Λ der Au(111)-Oberfläche mit TLM-Molekülen verwendet. Sie ist hier als der Prozentsatz der mit adsorbierten Molekülen bedeckten Fläche im Bezug auf die Gesamtfläche im STM-Bild definiert. Die Belegung kann auch größer als 100 % sein, weil ein gut definierter Unterschied zwischen der Monolage und der zweiten Lage, die aus Clustern besteht, beobachtet wurde. Bei mehr als 2 Lagen gab es Schwierigkeiten bei der Abbildung der Schichten mit dem STM, deswegen sind dort keine Aussagen über die Belegung der Oberfläche mit Molekülen möglich.

Tabelle 5.1: Angaben zu den Aufdampfexperimenten. Bezeichnungen: Λ : Belegung der Oberfläche mit Substanz ermittelt aus STM-Aufnahmen; ADR: Aufdampfrate; t : Aufdampfzeit; D_{100} : Substanzdosis (s. Abschn. 3.4.3); T_{Substrat} : Temperatur der Au(111)-Probe beim Aufdampfen (± 5 K). Bemerkungen: ⁽¹⁾ Die einzelnen Werte sind hier mit einem Vertrauensbereich von 95 % gegeben. ⁽²⁾ Ein vorhergehendes Aufdampfexperiment mit einer Substrat-Temperatur von ca. 367 K zeigte eine TLM-Belegung ≈ 0 , deswegen wurde in diesem Experiment zusätzlich zu der evtl. bereits auf der Oberfläche vorhandenen (als 2D-Gas oder adsorbiert an Stufen) Substanzmenge neue Substanzmenge aufgedampft. ⁽³⁾ Nur eine zur Auswertung geeignete STM-Messung war vorhanden.

| Exp. No | mittl. Λ ⁽¹⁾ (%) | ADR (nm/min) | t (s) | D_{100} (nm) | T_{Substrat} (K) |
|---------|-------------------------------------|--------------|---------|----------------|---------------------------|
| 1 | 42 ± 21 | 0.3 | 120 | 1.42 | 300 ⁽²⁾ |
| 5 | 90 ± 13 | 0.9 | 15 | 0.25 | 300 |
| 6 | 113 ⁽³⁾ | 0.3 | 65 | 0.29 | 300 |
| 7 | 83 ± 11 | 0.2 | 30 | 0.12 | 149 |

Verschiedene Belegungen wurden erreicht. Jedes individuelle STM-Bild ist durch seine eigene (lokale) Belegung charakterisiert. Bei größeren STM-Aufnahmen, wo gleichzeitig mehrere Terrassen und Inseln von geordneten Strukturen beobachtet werden, nähert sich die gemessene Belegung der mittleren Belegung. Die mittlere Belegung ist die Belegung gemittelt über einen größeren Bereich der Oberfläche. Zur Bestimmung der mittleren Belegung wurden die STM-Bilder mit der größten Fläche verwendet. Bei Raumtemperatur und einer Belegung mit geordneten Strukturen unter 100 % wurde das 2D-Gas aus TLM-Molekülen beobachtet (s. Abschn. 5.3). Die TLM-Moleküle im 2D-Gas waren sehr mobil und ließen sich mit dem STM nicht abbilden. Somit bezieht sich die Belegung, die anhand der STM-Bilder bei Raumtemperatur bestimmt wurde, nur auf den Anteil der in Inseln oder an Stufen adsorbierten TLM-Moleküle.

Eine Besonderheit bei der Probenpräparation gibt es beim Experiment 1. Das Aufdampfen wurde in zwei Teilen mit einem zeitlichen Abstand von ca.

7 Stunden durchgeführt. Im ersten Teil wurde die TLM-Substanz auf eine heiße Probe (~ 367 K) aufgedampft. Die Aufdampfzeit betrug ca. 5 s. Die STM-Messungen zeigten fast keine Substanz auf der Au(111)-Oberfläche, außer geringen Mengen, die in Form von kleinen Clustern an Stufenkanten des Substrats adsorbiert waren, sowie in der Form einer sehr verdünnten 2D-Gasphase, durch welche ausgeprägte Störungen beim Scannen auftraten. Im zweiten Teil wurden die TLM-Moleküle auf der Substratoberfläche bei Raumtemperatur aufgedampft. Die Angaben zur Aufdampfrate und zur Aufdampfzeit in der Tabelle 5.1 beziehen sich auf diesen zweiten Teil des Experimentes. Diese Besonderheit der Probenpräparation wird in den nachfolgenden Abschnitten bei der Erklärung der Beobachtungen berücksichtigt.

Mithilfe der mit der Quarzmikrowaage bestimmten Aufdampfrate, der Aufdampfzeit und der erhaltenen globalen Belegung wurde für einen Teil der Experimente die Quarzmikrowaage-Dosis D_{100} für eine Belegung von 100 % der Oberfläche mit geordneten Strukturen gemäß der Gl. (3-12) ermittelt. Die starke Streuung der Dosiswerte reflektiert die von Experiment zu Experiment abweichende Aufdampfgeometrie. Bei den Experimenten 1, 5 und 6 war die Au(111)-Probe während des Bedampfens auf dem Halter der Magnetschiebedurchführung, während sie beim Experiment 7 am Manipulator befestigt war. Die Positionierung der Probe im Probenstrahl mithilfe der Magnetschiebedurchführung war schlecht reproduzierbar. Außerdem führte die deutlich tiefere Temperatur der Probe bei dem Experiment 7 wahrscheinlich zu einer Erhöhung des Haftfaktors und dadurch zu einer Verringerung der für eine Belegung von 100 % erforderlichen Dosis.

Vor den ersten STM-Messungen an den TLM-Schichten nach dem Aufdampfen wurde die Probe bei Raumtemperatur temperiert. Eine weitere Probenpräparation zum Zweck der Untersuchung der strukturellen Umwandlungen in der Monolage bestand in kurzem Tempern des Substrats bei höheren Temperaturen. Solche Probenpräparation wurde bei den Experimenten 1, 5 und 7 durchgeführt. Die Experimente zum Tempern der Schichten sind in der Tabelle 5.2 aufgelistet. Jedes Experiment wird im Folgenden durch die Nummer des Vorgängerexperimentes, das ein Aufdampfexperiment aus der Tabelle 5.1 ist, und eine zusätzliche der Reihenfolge der Durchführung entsprechende eigene Nummer bezeichnet. Außer den STM-Messungen bei Raumtemperatur wurden auch Tieftemperaturmessungen durchgeführt. Diese wurden bei dem Experiment 7.1 direkt im Anschluss an das Tempern gemacht. Das erfolgte durch eine schnelle Abkühlung des Substrats von den hohen Temperaturen beim Tempern (400 K) bis tiefen Temperaturen im Bereich von 85 K bis 120 K mit einer mittleren Geschwindigkeit der Abkühlung von ca. $2 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabelle 5.2: Angaben zu dem Tempern der TLM-Schichten.

| Experiment | T_{Substrat} (K) | Dauer |
|------------|---------------------------|--------|
| 1.1 | 380 | 5 min |
| 1.2 | 400 | 10 min |
| 5.1 | 400 | 30 min |
| 7.1 | 400 | 10 min |

Die Ermittlung der Parameter der Einheitszellen der beobachteten geordneten Strukturen erfolgte bei den β - und η -Strukturen jeweils nach dem Verfahren I und II (s. Anhang H), denn es gab nicht ausreichend großflächige STM-Messungen für diese Strukturen. Im Gegensatz dazu konnten solche Daten für die α -Struktur mit ausreichender Qualität gewonnen werden, deshalb wurde ihre Einheitszelle nach dem Verfahren III bestimmt. Die Parameter der Einheitszellen sind in der Tabelle 5.3 gezeigt.

Tabelle 5.3: Parameter der Einheitszellen der beobachteten TLM Strukturen. Bezeichnungen: **a** und **b**: Basisvektoren der Einheitszelle, γ : eingeschlossener Winkel, N_{EZ} : Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle. Die nach dem Verfahren I und III gewonnenen Werte der Einheitszellenparameter sind mit ihren 95 %-igen Vertrauensbereichen gegeben. Die nach dem Verfahren II bestimmten Werte sind mit Konfidenzbereichen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % gegeben. Für Details zu den Verfahren siehe Anhang H.

| Struktur | $ \mathbf{a} $ (nm) | $ \mathbf{b} $ (nm) | γ (°) | Verfahren | N_{EZ} | Fläche (nm ²) pro Molekül in der EZ |
|----------|------------------------|------------------------|-----------------|-----------|-----------------|---|
| α | 1.34 ± 0.02 | 3.41 ± 0.10 | 90.4 ± 0.3 | III | 2 | 2.29 ± 0.08 |
| β | 1.81 ± 0.10 | 7.44 ± 0.34 | 102.5 ± 2.6 | I | 6 | 2.19 ± 0.16 |
| β | 1.95 ± 0.03 | 7.74 ± 0.10 | 106.2 ± 6.4 | II | 6 | 2.41 ± 0.09 |
| η | 3.01 ± 0.07 | 3.00 ± 0.09 | 120.3 ± 4.1 | I | 3 | 2.59 ± 0.15 |
| η | 3.01 ± 0.20 | 2.99 ± 0.20 | 119.9 ± 5.4 | II | 3 | 2.60 ± 0.33 |

5.2 Monolagen

Geordnete Schichten aus TLM-Molekülen bei einer Bedeckung bis maximal 1 ML wurden bei dem Experiment 5 (s. Tabelle 5.1) beobachtet. Im Bereich von 1.0 ML bis ca. 1.2 ML wurden geordnete Monolagen und kleine ungeordnete Cluster aus TLM-Molekülen beobachtet. Das Scannen bei diesen Bedingungen war sehr oft mit ausgeprägten Störungen durch Ziehen von TLM-Molekülen

mit der Tunnelspitze verbunden. Durch das Scannen an einer Stelle wurden diese Cluster teilweise von der Oberfläche entfernt. Die in diesem Abschnitt gezeigten STM-Bilder wurden in der Regel nach einigen vorhergehenden STM-Messungen an derselben Stelle aufgenommen.

In Abbildung 5.1 ist ein Übersichtsbild einer TLM-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche ca. 6 Tagen nach dem Aufdampfen im Experiment 5 gezeigt. Es ist ersichtlich, dass sich große strukturell geordnete Domänen gebildet haben. Eine nähere Betrachtung zeigt, dass zwei strukturell verschiedenen Phasen vorliegen. Auf den zwei unteren Terrassen im Bild (rechts unten) befinden sich Domänen aus einer und derselben Struktur, die hier im Folgenden den Namen α trägt. Auf der obersten Terrasse ist eine andere Phase zu beobachten, welche aus einer anderen Struktur gebildet ist, die hier den Namen β trägt. Die α -Struktur wurde häufiger beobachtet.

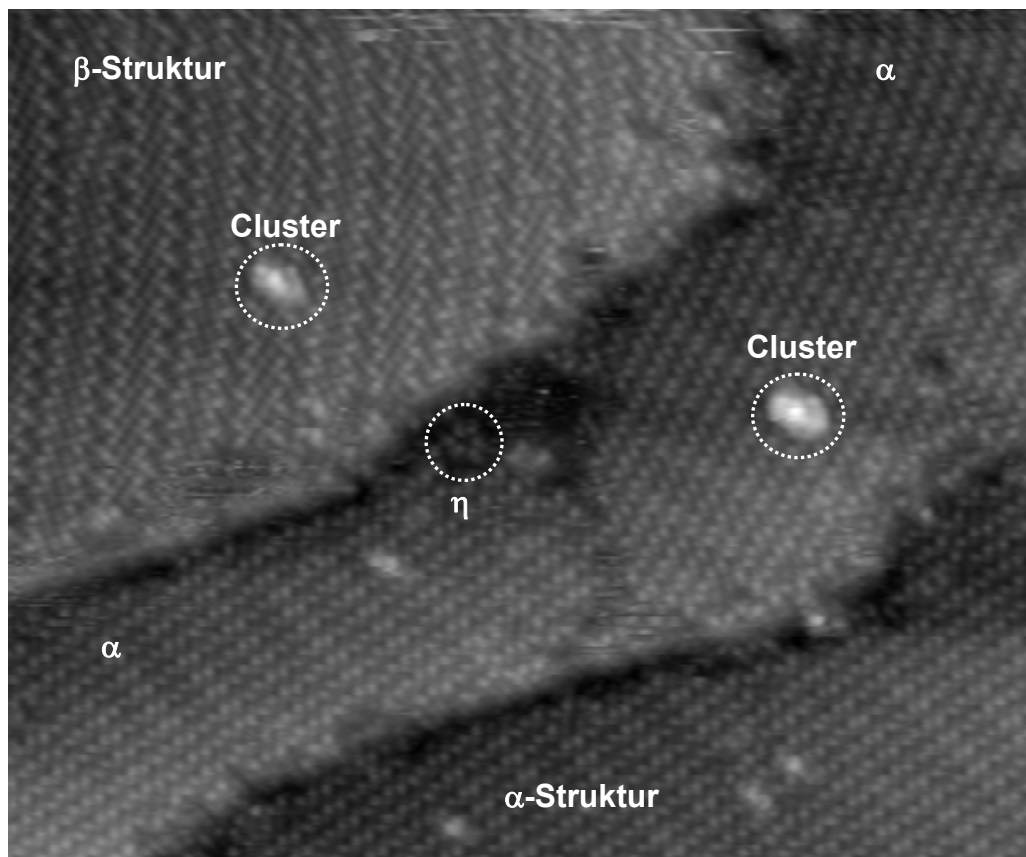


Abbildung 5.1: Ein STM-Übersichtsbild einer geordneten TLM-Schicht (Bedeckung ~ 1 ML) auf Au(111) mit Domänen auf drei aufeinander folgenden Terrassen der Substratoberfläche. Es wurden Domänen von zwei Typen von geordneten Strukturen (genannt α - und β -Struktur) mit verschiedener struktureller Ordnung identifiziert. Kleine ovale Cluster und eine Einheit der η -Struktur (s. Abschn. 5.3) sind mit gepunkteten Kreisen angedeutet. Bild-Parameter: 61.5 nm \times 51.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.41$ V, $I = 1.3$ pA).

5.2.1 Die α -Struktur

Sehr große und nahezu defektfreie Domänen der α -Struktur wurden nach Tempern bis 400 K beobachtet (im Experiment 5.1), wie in Abbildung 5.2 gezeigt ist. Die $22\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist als kleine Höhenmodulation der geordneten TLM-Monolage erkennbar. Aus mehreren solchen STM-Bildern wie in Abbildung 5.2 wurden die Parameter der Einheitszelle der α -Struktur ermittelt (s. Abschn. 5.1). Die Einheitszelle der α -Struktur ist mit einem Winkel von $90.4 \pm 0.3^\circ$ fast rechtwinklig. Die Längen der Vektoren **a** und **b** betragen 1.34 ± 0.02 nm bzw. 3.41 ± 0.10 nm (s. Tabelle 5.3).

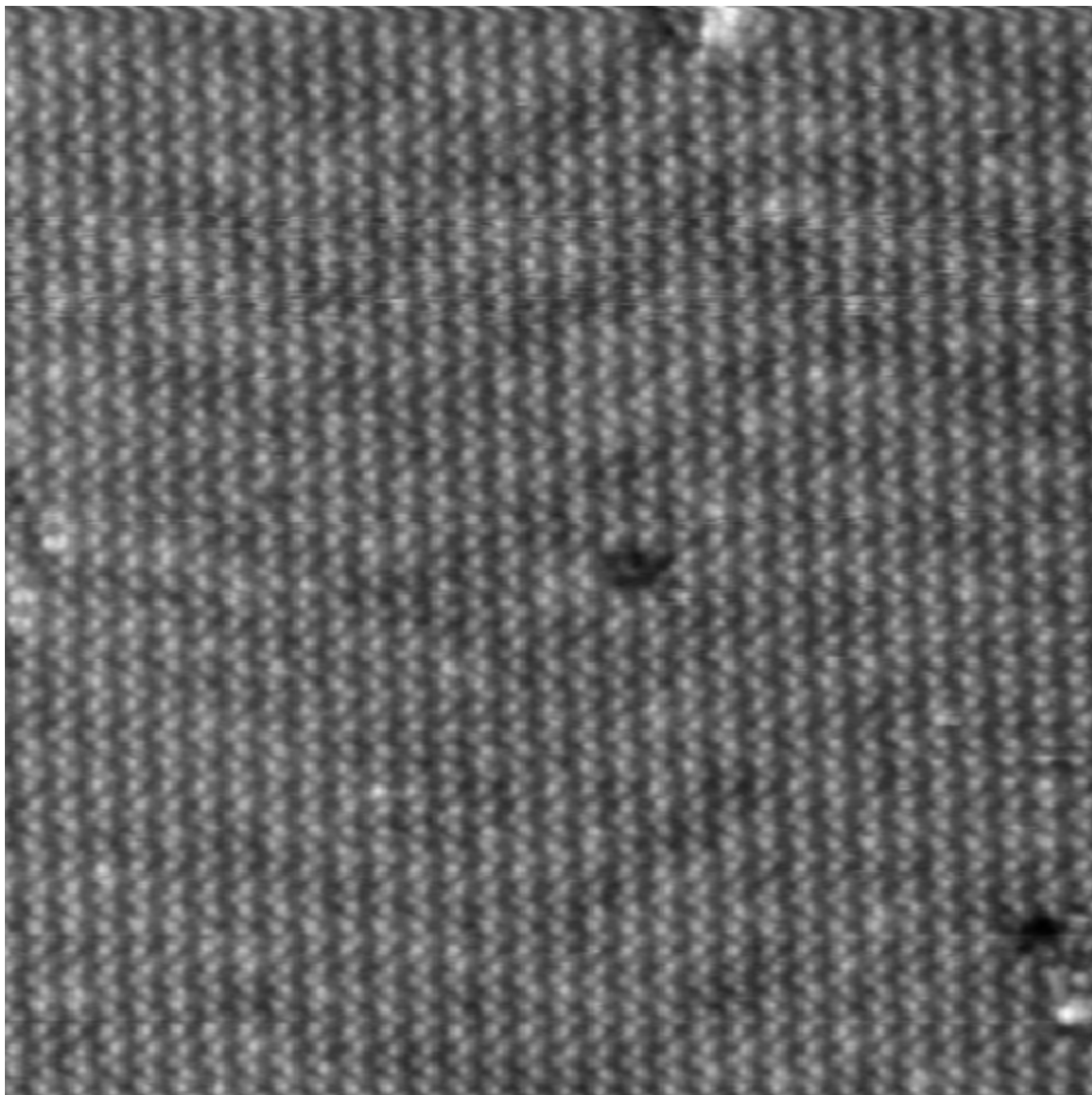


Abbildung 5.2: STM Bild (42.7 nm \times 42.7 nm (unentzerrt), $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.5$ pA) von einer großen Domäne der α -Struktur vom TLM auf Au(111). Substrat bei Raumtemperatur (RT) während des Aufdampfens. STM-Aufnahme bei RT nach vorhergehendem Tempern bis 400 K. Die $22\times\sqrt{3}$ -Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche ist als langwellige Modulation erkennbar.

In Abbildung 5.3 ist der Bereich in der Mitte des Bildes in Abbildung 5.2 vergrößert dargestellt. Hier lässt sich eine Leerstelle beobachten. Die Leerstelle besteht aus zwei Gruppen von je drei fehlenden nahe aneinander liegenden topographischen Erhebungen, die im Bild mit weißen Kreisen angedeutet sind. Die Einheitszelle der α -Struktur ist links im Bild dargestellt. Wie im Bild zu sehen, enthält die α -Einheitszelle zwei sehr ähnliche im Aussehen aber unterschiedlich orientierte Gruppen von je drei topographischen Erhebungen. Eine solche Gruppe aus diesen drei topographischen Erhebungen – zwei größeren und einer kleineren – wird im Folgenden als Element, bzw. als Strukturmotiv der α -Struktur bezeichnet.

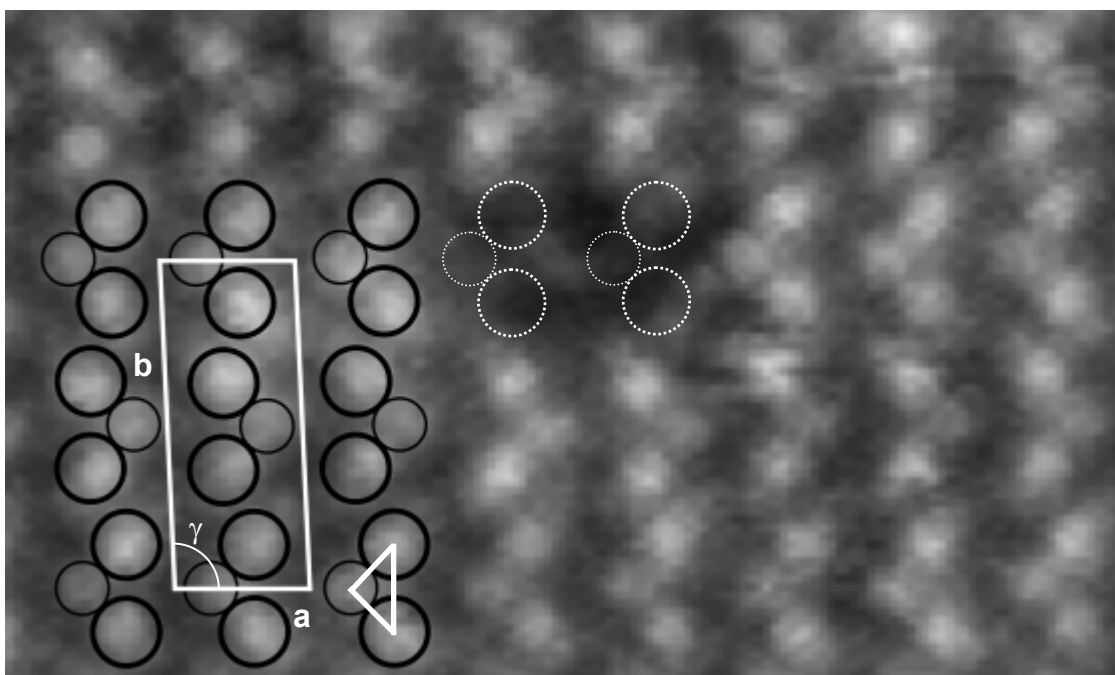


Abbildung 5.3: Ein Ausschnitt (11.3 nm x 6.73 nm) aus der Mitte des STM Bildes in Abbildung 5.2, in dem eine Leerstelle in der geordneten Monolage sichtbar ist. Das α -Struktur-Motiv bestehend aus drei topographisch verschiedene Tunnelmaxima in einer Dreieckanordnung (weißes Dreieck) ist schematisch mit schwarzen Kreisen angedeutet. Die α -Einheitszelle und die zugehörigen Vektoren **a** und **b** sind links im Bild gezeigt. Die an der Leerstelle fehlenden Tunnelmaxima sind mit gepunkteten weißen Kreisen angedeutet.

Bei einer genaueren Betrachtung der Leerstelle in Abbildung 5.3 kann man jedoch feststellen, dass niedrigere topographische Erhebungen im Vergleich zu den Erhebungen der α -Struktur rechts in der Leerstelle existieren. Wie weiter unten in diesem Kapitel gezeigt wird, handelt es sich hier um ein flachliegendes TLM-Molekül, dessen topographischen Erhebungen durch eine kleinere z-Höhe charakterisiert sind. Demzufolge fehlt in der Leerstelle nur ein TLM-Molekül.

Neben den geordneten Strukturen in der Abbildung 5.1 sind einige ovale Objekte zu bemerken, die sich als Cluster aus TLM-Molekülen identifizieren

lassen. Eine genauere Betrachtung der Cluster bietet sich bei dem in Abbildung 5.4 gezeigten STM-Bild an. Dieses STM-Bild wurde ca. zwei Tage nach dem Aufdampfen aufgenommen. In diesem STM-Bild ist eine geschlossene Schicht gezeigt, die relativ defektreich ist und aus einigen Domänen der α -Struktur besteht, die im Bild schematisch abgegrenzt sind. Die Zuordnung von Domänen-grenzen beruht auf dem Strukturmotiv der α -Struktur, das in Abbildung 5.3 gezeigt ist. Dabei enthält eine Domäne nur solche Elemente, die der Anordnung in der α -Einheitszelle in der Abbildung 5.3 entsprechen.

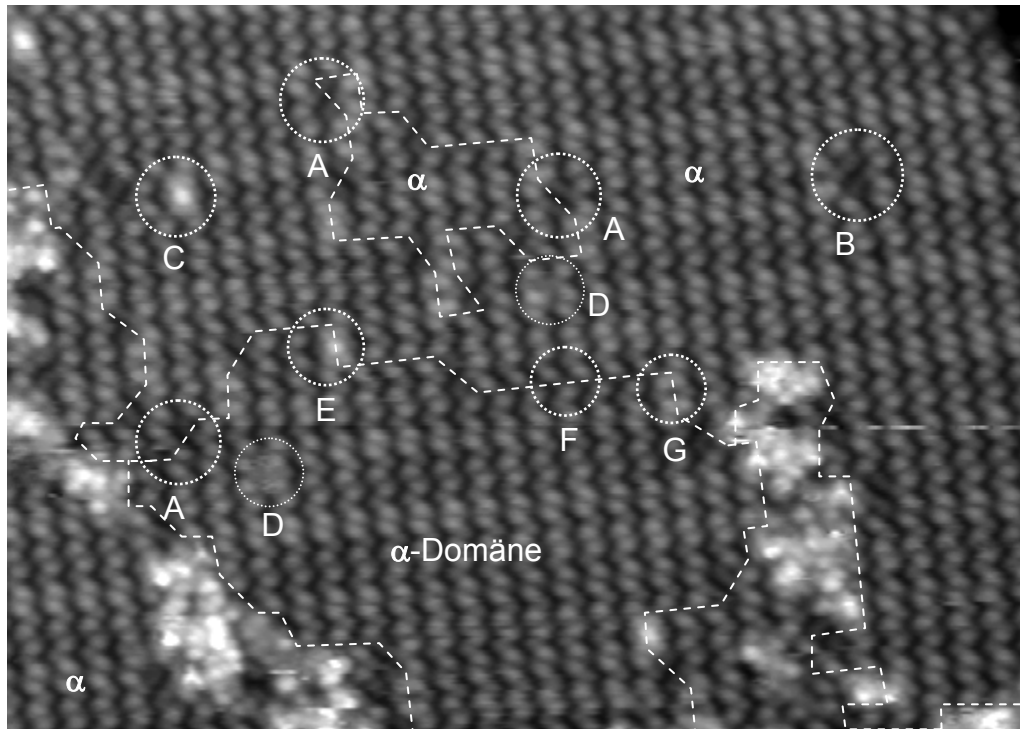


Abbildung 5.4: Ein STM-Bild ($40.9 \text{ nm} \times 29.0 \text{ nm}$, $U_{\text{Probe}} = 1.36 \text{ V}$, $I = 2.0 \text{ pA}$) von einer mit Domänen der α -Struktur bedeckten Terrasse der Au(111)-Oberfläche. Es wurden ungeordnete Cluster beobachtet, die in der Monolage eingebettet waren. Zur Veranschaulichung sind die Domänen der α -Struktur durch gepunktete Linien abgegrenzt. Einige Defekte innerhalb der Domänen (B, C, D) und einige Stellen an den Domänen-grenzen (A, E, F, G) sind mit gepunkteten Kreisen angedeutet.

Hier erkennt man einige vergleichsweise große und relativ stabil abgebildete Cluster. Diese Cluster wurden als Strukturen ohne eine bestimmte interne Ordnung abgebildet. Die Unterscheidung einzelner Moleküle in den Clustern war nicht möglich. Einige von den Domänen im Bild sind durch die ungeordneten Bereiche der Cluster voneinander getrennt.

Die über der TLM-Schicht gemessene Höhe der Cluster im STM beträgt maximal 0.25 nm . Bei Berücksichtigung der maximalen Dicke der α -Struktur-Schicht von ca. 0.34 nm (s. Abschn. 5.3), ergibt sich eine maximale Clusterhöhe über der Au(111)-Oberfläche von ca. 0.59 nm . Es lässt sich daher vermuten, dass die Cluster im Vergleich zu der geordneten α -Struktur eine höhere Menge

an Molekülen pro Flächeneinheit enthalten, bzw. durch eine höhere Bedeckung charakterisiert sind. Diese Tatsache und die beobachtete Unordnung in den Clustern bedeutet, dass eine gewisse Menge an Molekülen in den Clustern in einer stärker gekippten Lage relativ zur Oberfläche im Vergleich zu den Molekülen in der α - und β -Struktur ist. Diese Moleküle können dabei mit ihren reaktiven Gruppen (Amid-Gruppen) deutlich näher an die Au(111)-Oberfläche kommen und können folglich stärker adsorbiert werden.

Die Beobachtungen von Clustern nahe an freien Bereichen der Au(111)-Oberfläche (s. Abb. 5.1) lassen sich mit einer großen Diffusionsbarriere bei Raumtemperatur für die Diffusion einzelner TLM-Molekülen auf der geordneten TLM-Monolage oder mit einer verhältnismäßig starken Anbindung der TLM-Molekülen in den Clustern und an der Au(111)-Oberfläche erklären. Eine Anbindung in den Clustern könnte H-Brücken und van-der-Waals-Wechselwirkungen involvieren. Die Anbindung an der Au(111)-Oberfläche könnte bei der Carbonyl-Gruppe durch Physisorption oder sogar durch Chemisorption [16] erfolgen.

Die Domänengrenzen der α -Struktur charakterisieren sich durch die Stellen E, F und G. An der F-Domänengrenze lässt sich eine typische Versetzung der α -Domänen zueinander erkennen. Die Stelle F liegt an der kürzeren Seite der α -Einheitszelle. An der längeren Seite der α -Einheitszelle beobachtet man die Stellen E und G. Sie unterscheiden sich durch ein zusätzliches Tunnelmaximum bei E, das bei G nicht beobachtet wird.

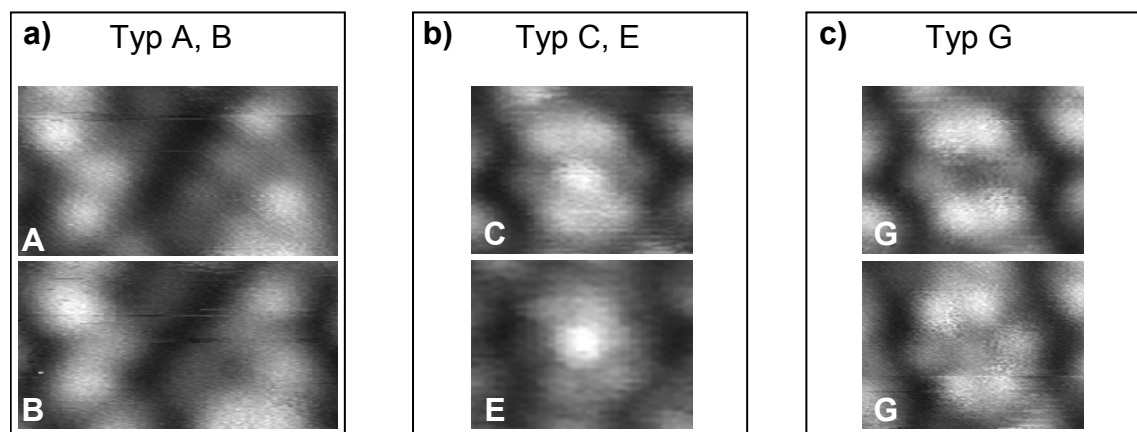


Abbildung 5.5: Defekte und Stellen an Domänengrenzen in der α -Struktur. a), b) und c) Jeweils zwei Bilder mit unterschiedlichem Tunnelkontrast von den häufigsten Typen.

Die beobachteten strukturellen Defekte und Domänengrenzen der α -Struktur in Abbildung 5.4 haben manche Ähnlichkeiten. Der Defekt C und die Stelle E an der Domänengrenze sind identisch im Aussehen.

Bei den Defekten D lässt sich im STM-Bild das Verschwinden der für die α -Struktur charakteristischen Vertiefungen zwischen den Tunnelmaxima aus benachbarten Einheitszellen bemerken.

Die Stellen A befinden sich an Teilen der Domänengrenze, die in Abbildung 5.4 schräg gezeichnet wurden. An solchen Stellen wurde in bestimmten Fällen eine reversible Änderung der Geometrie der Tunnelmaxima beobachtet. Das hat die Zuordnung der TLM-Moleküle zu den Tunnelmaxima in den STM-Bildern der α -Struktur ermöglicht. Die reversible Änderung der Orientierung eines α -Struktur-Motivs, beobachtet an einer solchen A-Stelle, ist in Abbildung 5.6 veranschaulicht.

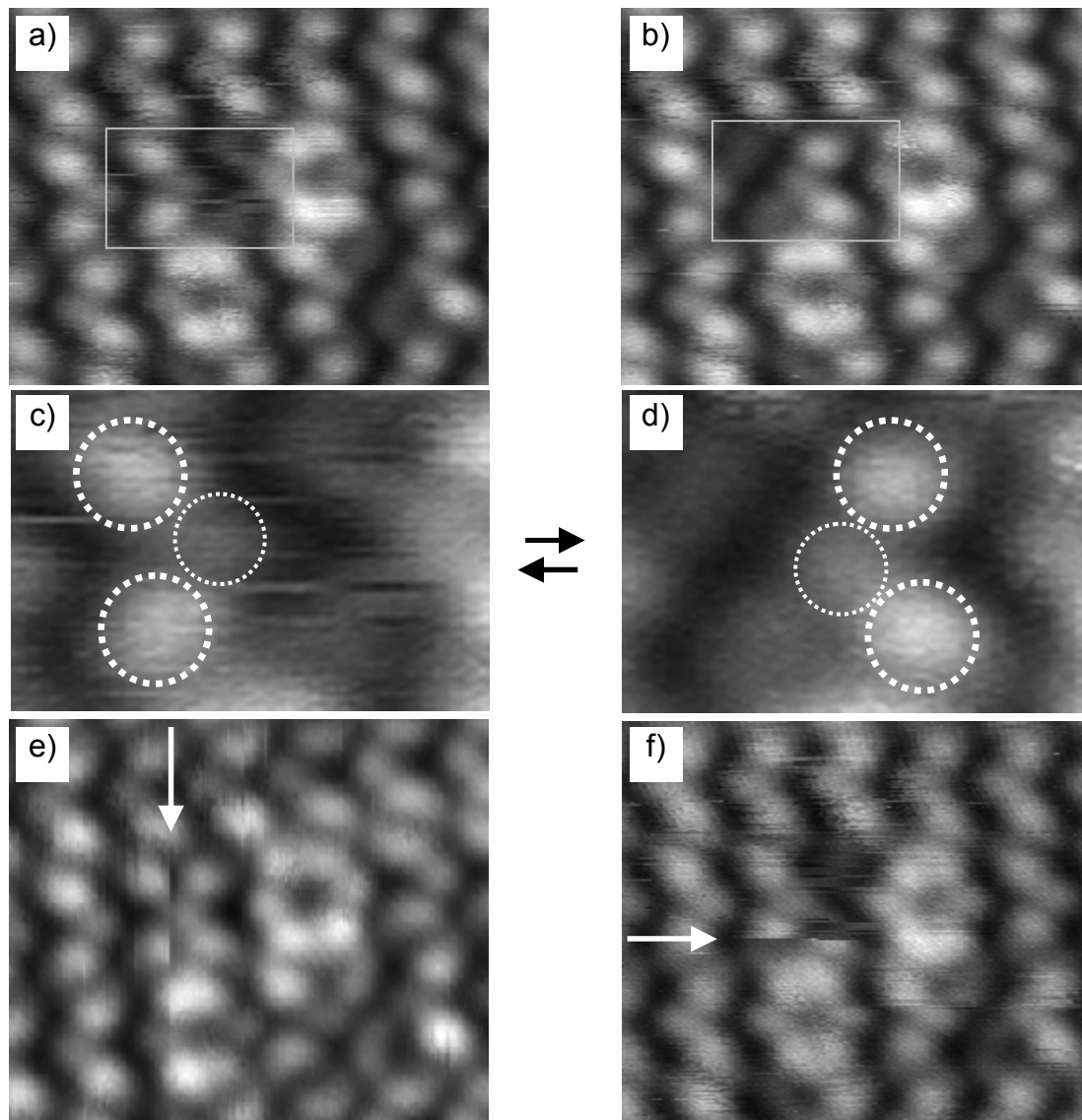


Abbildung 5.6: Ein Defekt (genannt im Folgenden „Schalter“) an der Domänengrenze zwischen zwei α -Domänen in der Abbildung 5.4. a) STM-Bild der Geometrie A. b) STM-Bild der Geometrie B. c) bzw. d) Vergrößerte Ansichten der in a) bzw. b) markierten rechteckigen Bereiche. Die „schaltenden“ Tunnelmaxima sind mit gepunkteten Kreisen angedeutet. Ein reversibles „Umschalten“ zwischen den zwei Geometrien A und B wurde beobachtet. e) bzw. f) STM-Bilder, in welchen das Moment des „Umschaltens“ (markiert durch den weißen Pfeil) aufgenommen wurde.

Diese reversible Änderung („Umschalten“) wurde innerhalb von 29 Stunden 14 Mal beobachtet. Aus den STM-Messungen lässt sich nicht schließen, ob

das „Umschalten“ nur beim Scannen passiert oder unabhängig davon. Die Position „links“ des „Schalters“ ist in Abbildung 5.6 (a) bzw. (c) gezeigt und die Position „rechts“ ist in Abbildung 5.6 (b) bzw. (d) gezeigt. In wenigen STM-Bildern an dieser Stelle ist der Moment des „Umschaltens“ aufgenommen. Solche zwei Bilder sind in Abbildung 5.6 (e) und (f) gezeigt. Die weißen Pfeile in diesen Bildern zeigen die Stelle, wo beim Scannen das „Umschalten“ passiert ist. Diese Pfeile zeigen gleichzeitig in die schnelle Scanrichtung des jeweiligen Bildes. Sie teilen formell jedes Bild in zwei Bereichen, nämlich den Bereich vor dem „Umschalten“ bzw. nach dem „Umschalten“. Vor dem Umschalten wird eine von den Orientierungen des α -Strukturmotivs beobachtet, nach dem Umschalten wird die andere Orientierung beobachtet. Alle Teilbilder zeigen prinzipiell einen und denselben Vorgang. Von den beiden Bildern (e) und (f) lässt sich schließen, dass beim „Umschalten“ immer nur eine von den beiden Orientierungen des α -Struktur-Motivs erscheint. Da die Umgebung dieses Struktur-Motivs dabei unverändert bleibt, lässt sich schließen, dass das α -Struktur-Motiv gleichzeitig die kleinste Einheit der α -Struktur präsentiert, nämlich ein TLM-Molekül.

5.2.2 Die β -Struktur

Die STM-Messungen an Domänen der β -Struktur zeigen eine große und kompliziert aussehende Einheitszelle. Ein STM-Bild der β -Struktur und die dazugehörige Einheitszelle sind in der Abbildung 5.7 gezeigt. Aus einigen solchen STM-Bildern mit ausreichender Größe und Qualität wie in Abbildung 5.7¹ wurden die Parameter der Einheitszelle der β -Struktur ermittelt (s. Abschn. 5.1). Die Einheitszelle der β -Struktur hat einen Winkel von $106.2 \pm 6.4^\circ$. Die Längen der Vektoren **a** und **b** betragen 1.95 ± 0.03 nm bzw. 7.74 ± 0.10 nm. Diese Daten sind in der Tabelle 5.3 zusammengefasst.

Wieder lassen sich spezifische Gruppen aus Tunnelmaxima feststellen. Diese von ihnen, die dem α -Struktur-Motiv ähnlich aussehen, wurden mit derselben vereinfachten Kennzeichnung durch Kreisen versehen. Außer einem ähnlichen Aussehen zeigen die Tunnelmaxima in der β -Struktur im Rahmen der experimentellen z-Auflösung dieselbe maximale z-Höhe wie die Tunnelmaxima in der α -Struktur (0.34 nm). Außer diesen Tunnelmaxima lassen sich auch andere kleinere Tunnelmaxima (von niedrigeren topographischen Erhebungen) beobachten. Diese sind exemplarisch mit kleineren weißen Ellipsen gekennzeichnet und besitzen eine um ca. 0.9 nm kleinere z-Höhe im Vergleich zu den höchsten Tunnelmaxima der β -Struktur, d.h. ca. 0.26 nm. Diese Tunnelmaxima

¹ Im oberen Teil dieses STM-Bildes lässt sich eine Verzerrung beobachten, die auf dem am Anfang dieser STM-Messung beobachteten Piezokriechen beruht. Wegen der Nichtlinearität dieses Vorgangs wurde keine Entzerrung vorgenommen. Die Einheitszelle ist im unteren Bereich des Bildes dargestellt, in dem die Verzerrung deutlich kleiner ist.

wurden in der normalen α -Struktur nicht beobachtet, außer an Stellen mit Defekten (s. Defekt B in Abb. 5.5, Seite 57) oder an manchen Stellen an den Phasengrenzen (s. Stelle A im selben Bild). Auch bei dem „Schalter“ lassen sich diese kleinen Tunnelmaxima (s. Abb. 5.6 (b) und (d), Seite 58) erkennen. Diese Tunnelmaxima gehören zu flachliegenden TLM-Molekülen. Diese Interpretation wird im Modell der β -Struktur (s. Abschn. 5.5.2) betrachtet. Folglich wird ein flachliegendes TLM-Molekül auf der Au(111)-Oberfläche durch topographische Erhebungen mit einer maximalen z-Höhe von 0.26 nm abgebildet.

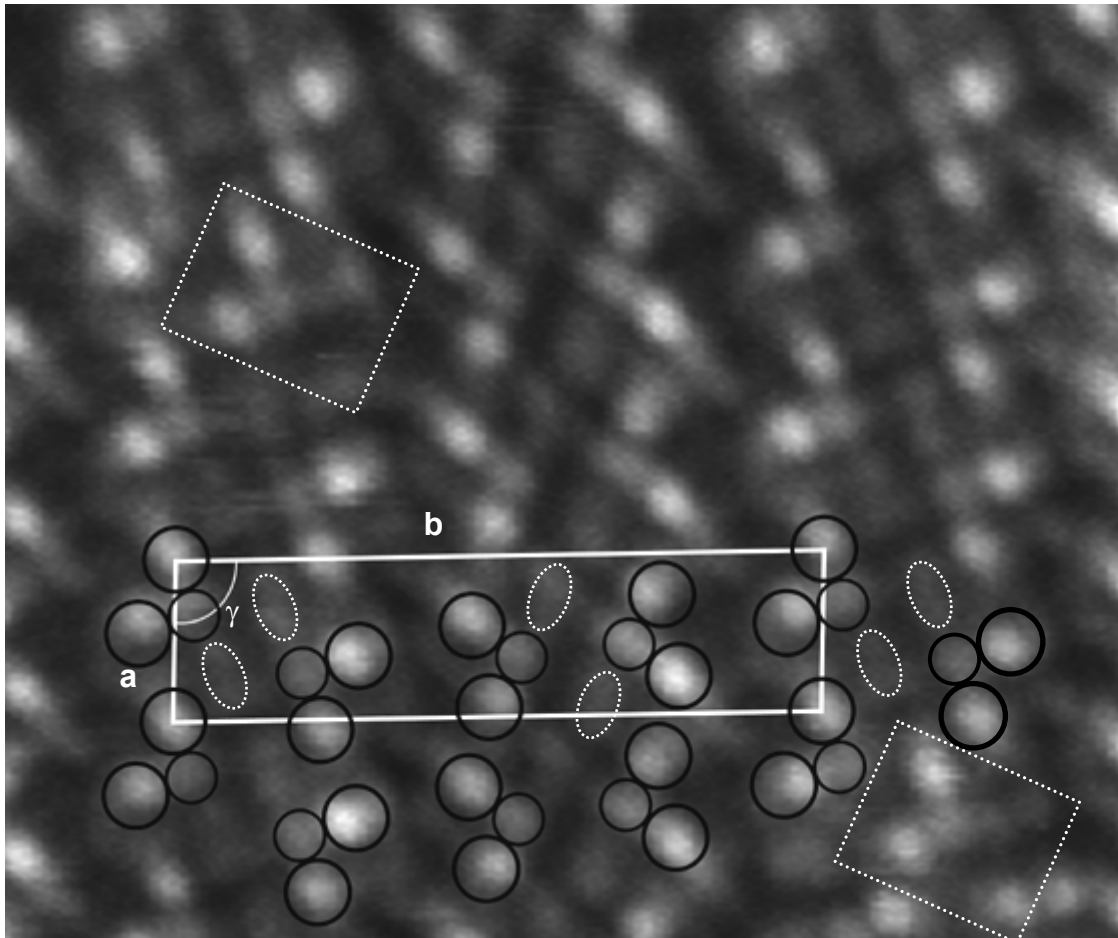


Abbildung 5.7: Ein STM-Bild (13.1 nm x 11.3 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.41$ V, $I = 0.9$ pA) der β -Struktur vom TLM auf Au(111), nicht getempert. Die Einheitszelle (markiert durch eine weiße ununterbrochene Linie) ist mit den zugehörigen Vektoren **a** und **b** gezeigt. Die der α -Struktur ähnlichen topographischen Erhebungen sind durch schwarze Kreise angedeutet. Weniger ausgeprägte topographische Erhebungen in der Einheitszelle sind durch gepunktete Ellipsen gekennzeichnet. Zwei Defektstellen sind durch gepunktete Rechtecke markiert.

Ferner lassen sich im Bild der β -Struktur zwei Defekte erkennen. Diese sind in Abbildung 5.7 durch weiße gepunktete Rechtecke markiert. Das sind topographische Erhebungen, die den topographischen Erhebungen der α -Struktur ähnlich sind. Sie passen nicht in die Periodizität der β -Struktur. Ein ge-

nauer Vergleich mit der α -Struktur zeigt, dass diese Defekte gewisse Ähnlichkeit mit der Stelle A an der α -Domänengrenze und dem Defekt B zeigen.

Ein STM-Bild aus dem Experiment 5.1, das Hinweise auf einen Zusammenhang zwischen den α - und β -Strukturen liefert, ist in Abbildung 5.8 gezeigt. Hier sind die α - und β -Phase zu sehen, die eine gemeinsame Phasengrenze haben. Die Phasengrenze verläuft entlang der kurzen Seite **a** der β -Einheitszelle, die in diesem Bild gleichzeitig parallel der $[1\bar{1}]$ -Richtung der α -Einheitszelle verläuft. Die Phasengrenze, die aus bestimmten Defekten besteht, zeigt eine strukturelle Periodizität.

Ein Vergleich zwischen dem Vektor **a** der β -Einheitszelle und dem $[1\bar{1}]$ -Diagonal in der α -Einheitszelle zeigt, dass der Letzte um ca. 1 % länger als die doppelte Länge des Vektors **a** ist. Dieser Unterschied kann durch die experimentelle Ungenauigkeit des STMs erklärt werden, die bei der Messung der Längen in diesem Bild hauptsächlich durch Drift oder Piezokriechen zustande kommt, denn die beiden Strecken liegen im Bild nicht entlang der schnellen Scanrichtung¹ (s. Abschn. 3.2.1). Unter Berücksichtigung dieser Fehlerquellen kann man schließen, dass der Fit zwischen den α - und β -Strukturen entlang der Phasengrenze im STM-Bild sehr gut ist.

Es lässt sich in diesem STM-Bild außerdem eine spiegelsymmetrische Version der β -Einheitszelle beobachten, die in Abbildung 5.7 gezeigt ist. Ein weiteres Merkmal der β -Struktur ist die mögliche Existenz von Versetzungen entlang des Vektors **a** der β -Einheitszelle. Eine solche Versetzung ist in Abbildung 5.8 durch eine schwarze gestrichelte Linie angedeutet. Auf dieser Versetzung beruht die Identifizierung von linear verlaufenden Ketten im Bild. Die Ketten sollen die Voraussetzung erfüllen, dass sie bei Versetzung entlang ihrer Richtung selbst unverändert bleiben.

Nicht alle linearen Ketten sehen im STM-Bild identisch aus. Zwei verschiedene Typen dieser Ketten, hier gekennzeichnet als Typ I und Typ II, lassen sich identifizieren. Sie sind nicht spiegelsymmetrisch zueinander. Die gemeinsamen Merkmale dieser Ketten sind die in Abbildung 5.7 (Seite 60) gezeigten Tunnelmaxima, aber bei den beiden Kettentypen unterscheiden sich die relativen Orientierungen dieser Tunnelmaxima bezüglich der Kettenfortpflanzungsrichtung. Die beiden Kettentypen sind mit jeweils einem Kettenglied in der Einheitszelle der β -Struktur vertreten. Die Ketten der β -Struktur (im Folgenden auch als β -Ketten bezeichnet) spielen eine wichtige Rolle für das Verständnis der η -Struktur (s. Abschn. 5.3.4) und ihren Zusammenhang mit der β -Struktur (s. Abschn. 5.3.5).

Die Phasengrenze im Bild besteht folglich aus einem Teil einer Kette vom Typ II. Rechts von der Phasengrenze gibt es ein Übergangsgebiet zur α -Struktur. Wie im Bild zu sehen ist, passt jede zweite Gruppe von drei Tunnel-

¹ Die schnelle Scanrichtung verläuft vertikal in dem in Abbildung 5.8 gezeigten Bild.

maxima an der Phasengrenze in die Periodizität der α -Phase rechts. Sie gehört gleichzeitig zur β -Struktur links von der Phasengrenze. D.h. an dieser Phasengrenze haben die Strukturen gemeinsame Elemente. Die andere Gruppe, die in der Periodizität der α -Struktur nicht passt, ist mit den an α -Phasengrenzen beobachteten A-Stellen identisch. Das bedeutet, dass auch diese Gruppe von Tunnelmaxima ein Äquivalent in der α -Struktur hat.

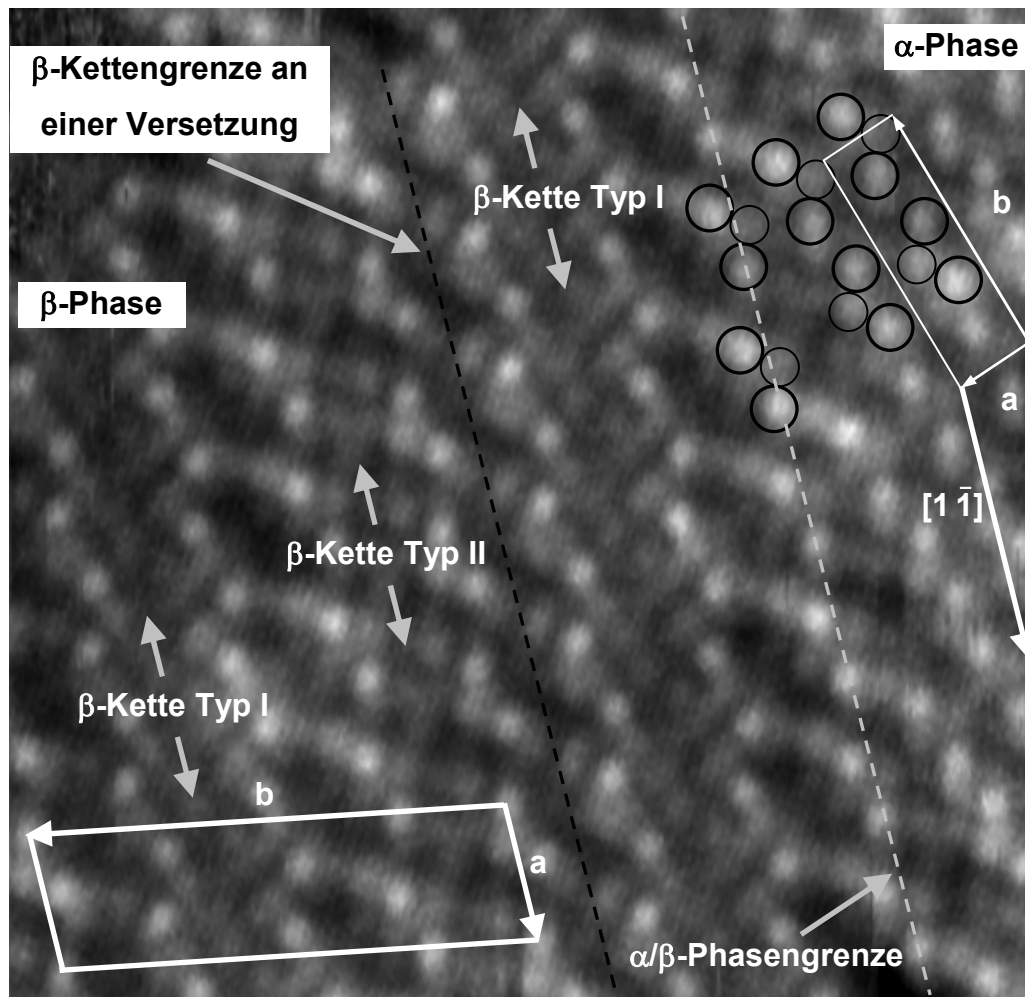


Abbildung 5.8: Ein STM-Bild ($14.7 \text{ nm} \times 14.7 \text{ nm}$, $U_{\text{Probe}} = 1.35 \text{ V}$, $I = 1.2 \text{ pA}$) an einer Phasengrenze zwischen der α - und der β -Phase. Monolage getempert bis 400 K . Die Einheitszellen der α - (oben rechts) und β - (unten links) Strukturen sind in weiß angedeutet. Zwei verschiedene Ketten aus Trimeren in der β -Struktur lassen sich unterscheiden. Sie sind als Typ I und Typ II indiziert. Eine Versetzung zwischen den Ketten entlang der Richtung **a** der β -Einheitszelle ist durch eine schwarze gestrichelte Linie angedeutet. Eine graue gestrichelte Linie markiert die α - β -Phasengrenze. Die $[1 \bar{1}]$ -Richtung in der Einheitszelle der α -Struktur ist durch einen weißen Pfeil angedeutet.

5.3 Submonolagen und 2D-Gasphase

5.3.1 Die 2D-Gasphase aus TLM-Molekülen

Wenn etwas weniger Substanz als 1 ML aufgedampft wird, beobachtet man geordnete Inseln in Kombination mit der freien Au(111)-Oberfläche (s. Abb. 5.9 a). Allerdings waren die Tunnelbedingungen an der freien Goldoberfläche bei Raumtemperatur sehr instabil, vermutlich wegen der Diffusion von TLM-Molekülen. Diese Moleküle konnten bei Raumtemperatur mit STM bei den niedrigsten erreichbaren Tunnelströmen nicht einzeln abgebildet werden. Sie werden im Folgenden als 2D-Gasphase der TLM-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche bezeichnet. Diese 2D-Gasphase wurde bei tiefen Temperaturen nicht gefunden. Ähnliches Verhalten wurde auch bei dem deutlich kleineren Molekül PTCDA auf Ag(110) bei niedrigem Tunnelwiderstand beobachtet [97]. Dieses Verhalten wurde einer verstärkten Wechselwirkung zwischen der Spitze und der Moleküle zugeschrieben.

In Abbildung 5.9 sind STM-Bilder gezeigt, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Neben den geordneten Inseln der α -Struktur sind Bereiche mit der 2D-Gasphase gezeigt. In Abbildung 5.9 (a) ist auf der Au(111)-Oberfläche neben den α -Domänen weniger Rauschen als in Abbildung 5.9 (b) zu sehen. Die Au(111)-Oberfläche lässt sich an bestimmten Stellen abbilden, wie im Profilschnitt A in Abbildung 5.9 (c) gezeigt ist. In diesem Profilschnitt wurde eine maximale z-Höhe der α -Struktur über der Oberfläche von ca. 0.34 nm gemessen. Das stimmt mit den anderen Messungen der Höhe der α -Struktur bei Raumtemperatur überein. Im Unterschied dazu beobachtet man im Profilschnitt B durch die 2D-Gasphase in Abbildung 5.9 (d), dass die Au(111)-Oberfläche nicht erkennbar ist. Aus dem Profilschnitt ergibt sich für die 2D-Gasphase eine maximale z-Höhe im Bereich von ca. 0.34 nm, d.h. identisch mit der maximalen z-Höhe der α - und β -Struktur. Diese z-Höhe ist somit größer als die maximale z-Höhe eines flachliegenden TLM-Moleküls in der β -Struktur (0.26 nm). Daher kann man vermuten, dass im 2D-Gas außer flach liegenden TLM-Molekülen auch Dimere vorhanden sind, die jedoch bei Raumtemperatur sehr mobil auf der Au(111)-Oberfläche sind oder sich dynamisch bilden und zersetzen, so dass sie im STM nicht beobachtet werden können.

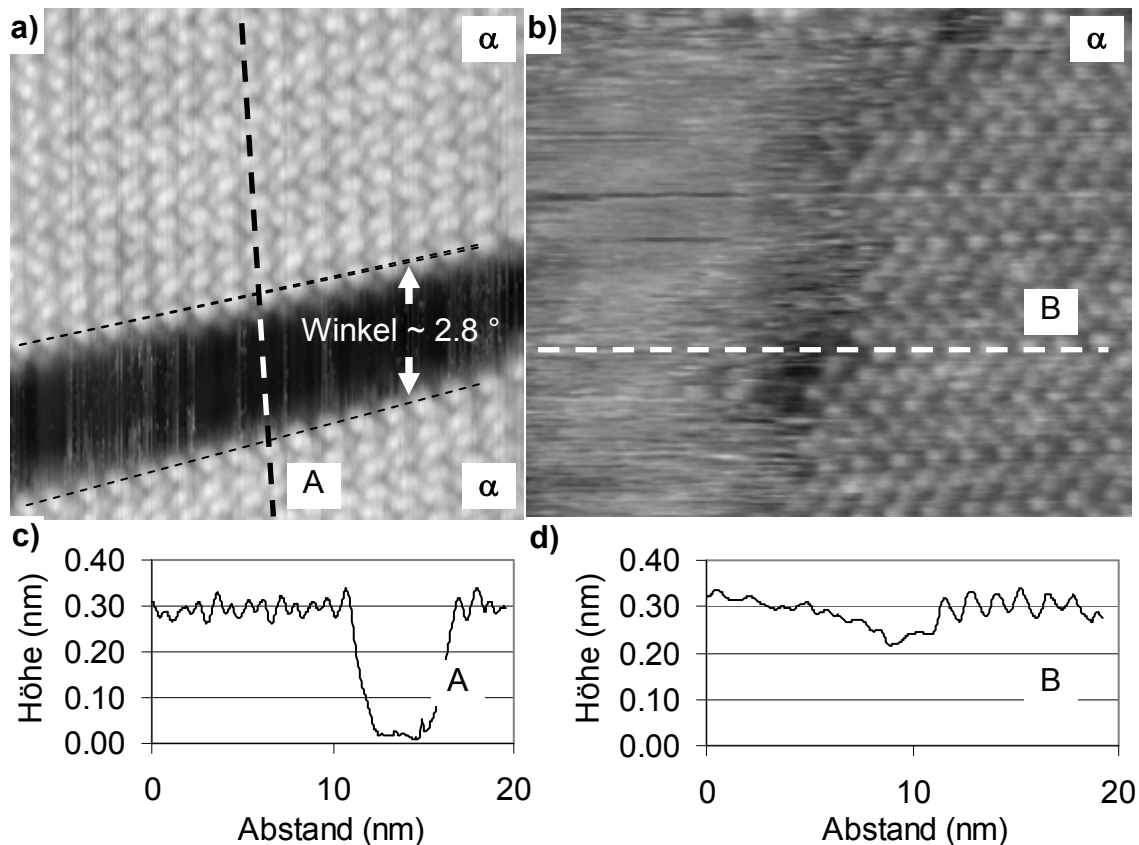


Abbildung 5.9: Die TLM-2D-Gasphase auf der Au(111)-Oberfläche in der Submonolagenbedeckung, getempert bei Raumtemperatur. a) Ein STM-Bild ($U_{\text{Probe}}=1.18$ V, $I=1.4$ pA, 20.4 nm x 20.4 nm) bei Raumtemperatur, in dem zwei Inselränder der α -Struktur erkennbar sind. Der Winkel zwischen den Inselrändern beträgt ca. 2.8° . b) Ein STM-Bild ($U_{\text{Probe}}=1.21$ V, $I=0.6$ pA, 20.9 nm x 17.8 nm) mit der α -Struktur und der 2D-Gasphase (links im Bild) bei Raumtemperatur. c) Profilschnitt A durch zwei Inseln der α -Struktur und eine Stelle auf der Au(111)-Terrasse ohne 2D-Gas. d) Profilschnitt B durch die eine Insel der α -Struktur und durch das 2D-Gas auf der Au(111)-Oberfläche. Die lokale „z-Höhe“ des 2D-Gases ist relativ zur z-Höhe der α -Struktur gezeigt.

Der wesentliche Unterschied zwischen den beiden Bildern (a) und (b) in Abbildung 5.9 besteht in der Orientierung der Domänen relativ zur freien Stelle auf der Au(111)-Oberfläche, bzw. in dem Typ der entsprechenden Inselgrenze. Bei dem Bild (a) verläuft die Inselgrenze entlang der kurzen Seite der α -Einheitszelle, während sie im Bild (b) hauptsächlich entlang der langen Seite der α -Einheitszelle verläuft. Es gibt daher möglicherweise einen Zusammenhang zwischen der Dichte des 2D-Gases und der Art der α -Inselgrenzen, die das 2D-Gas begrenzen (s. Abschn. 5.5.1).

Viele verschiedene Orientierungen der α -Inseln und Domänen relativ zueinander wurden in den STM-Bildern festgestellt, wie z.B. in Abbildung 5.9 (a). Hier beträgt der Winkel zwischen den Inselgrenzen ca. 2.8° . Auch kleinere und größere Winkel wurden in anderen STM-Bildern beobachtet. Es wurde keine präferenzielle relative Ausrichtung zum Substrat oder zwischen den Inseln oder Domänen festgestellt.

5.3.2 Die defektreichen Strukturen

Es wurden auch TLM-Strukturen beobachtet, die der α - und β -Struktur sehr ähnlich sind. Die experimentellen Befunde über diese Strukturen werden in diesem Abschnitt betrachtet. Da sie jedoch nicht signifikant zu den Schlussfolgerungen in diesem Kapitel beitragen, werden sie in den weiteren Abschnitten nicht diskutiert.

Die Beobachtungen bei einer niedrigeren Bedeckung (~ 0.4 ML) zeigen, dass die Defektdichte in der α -Struktur mit abnehmender Bedeckung möglicherweise zunimmt. Dabei kann es zur Ausbildung von Bereichen kommen, in denen die Defekte eine periodische Anordnung zeigen, d.h. es bildet sich eine andere Struktur, wie das in Abbildung 5.10 gezeigt ist.

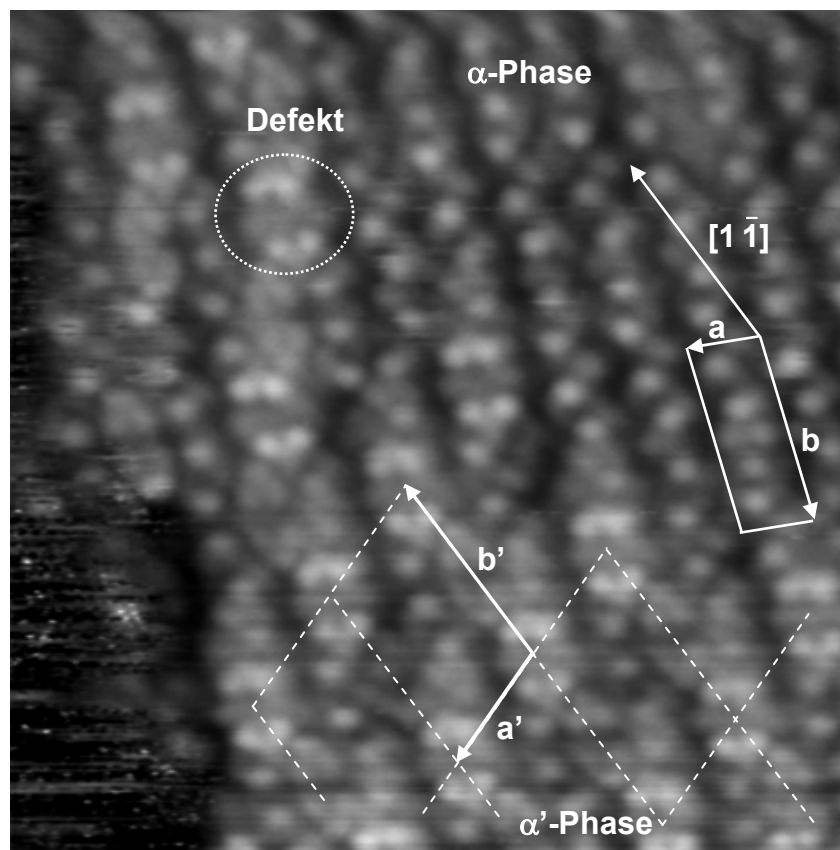


Abbildung 5.10: Die defektreiche α -Struktur bei niedriger Bedeckung und eine Domäne aus „geordneten“ Defekten, bezeichnet als α' -Phase. Ein Defekt ist mit einer gepunkteten Ellipse gekennzeichnet. Die Periodizität der α' -Struktur ist durch gepunktete Linien zwischen den Defektzentren angedeutet. Die 2D-TLM-Gasphase ist am linken Bildrand erkennbar. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.20$ V, $I = 0.5$ pA, 14.9 nm x 14.9 nm.

Diese Struktur wird im Folgenden wegen ihrer Verwandtschaft mit der α -Struktur und wegen ihres Auftretens innerhalb der α -Inseln oder in deren Randbereichen als α' -Struktur bezeichnet. Die α' -Struktur wurde bei einer Bedeckung von < 1 ML und bei Raumtemperatur nur im Experiment 1 beobachtet.

Der im Bild gezeigte Defekt ist mit der G-Stelle an α -Domänengrenzen identisch im Aussehen (s. Abb. 5.4, Seite 56).

Nach Tempern bis 380 K im Experiment 1.1 wurde beobachtet, dass die Stufen des Substrats stark dekoriert sind, wie in Abbildung 5.11 (a) gezeigt ist.

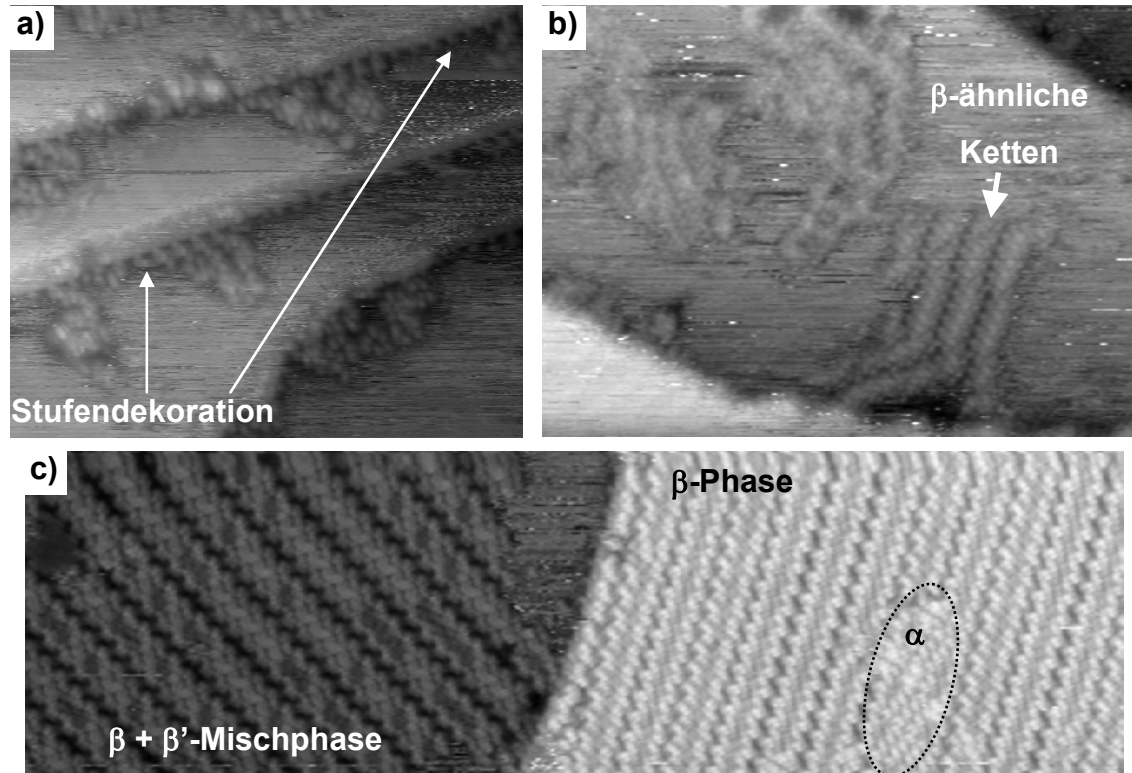


Abbildung 5.11: TLM/Au(111) in der Submonolagenbedeckung (0.4-0.6 ML) nach Tempern. a) Stufendekoration durch TLM-Moleküle. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.20 \text{ V}$, $I = 0.7 \text{ pA}$, $40.0 \text{ nm} \times 34.1 \text{ nm}$. b) Ungeordnete Strukturen und ähnliche der β -Struktur Ketten auf den Terrassen. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.20 \text{ V}$, $I = 1.1 \text{ pA}$, $67 \text{ nm} \times 48 \text{ nm}$. c) Eine β, β' -Mischphase (auf der unteren Terrasse) und die normale β -Phase (auf der oberen Terrasse). Eine kleine Domäne der α -Struktur ist durch eine schwarze gepunktete Ellipse angedeutet. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.30 \text{ V}$, $I = 1.1 \text{ pA}$, $92.1 \text{ nm} \times 27.5 \text{ nm}$. Weitere Details sind im Text gegeben.

Die Dekoration zeigt sich in einem regelmäßig verlaufenden Muster an den Stufenkanten. An einigen Stellen wurden einige nach dem Dekorierungsmuster angeordneten Objekte beobachtet, die vermutlich an der Dekoration andockte TLM-Moleküle darstellen. An den dekorierten Stufen sind auch kleine ungeordnete und flache Cluster aus TLM-Molekülen zu sehen. Vor dem Tempern war die beobachtete Dekoration der Stufen nicht regelmäßig und nicht gut definiert. Die Beobachtung von einer gut definierten Dekoration der Stufen nach dem Tempern ist ein Indiz dafür, dass manche von den vizinalen Flächen im Unterschied zu der Au(111)-Oberfläche die passende Geometrie und Reaktivität für eine gut definierte Adsorption der TLM-Moleküle besitzen können.

An anderen Stellen wurden Gruppierungen von linearen Ketten auf Terrassen beobachtet (s. Abb. 5.11 b), die in ihrem Aussehen der Ketten aus Tri-

meren in der β -Struktur (s. Abb. 5.8) ähnlich waren. Der Hauptunterschied besteht im mittleren Bereich der Ketten, der bei den hier beobachteten Ketten eine größere z-Höhe aufweist, d.h. er erscheint heller im STM-Bild. Diese Gruppierungen von linearen Ketten wurden im Folgenden wegen ihres β -ähnlichen Aussehens als β' -Struktur bezeichnet. Neben diesen Strukturen lässt sich im Bild das sie umgebende TLM-2D-Gas an den Terrassen erkennen. Insgesamt wurde auch ein hoher Anteil der Defekten in den beobachteten Inseln der α -Struktur festgestellt.

Nach Tempern bis 400 K im Experiment 1.2 wurden auf der Oberfläche Inseln aus der β -Struktur sowie Inseln aus einer Mischphase der β - und der β' -Strukturen beobachtet (s. Abb. 5.11 c). Diese Mischphase zeigt keine Regelmäßigkeit in dem Auftreten der beiden Strukturen, wie im Bild zu sehen ist. Bei höherer Bedeckungen wurde diese Mischphase sowie die β' -Struktur nicht beobachtet.

Die β -Struktur auf der oberen Terrasse ist mit der bei höherer Bedeckung beobachteten β -Struktur identisch. Eine Domäne der α -Struktur ist zu sehen, die die gleiche Orientierung relativ zu der umliegenden β -Domäne zeigt, wie in Abbildung 5.8. Damit steht sie in direktem strukturellen Zusammenhang mit der β -Domäne. Das lässt sich als ein Hinweis für die Herkunft dieser β -Domäne deuten. Sie ist sehr wahrscheinlich aus der α -Struktur durch eine Umwandlung ($\alpha \rightarrow \beta$) entstanden.

Das Vorhandensein der α' - und der β' -Struktur bei dieser Bedeckung stellt die Frage, ob diese Strukturen nicht etwas miteinander zu tun haben. Die gleichzeitige Beobachtung dieser beiden Strukturen bei dieser Bedeckung und die Abwesenheit solcher Strukturen bei höheren Bedeckungen sprechen dafür, dass die beiden Strukturen miteinander verknüpft sein können. Die Verteilung der Zonen der α' -Struktur in der α -Phase war unregelmäßig, und die β' -Struktur in der β -Phase zeigte ebenfalls eine unregelmäßige Verteilung.

Auch die Geometrien der α - und α' -Strukturen haben gemeinsame Merkmale. Die Richtung $[1 \bar{1}]$ der Einheitszelle der α -Struktur stimmt mit der Richtung des Vektors \mathbf{b}' der Einheitszelle der α' -Struktur überein (s. Abb. 5.10). Die Differenz $(\mathbf{a}-\mathbf{b})$ der Vektoren der Einheitszelle der α -Struktur ist dem \mathbf{b}' -Vektor der Einheitszelle der α' -Struktur gleich¹. Daher lässt sich vermuten, dass wenn in der α -Phase α' -Bereiche existieren, eine Umwandlung der α -Struktur in die β -Struktur mit der Entstehung von spezifischen Defekten in der β -Phase verbunden sein muss. Diese spezifischen Defekte müssen an denselben Stellen auftreten, an denen die Domänen der α' -Struktur gewesen sind. Die Beobachtungen zeigen nur einen Typ von spezifischen gut definierten Defekten in der β -

¹ Dieser Vergleich beruht auf der Geometrie im STM-Bild. Die Genauigkeit des Vergleichs ist begrenzt wegen einer nichtlinearen Verzerrung durch Drift und Piezokriechen, die sich vor allem im oberen Teil des STM-Bildes bemerkbar macht.

Phase, die als β' -Strukturen bezeichnet wurden. Das kann bedeuten, dass die α' -Struktur bei einer Umwandlung in die β' -Struktur übergehen muss.

5.3.3 TLM-Moleküle an den Inselrändern der α -Struktur

Bei tieferen Temperaturen (Beobachtungen bei 80-100 K) wurde nur die freie Au(111)-Oberfläche und keine 2D-Gasphase neben den Inseln der α -Struktur abgebildet (s. Abb. 5.12 a). Solche STM-Aufnahmen erlaubten die Bestimmung der z-Höhe der α -Struktur relativ zur Au(111)-Terrasse bei tiefen Temperaturen. Außerdem konnten in solchen STM-Aufnahmen die Inselränder beobachtet werden, die parallel zu dem Vektor \mathbf{b} der Einheitszelle der α -Struktur verlaufen. Diese Inselränder lassen sich bei Raumtemperatur wegen ihrer Wechselwirkungen mit dem 2D-Gas nicht stabil abbilden (s. Abb. 5.9 (b), Seite 64). Die Wechselwirkungen bestehen vermutlich darin, dass TLM-Moleküle aus der 2D-Gasphase durch Wasserstoffbrücken an den Inselrändern adsorbieren, oder bereits an dem Inselrand adsorbierte TLM-Moleküle durch die Auflösung der Wasserstoffbrücken in das 2D-Gas übergehen. D.h. an diesem Inselrand existiert ein Phasengleichgewicht zwischen dem 2D-Gas und der α -Struktur. Die Messungen bei tiefen Temperaturen zeigen den „eingefrorenen“ Zustand der α -Inselränder und können somit zum besseren Verständnis der Wechselwirkungen in der α -Struktur beitragen.

Die Struktur der Insel in Abbildung 5.12 (a) hat die typische Signatur der α -Struktur. In Abbildung 5.12 (b) ist der Profilschnitt A durch die Insel der α -Struktur dargestellt. Hier wurde die maximale Höhe der α -Struktur über die Goldoberfläche von ca. 0.35 nm gemessen. Sie ist an den zwei größeren Tunnelmaxima des α -Struktur-Motivs gemessen. Diese Messung ist von dem Doppelspitzeneffekt [57,58] nicht betroffen. Der Bezugspunkt für die Messung der z-Höhe war die höchste Stelle der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (ca. 0.02 nm hoch in Abb. 5.12 (b) und d).

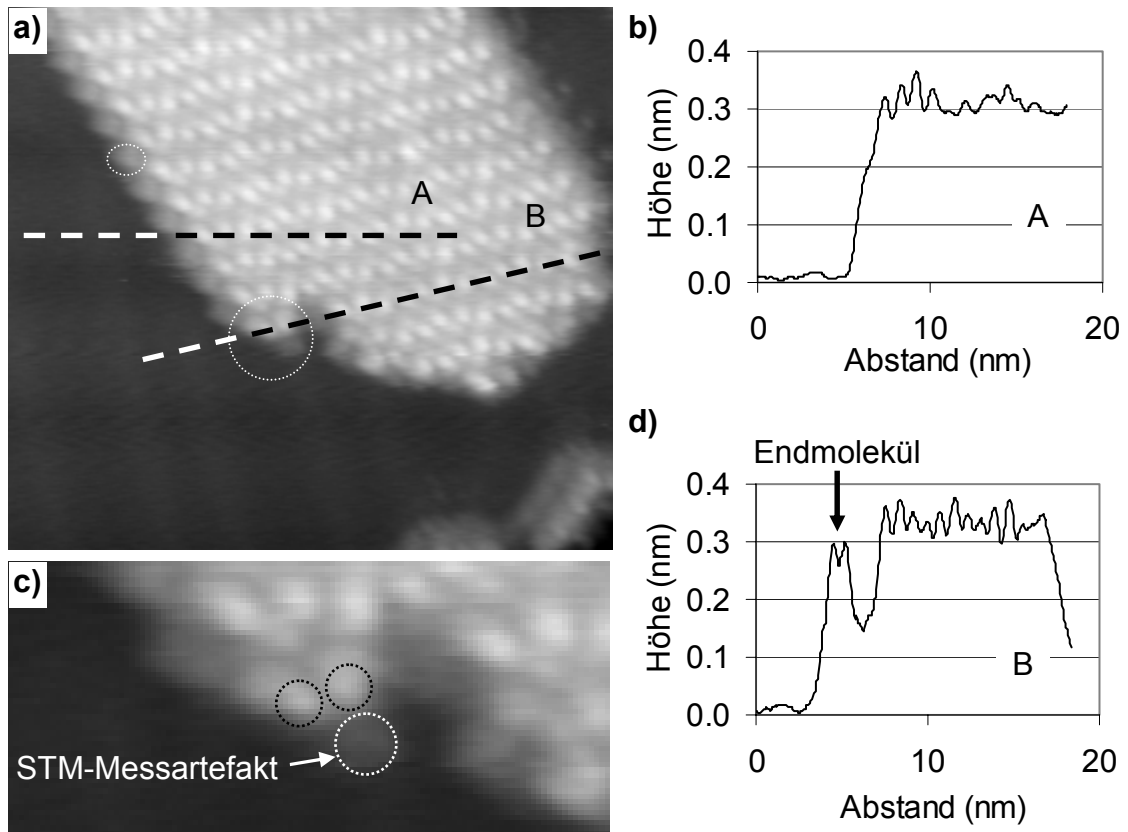


Abbildung 5.12: a) Eine Insel der α -Struktur auf der freien Au(111)-Oberfläche bei 80-90 K, die vor der Abkühlung bei RT temperiert wurde. Bild-Parameter: 23.7 nm x 21.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.25$ V, $I = 4.8$ pA. Ein seitliches Tunnelmaximum des TLM-Moleküls, das vermutlich die Cyclohexyl-Gruppe eines TLM-Moleküls darstellt, ist durch eine gepunktete kleine Ellipse markiert. Ein TLM-Endmolekül (d.h. am Ende einer TLM-Kette) ist durch einen gepunkteten Kreis markiert. Zwei Profilschnitte A und B durch die Insel der α -Struktur sind durch gepunktete gerade Linien gezeigt. b) Profilschnitt A zur Ermittlung der Höhe der α -Struktur über der Oberfläche. c) Ein vergrößerter Ausschnitt (8.8 nm x 4.2 nm) mit dem im Bild (a) gekennzeichneten Endmolekül. Die zwei Tunnelmaxima dieses TLM-Endmoleküls sind durch schwarze gepunktete Kreise markiert. Eine niedrige topographische Erhebung neben dem TLM-Endmolekül ist vermutlich ein STM-Messartefakt. d) Profilschnitt B zur Bestimmung der z-Höhe eines TLM-Endmoleküls. Die Stelle des TLM-Endmoleküls ist im Profilschnitt B durch einen Pfeil angezeigt.

Wenn einzelne Moleküle oder Inselränder im STM untersucht werden, müssen die möglichen STM-Messartefakte vom Typ der „Doppelspitze“ [57,58] berücksichtigt werden, da sonst keine richtige Interpretation der Beobachtungen möglich ist. Einige zusätzliche deutlich niedrigere topographische Erhebungen direkt neben der Insel der α -Struktur im oberen rechten Teil des STM-Bildes, die der Tunnelmaxima der α -Struktur sehr ähnlich sind, beruhen vermutlich auf dem STM-Messartefakt vom Typ der „Doppelspitze“. Am linken Rand der Insel ist auch eine Reihe von topographischen Erhebungen ersichtlich. Eine davon ist mit einer kleinen gepunkteten Ellipse markiert. Ähnliche topographische Erhebungen sind auch in Abbildung 5.9 (a) zu sehen, wo sie nur am Rand der oberen Insel vorhanden sind. Daraus lässt sich schließen, dass es sich auch bei

diesen topographischen Erhebungen um ein Artefakt vom Typ der „Doppelspitze“ handeln muss.

Die Beobachtungen an einem TLM-Endmolekül in der α -Struktur (s. den großen gepunkteten Kreis in Abb. 5.12 (a) und (d), Seite 69) zeigen, dass es durch zwei ausgeprägte Tunnelmaxima abgebildet wird. Diese werden ca. 0.28 nm hoch abgebildet und sind folglich um ca. 0.07 nm niedriger als bei einem internen TLM-Molekül in der α -Struktur. Diese Tunnelmaxima sind in Abbildung 5.12 (c) durch gepunktete schwarze Kreise markiert. Die topographischen Erhebungen, zu denen sie gehören, sind länglich. Sie sind im Profilschnitt B gleich hoch und relativ symmetrisch. Durch die Beobachtung der Lage der beiden Tunnelmaxima im STM-Bild und der Lage der Doppelspitzenartefakte an den Inselrändern kann ausgeschlossen werden, dass die zwei Tunnelmaxima des gezeigten TLM-Endmoleküls durch einen Doppelspitzenartefakt bedingt sind. Die z-Höhe der beiden Tunnelmaxima von ca. 0.28 nm ist näherungsweise gleich der z-Höhe eines flachliegenden TLM-Moleküls in der β -Struktur (0.26 nm, s. Seite 59). Folglich handelt es sich bei dem TLM-Endmolekül sehr wahrscheinlich um ein auf der Au(111)-Oberfläche flach liegendes TLM-Molekül. Hier sei darauf hingewiesen, dass es zwei TLM-Moleküle in der Einheitszelle der α -Struktur gibt, die in entgegengesetzten Richtungen gekippt sind (s. Abschn. 5.5.1). Von diesen Molekülen wurde hier nur eines betrachtet, welches an dem Inselrand von der gekippten Lage in eine flach liegende Geometrie übergeht. Das passiert vermutlich wegen der Abwesenheit eines Nachbarmoleküls, welches das TLM-Endmolekül in der gekippten Lage „abstützt“ (s. das Modell der α -Struktur in Abb. 5.16 (b), Seite 78). Die gekippte Lage des zweiten TLM-Moleküls in der Einheitszelle der α -Struktur bleibt auch an dem Inselrand der α -Struktur unverändert, weil es durch ein Nachbarmolekül abgestützt wird, welches sich im Inneren der α -Struktur befindet.

Ein drittes etwas kleineres Tunnelmaximum, welches bei den gekippten TLM-Molekülen im Inneren der α -Struktur beobachtet wird, wurde beim TLM-Endmolekül nicht beobachtet. Es wird jedoch in der Nähe der zwei ausgeprägten Tunnelmaxima des TLM-Endmoleküls eine niedrige und breite topographische Erhebung beobachtet. Ihre Lage relativ zu den zwei Tunnelmaxima des TLM-Endmoleküls passt nicht zu der Geometrie des TLM-Endmoleküls am Inselrand der α -Struktur (s. Modell der α -Struktur im Abschn. 5.5.1). Daraus kann geschlossen werden, dass die niedrige und breite topographische Erhebung ein STM-Messartefakt darstellt. Folglich wird ein flach liegendes TLM-Endmolekül an dem Inselrand der α -Struktur durch nur zwei Tunnelmaxima abgebildet.

5.3.4 Die η -Struktur

Bei dem Experiment 7.1 wurde eine weitere geordnete Struktur bei tiefen Temperaturen im STM beobachtet, die bei Raumtemperatur nicht gefunden wurde. Sie wird im Folgenden als η -Struktur bezeichnet. Ein STM-Bild dieser Struktur ist in Abbildung 5.13 gezeigt.

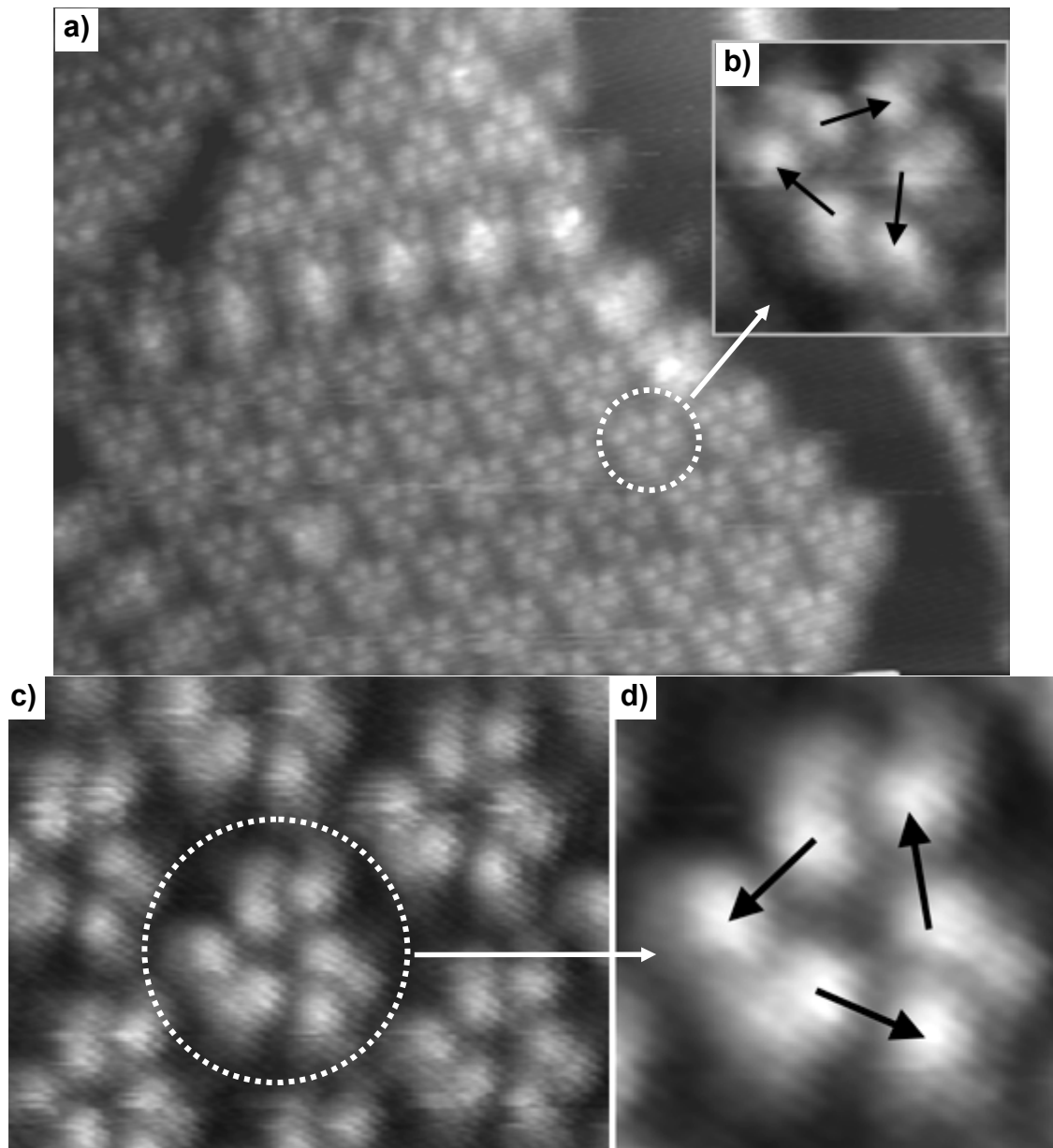


Abbildung 5.13: STM-Bilder der η -Struktur, aufgenommen bei 80-90 K. a) Bild (33.5 nm x 23.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.25$ V, $I = 2.0$ pA) der rechtshändigen η -Struktur. b) Vergrößerte Ansicht (3.39 nm x 3.30 nm) der durch einen gepunkteten Kreis angedeuteten rechtshändigen η -Einheit. c) Bild (10.1 nm x 6.42 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.25$ V, $I = 2.4$ pA) der linkshändigen η -Struktur. d) Vergrößerte Ansicht (3.35 nm x 3.37 nm) einer linkshändigen η -Einheit.

Das Scannen auf die η -Struktur war destruktiver, als für die α - und β -Strukturen bei den gleichen Tunnelparametern. Die Arbeit bei tiefen Temperaturen und Tunnelströmen kleiner als 3 pA war hier obligatorisch.

Die sich periodisch wiederholenden Tunnelmaxima der η -Struktur bilden eine näherungsweise dreieckige Gruppe, die im Folgenden als „ η -Einheit“ bezeichnet wird (s. Abb. 5.13 c). Zwei Arten der η -Struktur wurden beobachtet, die zueinander spiegelsymmetrisch aussehen, deswegen wurden eine von den Strukturen als rechtshändig und die andere als linkshändig bezeichnet¹. Dementsprechend können die entsprechenden η -Einheiten als linkshändig oder rechtshändig bezeichnet werden. In Abbildung 5.13 (b) ist eine rechtshändige, und im Bild (d) eine linkshändige η -Einheit gezeigt. Bei Raumtemperatur wurde die η -Struktur nicht beobachtet. Es wurden jedoch selten einzelne η -Einheiten an Stellen mit begrenzter Mobilität der TLM-Moleküle und an α - und β -Inselgrenzen beobachtet. Eine solche η -Einheit ist z.B. in Abbildung 5.1 erkennbar. Aus ähnlichen Bildern aus dem Experiment 7.1 lassen sich Hinweise für die Entstehung der η -Struktur gewinnen (s. Abb. 5.14).

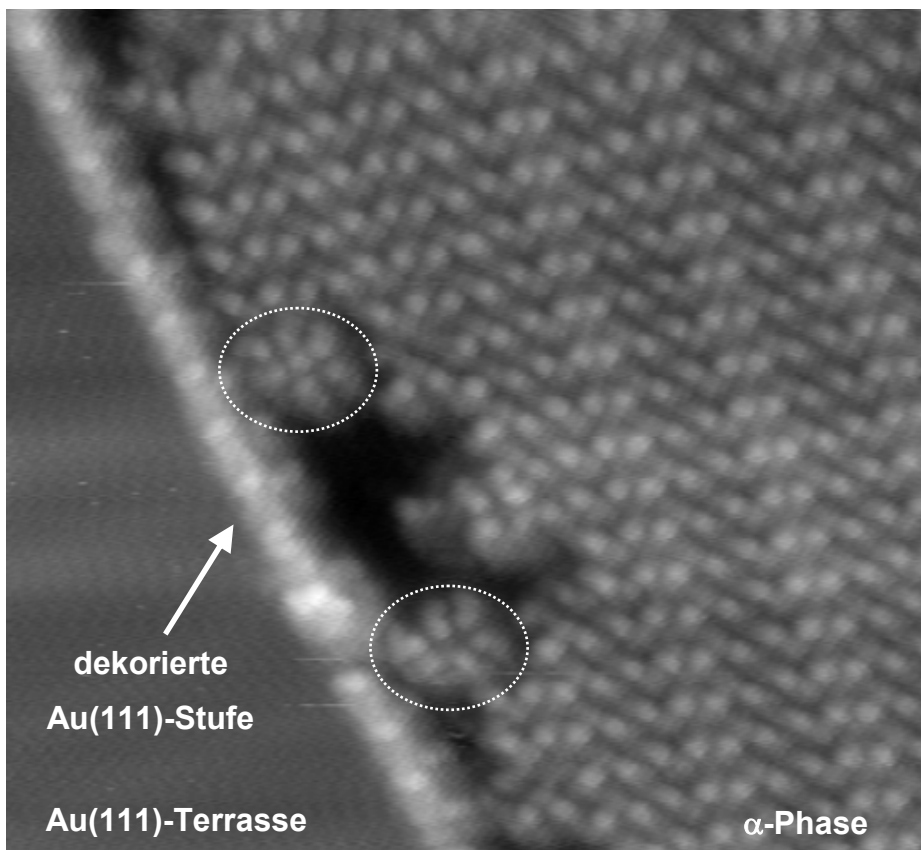


Abbildung 5.14: Übergangsstrukturen zwischen der η - und der α -Phasen auf der Au(111)-Oberfläche an einer dekorierten monoatomaren Au(111)-Stufe, STM-Messung bei 80-90 K.

¹ Diese Bezeichnungen wurden frei gewählt.

Die zwei mit Ellipsen markierten Molekülgruppierungen in diesem Bild stellen eine Stufe der Umwandlung zu η -Einheiten dar. Aus ihrer Position am Rand der α -Insel lässt sich auf eine mögliche Abspaltung dieser Molekülgruppe von der α -Monolage schließen. Der Platzmangel an dieser Stelle ist möglicherweise die Ursache dafür, dass die Umwandlung zu η -Einheiten nicht erfolgt ist. Insgesamt werden viel weniger bis gar keine η -Elemente auf solchen Terrassen beobachtet, auf denen die lokale Bedeckung nahe 1 ML ist. Daraus kann man schließen, dass für die Umwandlung $\alpha \rightarrow \eta$ eine wichtige Voraussetzung existiert, nämlich das Vorhandensein von genügend freiem Platz auf der Au(111)-Oberfläche. Diese Schlussfolgerung wird durch die Fläche pro TLM-Molekül in den Einheitszellen der beiden Strukturen unterstützt (s. Tabelle 5.3), denn in der η -Struktur wird mehr Platz pro TLM-Molekül im Vergleich zur α -Struktur benötigt. Der Unterschied zwischen den Flächen pro Molekül bezogen auf die α -Struktur beträgt 13.5 %. Das bedeutet, dass der Übergang $\alpha \rightarrow \eta$ mit einer Vergrößerung des Flächenbedarfs der TLM-Moleküle verbunden ist. Wenn die Bedeckung 1 ML beträgt (bezogen auf die α -Phase), kann dieser Übergang nicht möglich sein. Eine Rolle spielt auch die Form der freien Au(111)-Oberfläche, die die η -Einheiten während ihrer Entstehung brauchen. Diese freie Oberfläche muss eine Mindestbreite haben, die den maximalen Durchmesser einer η -Einheit (~ 3.4 nm) übersteigt, sonst können sich die η -Einheiten nicht entwickeln und bleiben vermutlich in verschiedenen mittleren Entwicklungsphasen stecken, wie es das Beispiel in Abbildung 5.14 vermutlich andeutet. Eine solche Anforderung an die freie Oberfläche kann erklären, warum bei Raumtemperatur nur einzelne η -Einheiten an Stellen mit begrenzter Mobilität der TLM-Moleküle beobachtet wurden (z.B. in Abb. 5.1, Seite 53). Die Ursache ist folglich der Mangel an ausreichender freier Oberfläche. Diese kann für die Zersetzung der η -Einheit in einzelne TLM-Moleküle bei Raumtemperatur erforderlich sein.

5.3.5 Der Zusammenhang zwischen der β - und der η -Struktur

Es gibt einen Zusammenhang zwischen den β - und η -Strukturen, wie in Abbildung 5.15 gezeigt ist. Im Bild (a) beobachtet man zwei η -Einheiten, die zwischen der β -Phase und der dekorierten Au(111)-Stufenkante¹ eingeklemmt sind. An dieser Stelle beobachtet man außerdem eine kleine Verengung der Au(111)-Terrasse durch ein größeres Objekt, das auf der Stufenkante adsorbiert ist. Es gibt zwei mögliche Szenarien, die zu dieser Situation geführt haben könnten. Das erste wäre, dass die beiden η -Einheiten aus der β -Struktur entstanden sind, das zweite Szenario, dass sie den Rest einer η -Phase darstellen, die sich in die β -Phase umgewandelt hat.

¹ Die untere Terrasse ist wegen des besseren Kontrastes der oberen Terrasse nicht sichtbar.

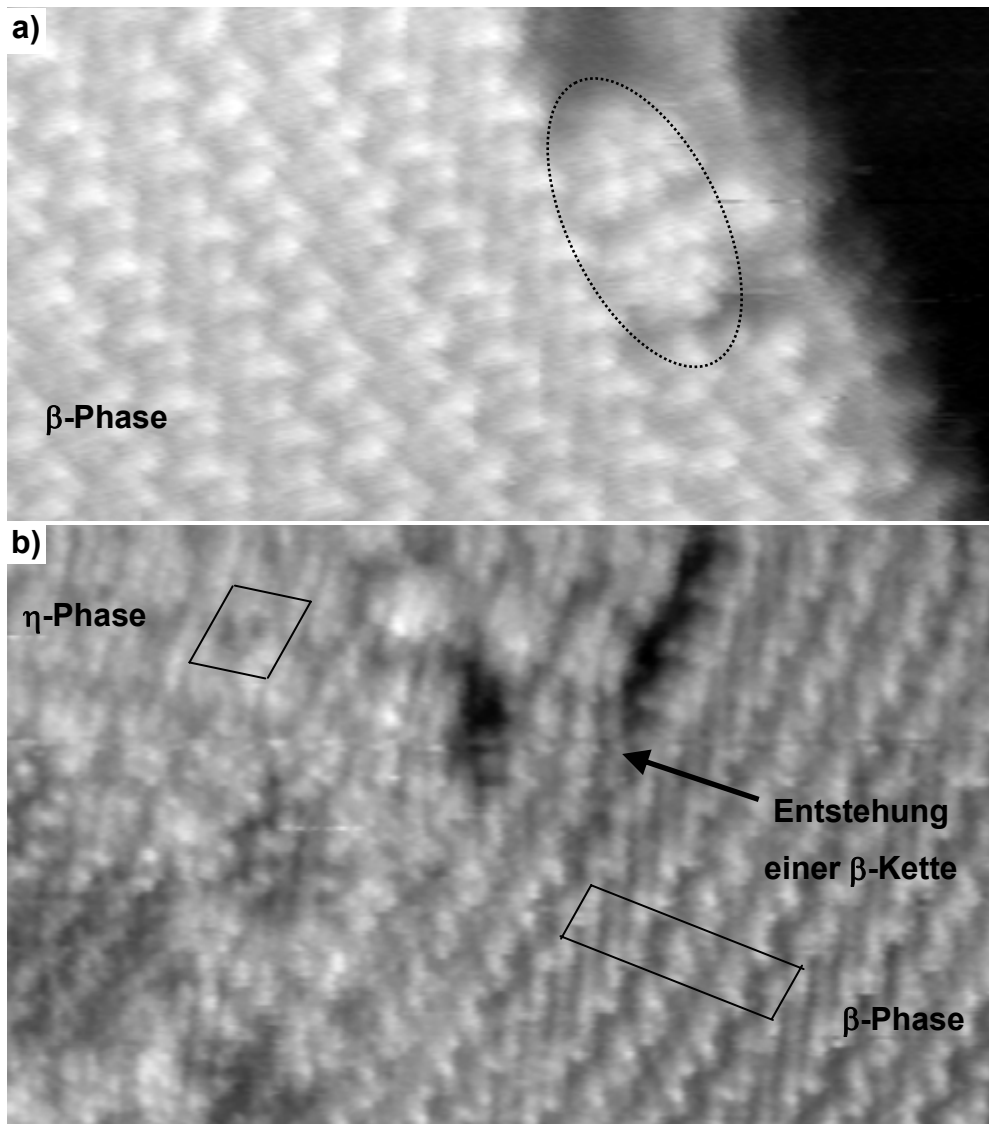


Abbildung 5.15: Struktureller Zusammenhang zwischen der β - und der η -Struktur, STM-Messungen bei 80-90 K. a) Eine β -Insel auf einer Au(111)-Terrasse ist gezeigt. Zwei „eingeklemmte“ η -Einheiten sind durch eine schwarze gepunktete Ellipse angedeutet. $U_{\text{Probe}} = 1.25 \text{ V}$, $I = 1.7 \text{ pA}$, $24.1 \text{ nm} \times 12.4 \text{ nm}$. b) Eine Übergangsstelle zwischen den β - und η -Strukturen ist gezeigt, wo die Entstehung einer β -Kette beobachtet wird. Die Existenz eines direkten strukturellen Zusammenhangs der beiden Strukturen ist durch die gleiche (im Rahmen der experimentellen Auflösung) Orientierung jeweils einer Richtung ihrer Einheitszellen gezeigt. $U_{\text{Probe}} = 1.25 \text{ V}$, $I = 1.5 \text{ pA}$, $38.5 \text{ nm} \times 22.6 \text{ nm}$.

Man kann das erste Szenario hier ablehnen, weil die Verengung durch das Objekt auf der Au(111)-Stufenkante keine β -Kette an dieser Stelle zulässt. Folglich kann man schließen, dass die Entstehung der Ketten aus β -Trimeren durch Zersetzung von η -Einheiten im Bild (a) beobachtet wurde. Es ist aber auch ersichtlich, dass die beiden η -Einheiten nicht in ihrer gewöhnlichen Lage zueinander angeordnet sind, wie das von den Bildern der η -Struktur bekannt ist. Möglicherweise ist genau diese Anordnung der zwei η -Einheiten die Ursache dafür, dass sie nicht in die β -Phase umgewandelt wurden. Die Schlussfolge-

rung, dass die β -Ketten durch Zersetzung („Ringöffnung“) von η -Einheiten entstehen können, lässt sich auch auf das untenstehende Bild (b) in Abbildung 5.15 übertragen. Dieses Bild zeigt somit die Entstehung einer β -Kette durch die „Ringöffnung“ der η -Einheiten. Die Auflösung des Bildes ist durch eine Kontamination der Tunnelspitze verschlechtert, aber die Periodizität der beiden Strukturen im Bild ist erkennbar. Eine Messung der Einheitszellegeometrie im Bild ergibt, dass es einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen den beiden Strukturen bei diesem Übergang gibt. Der Zusammenhang drückt sich in einer gleichen Orientierung der einen Richtung der η -Einheitszelle und der Fortpflanzungsrichtung der β -Ketten aus.

Die Parameter der beobachteten α -, β - und η -Strukturen sind in der Tabelle 5.3 (Seite 52) zusammengefasst. Die absoluten Fehler bei der β -Struktur sind größer als bei der α -Struktur, denn die bei der β -Struktur beobachteten Domänen waren verhältnismäßig kleiner, während die β -Einheitszelle größer als die α -Einheitszelle ist. Bei der η -Struktur liegt die große experimentelle Unsicherheit des gemessenen Winkels vermutlich an der starken Drift bei den Tieftemperaturmessungen, die die einzige Quelle für topographische Information über diese Struktur sind.

5.4 Tunnelkontrast

Die Erarbeitung von konsistenten Modellen für die Erklärung der Beobachtungen braucht eine detaillierte Vorstellung für die Ursachen des Tunnelkontrastes, d.h. für den Tunnelkontrastmechanismus, der bei der Aufnahme der STM-Bilder eine sehr wichtige Rolle spielt. Diese Vorstellung umfasst die Berücksichtigung vieler Faktoren, wie z.B. die elektronische und geometrische Struktur des Substrats und ihren Beitrag für die Entstehung der topographischen Information. Wegen der Komplexität des betrachteten Systems TLM auf Au(111) wird an dieser Stelle eine solche Betrachtung dieser Faktoren dargelegt.

Bei den STM-Bildern der TLM-Moleküle auf Au(111), die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, wurde im Modus des konstanten Tunnelstroms bei sehr niedrigen Tunnelströmen im Bereich von 1 pA gearbeitet. Die Verwendung von sehr niedrigen Tunnelströmen war zwingend erforderlich. Bei höheren Tunnelströmen (und gleichen Biasspannungen) wurde die Zerstörung der geordneten Monolagen wegen der stärkeren Wechselwirkung zwischen Spitze und O-

berfläche beobachtet. Wegen dieser Wechselwirkung war auch die Beobachtung von einzelnen TLM-Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur und bei tiefen Temperaturen (85 K) unmöglich. Diese Tatsache und die Abwesenheit von signifikanten elektronischen Merkmalen im Tunnelkontrast, die auf hybridisierte Adsorbat/Substrat-Zuständen im Bereich der Fermi-Kante hinweisen können, sind im Einklang mit einer schwachen, physisorptiven Bindung der Makrocyclen an der relativ inerten Au(111)-Oberfläche und einer sehr niedrigen lokalen Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus, die den Tunnelvorgang charakterisiert. In dieser Hinsicht, unterscheiden sich die Schichten der TLM-Moleküle signifikant von Schichten anderer kleineren oder planaren Moleküle, bei welchen ein Tunnelstrom bis in den nA-Bereich möglich ist [98].

Die vier Phenyl-Ringe, die mit den Methylgruppen substituiert sind, stehen fast senkrecht zur Makrocyclusebene, was dazu führt, dass vier von den acht Methyl-Gruppen über die Ebene, und die andere vier unter die Ebene herausragen (s. Abb. 4.1, Seite 39). Wenn das TLM-Molekül flach auf der Oberfläche liegt, beträgt seine maximale geometrische Höhe ca. 0.92 nm. Diese Höhe entspricht dem Abstand zwischen den Mittelpunkten der äußeren H-Atome auf beiden Seiten der Ebene des Reifs plus die van-der-Waals-Radien dieser H-Atome. Aus lokalisierten Hartree-Fock-Rechnungen an dem sehr ähnlichen tbTLM (s. Anhang E.2) wurde die HOMO-LUMO Energiedifferenz zu 3.08 eV bestimmt [21]. Bei dieser Energiedifferenz kann man erwarten, dass die lokale Zustandsdichte im Tunnelbereich erst bei höheren Biaspotentialen groß genug wird. Die Situation ist ähnlich wie beim Tunneln durch eine dünne Isolatorschicht mit großer Bandlücke auf einer Metalloberfläche, bei der die im STM gemessene Schichtdicke üblicherweise unterschätzt wird [99]. Die Höhe von 0.92 nm ist außerdem mit der maximalen möglichen Breite des Tunnelbereichs von ca. 1 nm [100,101] vergleichbar, was in Kombination mit einer sehr niedrigen lokalen Zustandsdichte zerstörungsfreie Messungen nur bei sehr niedrigen Tunnelströmen erlaubt. Das stimmt mit den experimentellen Befunden überein. Erst bei Tunnelströmen unter 5 pA konnten Monolagen von TLM-Molekülen auf der Au(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur ohne Zerstörung abgebildet werden. Das höchste Tunnelmaximum vom TLM in der α -Struktur zeigt eine z-Höhe von 0.34 nm relativ zur Au(111)-Oberfläche (bei Raumtemperatur). Dabei muss man beachten, dass die geometrische z-Höhe der TLM-Schicht etwas größer als 0.92 nm ist, da die TLM-Moleküle in der α -Struktur nicht flach auf der Au(111)-Oberfläche liegen, sondern gekippt.

Wenn man annimmt, dass das HOMO und das LUMO ungefähr symmetrisch zum Fermi-Niveau liegen, soll das TLM-Molekül bei einer Biasspannung von ± 1.5 V eine für die zerstörungsfreie Abbildung der Molekülschichten ausreichende lokale Zustandsdichte haben. Die Energieverteilung der Zustände eines Moleküls auf der Oberfläche ist jedoch im Vergleich zu einem freien Molekül verändert [102]. Im Laufe der Messungen wurde festgestellt, dass der Bereich des Biaspotentials für eine zerstörungsfreie Abbildung der Molekülschich-

ten bei Raumtemperatur relativ begrenzt ist. Zerstörungsfreie Messungen waren bei positivem Biaspotential von + 1.0 V bis +1.5 V und bei negativem Biaspotential um ca. -1.2 V möglich. Aus dem relativ großen HOMO-LUMO-Energieabstand, den sehr niedrigen Tunnelströmen und aus der Tatsache, dass der Tunnelkontrast nahezu ungeändert bei einer Änderung der Biasspannung zwischen +1.20 V und -1.20 V bleibt, kann man schließen, dass das Tunneln hauptsächlich über Zustände des Au-Substrats und Ausläufer der LUMO- und HOMO-Zustände (der TLM-Moleküle), die im Tunnelbereich vorhanden sind, stattfindet. Infolgedessen kann der Tunnelkontrast bei den TLM-Schichten in der Form von einem Beitrag der geometrischen und einem weniger ausgeprägten Beitrag der elektronischen Struktur interpretiert werden.

5.5 Modelle der geordneten Strukturen

5.5.1 Modell der α -Struktur

In der Darstellung der experimentellen Daten wurde bereits gezeigt, dass ein TLM-Molekül in den STM-Bildern der α -Struktur durch drei ausgeprägte Tunnelmaxima präsentiert ist, die in der Form eines symmetrischen Dreiecks angeordnet sind.

Die Beobachtung von dreieckigen statt viereckigen Objekten, die zunächst aufgrund der Geometrie des TLM Moleküls (s. Abb. 4.1, Seite 39) zu erwarten wären, deutet darauf hin, dass nur ein Teil des Moleküls (d.h. die Hälfte) im STM abgebildet wird. Aus dem Vergleich der Molekülgeometrie mit den STM-Bildern der α -Struktur lässt sich daher schließen, dass die Makrocyclen teilweise überlappen müssen. Das ist nur dann möglich, wenn die TLM-Moleküle nicht vollständig flach auf der Oberfläche liegen. Diese Schlussfolgerung wird auch durch den Platzbedarf der Moleküle unterstützt. Wie in Abbildung 5.3 gezeigt ist, enthält die Einheitszelle der α -Struktur zwei Gruppen von Tunnelmaxima und damit zwei Makrocyclen (vgl. Tabelle 5.3). Die Fläche pro Molekül in der Einheitszelle ($2.29 \pm 0.08 \text{ nm}^2$) ist um ca. 12 % kleiner als die geschätzte Fläche eines auf der Au(111)-Oberfläche völlig flachliegenden TLM-Moleküls (s. Abschn. 4.1.1). Daraus folgt, dass die TLM Moleküle in der α -Struktur teilweise überlappen müssen, was zu einer Stapelanordnung führt, wie sie in Abbildung 5.16 (a) und (b) illustriert ist. Die genaue Orientierung der TLM-Moleküle im Strukturmodell in der Abbildung 5.16 (a) wurde durch einen sorgfältigen Vergleich der Abstände zwischen den funktionellen Gruppen im Molekül und den zwischen den drei Tunnelmaxima in den STM-Bildern gemessenen Abstände festgestellt.

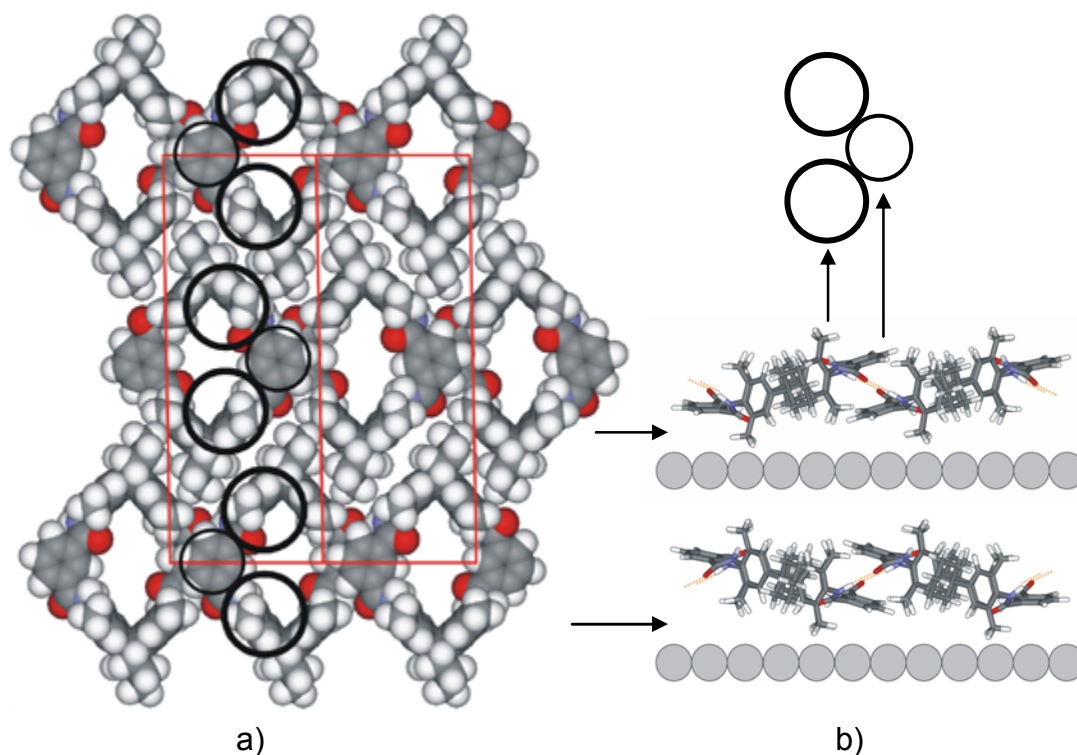


Abbildung 5.16: Modell der α -Struktur. a) Hartkugelmodell basierend auf DFT-Berechnungen der Moleküle. Zwei Einheitszellen sind in rot dargestellt. Die Stellen der im STM beobachteten Tunnelmaxima sind mit Kreisen angedeutet. b) Stäbchenmodell (Seitenansicht) der gestapelten Anordnung der TLM-Moleküle in den zwei verschiedenen Molekülreihen in der α -Struktur entlang der kurzen Seite der Einheitszelle entsprechend den DFT-Berechnungen (s. Anhang E). Die Zuordnung der Tunnelmaxima zu funktionellen Gruppen ist mit Pfeilen gezeigt. Die orange-farbigen gepunkteten Linien bezeichnen die Wasserstoffbrücken zwischen den Makrocyclen. Die unter den TLM-Molekülen liegende Au(111)-Oberfläche ist schematisch dargestellt.

Unabhängig von den STM-Experimenten wurde dieser Strukturvorschlag auch durch DFT-Rechnungen (s. Anhang E) wegen der Ausbildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken als energetisch günstig identifiziert.

Um die Zuordnung der Tunnelmaxima zu bestimmten funktionellen Gruppen des Moleküls zu ermitteln, muss man die Überlegungen zu dem Tunnelkontrast im Abschnitt 5.4 heranziehen. Somit lassen sich die am stärksten ausgeprägten Tunnelmaxima solchen funktionellen Gruppen des Moleküls zuordnen, die vom Substrat am weitesten entfernt sind. Somit sind die zwei höheren Tunnelmaxima für die α -Struktur mit den zwei methylsubstituierten Phenyl-Gruppen zu identifizieren, und das dritte und etwas kleinere Tunnelmaximum zwischen diesen Gruppen entspricht der Phenyl-Gruppe, die mit den beiden methylsubstituierten Phenyl-Gruppen jeweils durch eine Amid-Gruppe verbunden ist. In der Abbildung 5.16 (a) sind die drei Tunnelmaxima mit Kreisen im Bezug auf die Molekülstruktur gekennzeichnet. Sie gehören zu den oben liegenden Hälften der Moleküle in der gestapelten Anordnung. In Abbildung 5.16 (b) ist die Zuordnung dieser Molekülgruppen zu den Tunnelmaxima zusätzlich verdeutlicht.

Hier muss bemerkt werden, dass die Hälfte jedes TLM-Moleküls, die näher an der Oberfläche liegt, in diesem Bild fast dieselbe Höhe zeigt, wie die höher liegende Phenyl-Gruppe des Nachbarmoleküls. Daraus resultiert die Frage, ob dieser Teil des Moleküls nicht mit dem gleichen Tunnelkontrast im STM-Bild beobachtet werden sollte, wie die abgebildete Phenyl-Gruppe. Diese Frage ist durch die obige Erklärung des Tunnelkontrasts als hauptsächliche Funktion der Geometrie begründet. In der Tat gibt es solche STM-Aufnahmen, bei welchen dieses kleinere Tunnelmaximum fast verschwunden ist (s. α -Phase in Abb. 5.8, Seite 62). Solche Abweichungen von dem üblichen Bild der Tunnelmaxima der α -Struktur lagen in bestimmten Fällen vor, wenn sich die Tunnelspitze verändert hatte. Diese Tatsache kann aber auch bedeuten, dass die reguläre Abbildung der TLM-Moleküle in den geordneten Strukturen für diese großen und schlecht elektrisch leitenden Moleküle mit spezifischen Effekten an der Tunnelspitze verbunden ist.

Wie in Abbildung 5.16 gezeigt ist, besteht die α -Struktur aus linearen „Ketten“ von teilweise überlappenden Makrocyclen. Diese „Ketten“ werden im Folgenden als TLM-Ketten bezeichnet. Die Fortpflanzungsrichtung der TLM-Ketten entspricht der Richtung des kürzeren Vektors **a** der Einheitszelle. Für die Ermittlung der möglichen intermolekularen Wechselwirkungen entlang der TLM-Ketten in dieser Struktur wurden Kraftfeld- und DFT-Rechnungen durchgeführt (s. Anhang E). Mithilfe der DFT-Rechnungen wurde festgestellt, dass je zwei H-Brücken zwischen jeden zwei benachbarten überlappenden TLM-Molekülen gebildet werden. Jede Wasserstoffbrücke bildet sich zwischen einer NH-Gruppe des einen TLM-Moleküls und einer Carbonyl-Gruppe des anderen TLM-Moleküls im Bereich der Überlappung der beiden Makrocyclen (s. Abb. 5.17).

Durch die Symmetrie der Molekülstruktur sind die beiden Wasserstoffbrücken gleichwertig. Die Abstände N - O wurden zu 0.311 nm bis 0.325 nm aus den DFT-, bzw. aus den semi-empirischen AM1-Rechnungen bestimmt (s. Anhang E). Die Energie pro Wasserstoffbrücke wurde zu $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Die Bildung dieser Wasserstoffbrücken wird durch die Flexibilität der Makrocyclen unterstützt, die eine gewisse Freiheit der Rotation der Amid-Gruppen erlaubt. Somit können diese Amid-Gruppen in passende Positionen für die Bildung der Wasserstoffbrücken gelangen. Infolgedessen ist jedes Molekül innerhalb der TLM-Kette durch vier Wasserstoffbrücken gebunden.

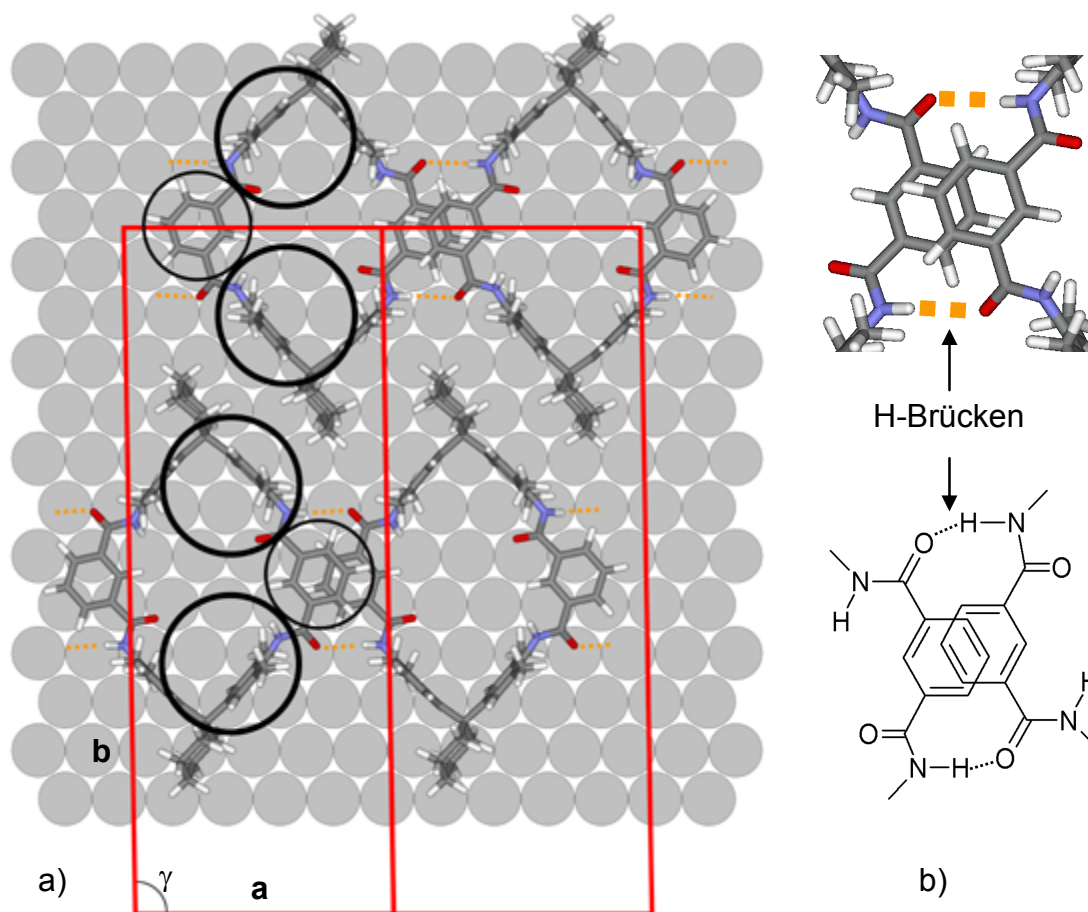


Abbildung 5.17: Modell der α -Struktur. a) Stäbchenmodell, in dem die Wasserstoffbrücken zwischen den benachbarten TLM-Molekülen orange gezeichnet sind. Der Strukturaufbau ist durch zwei Einheitszellen mit je zwei TLM-Molekülen veranschaulicht. In der einen Einheitszelle sind die Stellen der Tunnelmaxima mit schwarzen Kreisen angedeutet. b) Der Bereich der Überlappung zwischen den Makrocyclen ist vergrößert dargestellt. Die Wasserstoffbrücken sind zusätzlich in der chemischen Strukturformel der TLM-Reste im Bereich der Überlappung dargestellt.

Zusätzlich zu den Wasserstoffbrücken können van-der-Waals-Wechselwirkungen und π - π -Wechselwirkungen eine stabilisierende Rolle für die Ketten spielen. Zum Teil können die π - π -Wechselwirkungen von Bedeutung sein, da die Abstände zwischen den überlappenden Phenyl-Gruppen (s. Abb. 5.17) ca. 0.37 nm betragen [103]. Die letzten beiden Wechselwirkungen werden in der Regel im Unterschied zu den Wasserstoffbrücken nicht sehr gut durch DFT beschrieben. Allerdings weisen diese Wechselwirkungen prinzipiell deutlich niedrigere Energien als 20 kJmol^{-1} auf, und sind deswegen viel schwächer als die Wasserstoffbrücken in der α -Struktur. Daher kann man erwarten, dass die DFT-Rechnungen die Formierung der Struktur gut modellieren. Das wird auch von den durchgeführten Kraffeld-Rechnungen (s. Anhang E) untermauert. Sie enthalten Parametrisierungen für alle Wechselwirkungen in der Struktur und liefern Strukturen, die den aus DFT bestimmten Strukturen sehr ähnlich sind.

Die Geometrie der im Modell überlappenden Bereiche der TLM-Moleküle ist von großer Bedeutung für die Strukturbildung. Änderungen der Substituenten der überlappenden Phenyl-Gruppen können diese Überlappung beeinträchtigen und können dazu führen, dass keine geordnete Struktur zustande kommt. Z.B. bei dem tbTLM, bei dem die entsprechende Phenyl-Gruppe mit einer sperrigen tert.-Butyl-Gruppe substituiert ist (s. Abb. 4.3, Seite 41), beobachtet man keine geordnete Strukturen [21].

In der Richtung senkrecht zu den TLM-Ketten, bzw. entlang des langen Vektors \mathbf{b} der Einheitszelle, erfolgt der Kontakt zwischen den Ketten hauptsächlich durch Wasserstoffatome und folglich wirken hier nur schwache van-der-Waals Kräfte. Die seitlichen Cyclohexyl-Gruppen passen jedoch gut in den Lücken der Nachbarketten, was vermutlich im Endeffekt zu relativ starken van-der-Waals Wechselwirkungen führt. Die unterschiedliche Stärke der Wechselwirkungen parallel und senkrecht zu den TLM-Ketten zeigt sich auch in der Tatsache, dass sich die Domänengrenzen vorzugsweise in der Richtung parallel zu den Ketten bilden.

Die Überprüfung des Modells erfolgt durch seine Anwendung zur Erklärung aller Beobachtungen der α -Struktur. Zum Beispiel, die Leerstelle in der geordneten Schicht, die in der Mitte der Abbildung 5.3 gezeigt ist, sieht so aus, als ob hier zwei TLM-Moleküle fehlen. Eine detaillierte Betrachtung der Leerstelle im STM-Bild zeigt jedoch, dass die rechte Gruppe von fehlenden topographischen Erhebungen eigentlich in der Form von zwei topographischen Erhebungen mit einer deutlich niedrigeren z-Höhe präsentiert ist. Unter Berücksichtigung des Modells und der Beobachtungen an dem TLM-Endmolekül (s. Abb. 5.12, Seite 69) lässt sich schließen, dass eigentlich nur ein TLM-Molekül fehlt und ein TLM-Molekül in der rechten Hälfte der „Leerstelle“ in direktem Kontakt flach auf der Au(111)-Grenzfläche liegt. Dadurch ist dieses TLM-Molekül nicht so gut „sichtbar“ für das STM. Dieses flachliegende Molekül zeigt darüber hinaus eine kleine laterale Verschiebung nach rechts von den erwarteten Stellen der Tunnelmaxima. Diese Verschiebung beruht vermutlich nur auf dem unterschiedlichen Tunnelkontrast des flachliegenden TLM-Moleküls im Vergleich zu einem TLM-Molekül in der α -Schicht, wie das bei dem Endmolekül in der α -Struktur beobachtet wurde. Der einzige Unterschied ist hier, dass das TLM-Molekül in einer relativ dicht gepackten Monolage abgebildet wird. Die beobachtete Verschiebung ist somit noch ein Hinweis auf die leicht andersartige Abbildung der flachliegenden TLM-Moleküle.

Die Schlussfolgerungen hinsichtlich der Abbildung eines flachliegenden TLM-Moleküls in der α -Struktur lassen sich auch auf die anderen Beobachtungen anwenden, in denen niedrigere Tunnelmaxima neben den drei größeren gefunden wurden. Das sind die meisten Stellen mit Defekten, wie z.B. die A-Stelle (s. Abb. 5.6 (a), Seite 58), an der der „Schalter“ beobachtet wurde. Entsprechend dem Modell bedeutet die wechselnde Geometrie der Tunnelmaxima des „Schalters“ ein Positionswechsel (flach \leftrightarrow gekippt), der gleichzeitig bei zwei

Nachbarmolekülen auftritt. Tatsächlich gibt es entsprechend dem Modell keine Möglichkeit für eine stabile mittlere Lage, in der beide Moleküle gekippt oder flach liegen können. Die Ursache für diesen Positionswechsel könnte eine Fehlanpassung zwischen den α -Domänen sein, durch welche die Ausbildung von stabilen Wasserstoffbrücken an dieser Stelle verhindert wird, so dass die Moleküle dadurch einen zusätzlichen Freiheitsgrad bekommen. Eine schematische Darstellung des Modells des Schalters ist in Abbildung 5.18 gezeigt. Links im Bild ist die Position „links“ des „Schalters“ gezeigt, rechts die Position „rechts“. Die beiden Moleküle sind zu ihrer Unterscheidung mit unterschiedlichen Farben der C-Atome dargestellt.

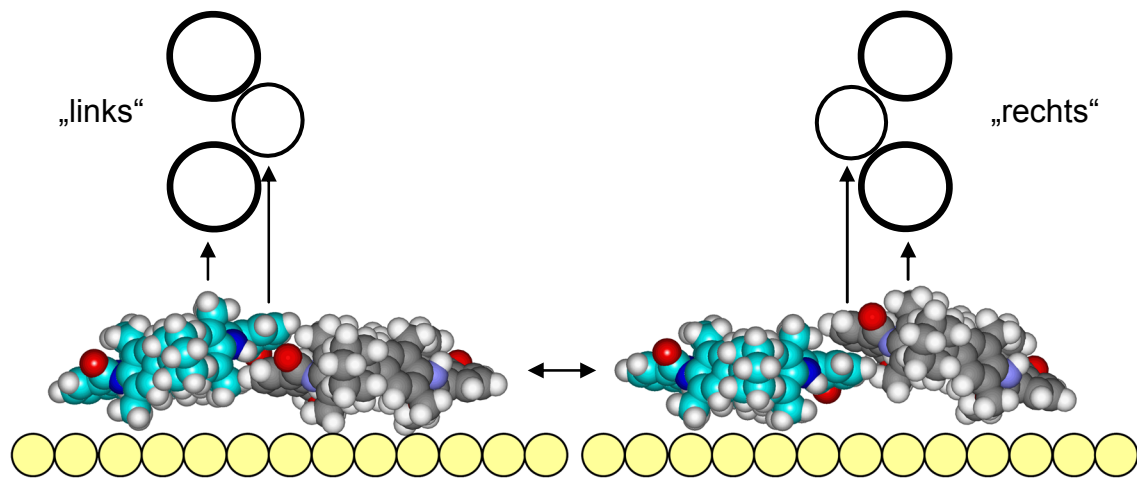


Abbildung 5.18: Anwendung des Modells der α -Struktur zur Erklärung des „Schalters“. Die beiden stabil abgebildeten Lagen des „Schalters“ sind als „links“ und „rechts“ bezeichnet. Die TLM-Moleküle und die Au(111)-Oberfläche sind schematisch dargestellt. Die C-Atome der beiden Makrocyclen sind zur besseren Unterscheidung durch unterschiedliche Farben (hellblau und grau) dargestellt.

Die meisten Defekte oder Stellen an Domänengrenzen, die in Abbildung 5.5 (Seite 57) gezeigt sind, lassen sich durch dieses Modell leicht erklären. So z.B. entspricht ein Defekt vom Typ G einem flachliegenden TLM-Molekül, das aber in einer entsprechenden Weise auf Teilen von zwei andere TLM-Molekülen liegt, mit denen es durch H-Brücken verbunden ist. Etwas schwieriger ist die Erklärung der Defekte bzw. Domänengrenzenstellen vom Typ C und E. Bei diesen beobachtet man ein zusätzliches Tunnelmaximum in der Mitte des TLM-Moleküls. Dieses Tunnelmaximum lässt sich **nicht** mit einer Molekülkonformation erklären, bei welcher eine Methylgruppe nach innen zeigt. Eine mögliche Ursache könnte die Reinheit der Substanz sein. Solche Defekte kommen in den STM-Bildern sehr selten vor und könnten an Verunreinigungen liegen. Diese Defekte lassen sich am häufigsten an den Domänengrenzen beobachten, was im Einklang mit einem Mechanismus wäre, der ähnlich wie bei der Ansammlung der Verunreinigungen an den Korngrenzen bei der Kristallisation funktioniert.

Die molekulare Anordnung in der α -Struktur wurde nicht in der Form einer Gitterebene in der Kristallstruktur des TLM-Festkörpers gefunden, denn im Festkörper sind die Makrocyclen T-förmig mit einem Winkel von ca. 90° zueinander angeordnet (s. Abb. G.1, Anhang G.1). Daraus lässt sich schließen, dass die Bildung der α -Struktur vom TLM auf der Au(111)-Oberfläche eine oberflächenspezifische zweidimensional-beobachtbare Erscheinung ist, die auf einer Reduktion der Freiheitsgrade der Moleküle gegenüber der Situation im dreidimensionalen Fall des Kristalls beruht. Diese Erscheinung lässt sich durch die Existenz von Einschränkungen der möglichen relativen Orientierungen der TLM-Moleküle aufgrund ihrer physisorptiven Anbindung an der Au(111)-Grenzfläche erklären.

5.5.2 Modell der β -Struktur

Ein Modell der β -Struktur ist in Abbildung 5.19 gezeigt. Die Formierung von linearen Ketten durch Wasserstoffbrücken ist auch das zentrale Strukturmotiv bei der zweiten Struktur vom TLM auf der Au(111)-Oberfläche, der β -Struktur. Das lässt sich aus dem Vorhandensein der selben lokalen Anordnung von drei Tunnelmaxima wie in der α -Struktur schließen. Andererseits liegen diese Tunnelmaxima (s. Abb. 5.7, Seite 60) in den jeweiligen β -Ketten vom Typ I oder Typ II (s. Abb. 5.8, Seite 62) so, dass die Dreiecke aus Tunnelmaxima entgegengerichtet sind und zwischen jedem Paar von solchen Dreiecken in der Mitte der β -Kette ein gewisser Platz bleibt, wo zusätzliche niedrigere Tunnelmaxima beobachtet wurden (s. Abb. 5.7, Seite 60). Je ein Paar dieser Tunnelmaxima zwischen den Dreiecken lässt sich einem flachliegenden TLM-Molekül zuordnen. Somit ergibt sich, dass die Einheitszelle der β -Struktur, die wesentlich größer als die der α -Struktur ist, 6 TLM-Moleküle enthält. Die Parameter der α - und β -Struktur sind in der Tabelle 5.3 verglichen. Die β -Struktur besteht folglich aus zwei verschiedenen orientierten linearen Aggregaten von je drei TLM-Molekülen, die im Folgenden „ β -Trimere“ genannt werden. Die beiden Trimere gehören zu β -Ketten von verschiedenem Typ (I und II). Deswegen werden sie im Folgenden entsprechend der Bezeichnung der β -Ketten (s. Abb. 5.8) als Trimer I und Trimer II bezeichnet.

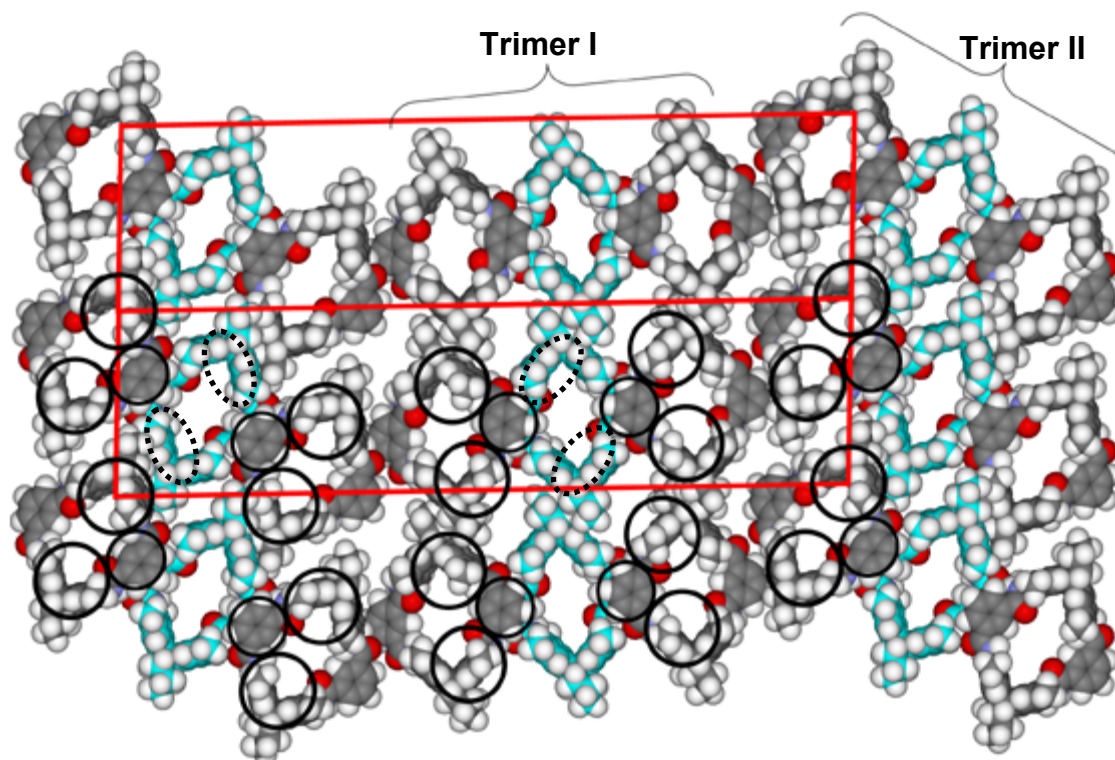


Abbildung 5.19: Hartkugelmodell der β -Struktur. Die β -Struktur ist eine periodische Struktur bestehend aus zwei Trimeren mit unterschiedlichen Orientierungen zueinander. Die auf der Oberfläche flachliegenden TLM-Moleküle sind in hellblau dargestellt. Die gekippt liegenden Moleküle sind in grau dargestellt. Die β -Trimere sind Aggregate, die aus drei TLM-Molekülen bestehen.

Die zwei (grau gefärbten) TLM-Moleküle an beiden Enden eines Trimers sind nicht planar bezüglich der Oberfläche, denn sie überlappen teilweise mit dem flachliegenden (blau gefärbten) TLM-Molekül im Zentrum des Trimers. Die gekippten TLM-Moleküle führen zu derselben Konfiguration von drei Tunnelmaxima in den STM-Bildern, wie die gestapelten Moleküle in der α -Struktur. Das flachliegende Molekül im Zentrum des Trimers ist näher an der Au(111)-Oberfläche und deshalb weniger sichtbar in den STM-Bildern. Seine topographischen Erhebungen, die in Abbildung 5.19 durch zwei gepunktete Ellipsen exemplarisch angedeutet sind, sind niedriger als die topographischen Erhebungen der gekippten TLM-Moleküle im Einklang mit der geometrisch niedrigeren Lage der mittleren TLM-Moleküle in den Trimeren. Diese Ellipsen überlappen unterschiedlich stark mit den vier methylsubstituierten Phenyl-Gruppen des flachliegenden TLM-Moleküls. Die Überlappung ist deutlich stärker bei den zwei gegenüberliegenden Phenyl-Gruppen, wie in Abbildung 5.19 gezeigt ist. Das ist ein Hinweis darauf, dass die Konformation dieses Makrocyclus von der im Modell gezeigten berechneten Konformation unterschiedlich sein kann. In der berechneten Konformation sind die vier methylsubstituierten Phenyl-Gruppen nahezu identisch (senkrecht zur Makrocyclusebene) orientiert. Eine Konformation mit je zwei gegenüberliegenden methylsubstituierten Phenyl-Gruppen, die an-

ders orientiert sind, wurde bei dem TLM-Molekül in der Kristallstruktur nachgewiesen (s. Anhang G.1 und Abb. 4.2, Seite 40). Das bedeutet, dass eine Konformation mit unterschiedlich orientierten methylsubstituierten Phenyl-Gruppen möglich ist. Daraus kann jedoch nicht geschlossen werden, dass das mittlere TLM-Molekül im Trimer der β -Struktur dieselbe Konformation besitzt. Man kann nur vermuten, dass die Konformation dieses TLM-Moleküls von der berechneten Konformation abweicht. Die Abweichung könnte in einer veränderten Orientierung von zwei der gegenüberliegenden methylsubstituierten Phenyl-Gruppen im Makrocyclus relativ zur berechneten Orientierung bestehen. Solche Konformationen wurden in dieser Arbeit durch DFT-Rechnungen nicht untersucht, deswegen wurden sie im Modell nicht dargestellt.

In Abbildung 5.20 ist eine Seitenansicht des Stäbchenmodells eines Trimers aus der β -Struktur gezeigt.

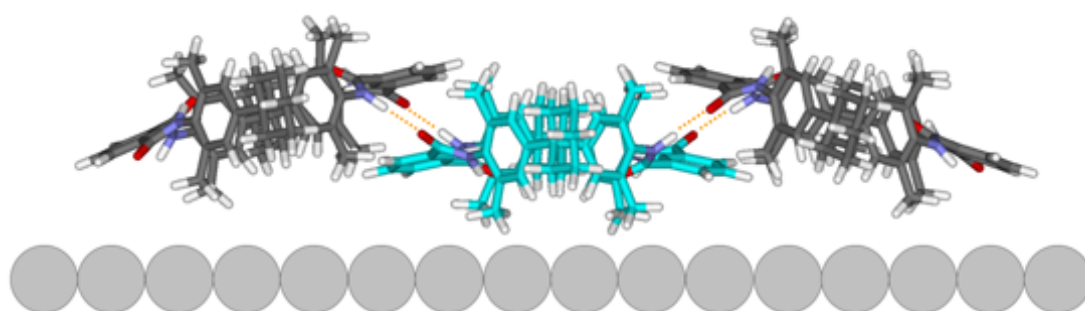


Abbildung 5.20: Stäbchenmodell (Seitenansicht) zur Veranschaulichung der Anordnung der TLM-Moleküle in den Trimeren entsprechend den DFT-Berechnungen (s. Anhang E). Die Au(111)-Oberfläche ist nur schematisch angedeutet. Die Wasserstoffbrücken zwischen den Makrocyclen sind durch orangefarbige gepunktete Linien angedeutet.

Wiederum lassen sich in einem Trimer zwei Paare von Wasserstoffbrücken durch DFT-Rechnungen (s. Anhang E) identifizieren. Diese Wasserstoffbrücken existieren zwischen dem flachliegenden Makrocyclus und den zwei gekippten Makrocyclen im Trimer. Wie bei der α -Struktur werden auch hier die Wasserstoffbrücken zwischen NH- und Carbonyl-Gruppen gebildet. Alle vier Wasserstoffbrücken sind äquivalent. Aus den Rechnungen wurden auch sehr ähnliche Bindungslängen für die vier Wasserstoffbrücken im Vergleich zu der α -Struktur gefunden (N - O Abstand 0.307 nm). Daraus lässt sich schließen, dass das grundlegende Aufbauprinzip für beide Strukturen die Ausbildung von Paaren von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten TLM-Molekülen ist. Im Vergleich zu der α -Struktur sind an dem Aufbau der β -Struktur allerdings um ein Drittel weniger Wasserstoffbrücken zwischen den Makrocyclen beteiligt. Das ist wahrscheinlich die Ursache dafür, dass diese bei Raumtemperatur von den beiden Strukturen die thermodynamisch weniger stabile Struktur ist. Die Verknüpfung zwischen den Trimeren der β -Struktur in der Richtung des längeren

Vektors der Einheitszelle könnte mit der Ausbildung zusätzlicher Wasserstoffbrücken verbunden sein (siehe Abb. 5.21). In der Richtung des kürzeren Vektors der Einheitszelle müssen hingegen van-der-Waals-Kräfte die Wechselwirkungen bilden, die zu einer optimalen Verzahnung der Trimere in dieser Richtung führen.

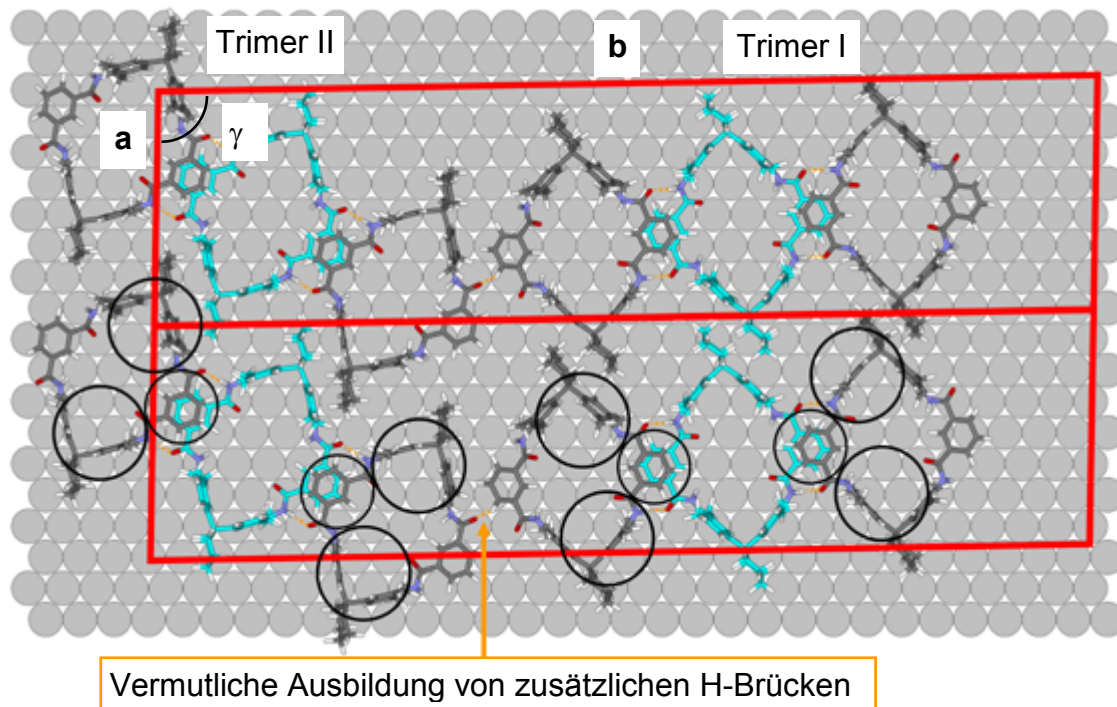


Abbildung 5.21: Stäbchenmodell der Trimere in der β -Struktur. Die Wasserstoffbrücken sind orange dargestellt. Zwei β -Einheitszellen sind in rot dargestellt. a , b , γ sind die Parameter der β -Einheitszelle.

Die zwei Trimere I und II haben ein etwas unterschiedliches Aussehen in den STM-Bildern. In Abbildung 5.21 sind die Trimere in zwei β -Einheitszellen gezeigt. Die Trimere I unterscheiden sich im Modell von den Trimeren II auch in der Art der Verzahnung entlang der kurzen Einheitszellenrichtung.

5.5.3 Modell der η -Struktur

Die η -Struktur, die bei Raumtemperatur nicht isoliert beobachtet wurde, konnte bei tiefen Temperaturen und einer Bedeckung < 1 ML nach dem Tempern bis 400 K beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung für ihr Entstehen ist, dass sich die TLM-Moleküle in der α -Struktur bei höheren Temperaturen (400 K) in die η -Struktur umordnen. Dafür sprechen die STM-Bilder aus dem Experiment 7.1 (s. z.B. Abb. 5.14, Seite 72). Eine Entstehung durch Kondensation der TLM-2D-Gasphase während der Abkühlung auf tiefe Temperaturen

muss dagegen ausgeschlossen werden. Diese Schlussfolgerung beruht darauf, dass die Tief-Temperatur-Messungen an den TLM-Schichten, die vor dem Abkühlen bei Raumtemperatur getempert wurden, keine η -Struktur zeigten, obwohl bei Raumtemperatur die TLM-2D-Gasphase vorhanden ist.

Wie in Abbildung 5.13 gezeigt ist, wurden im STM zwei verschiedene η -Einheiten gefunden, die sich in den STM-Bildern spiegelsymmetrisch verhalten. Eine mögliche Zuordnung der Tunnelmaxima zu bestimmten Molekülen und Molekülgruppen in der linkshändigen η -Einheit ist in Abbildung 5.22 gezeigt. Die Zuordnung führt zu dem Ergebnis, dass jede η -Einheit ein zyklisches Trimer, d.h. eine zyklische Gruppierung von drei TLM-Molekülen, darstellt.

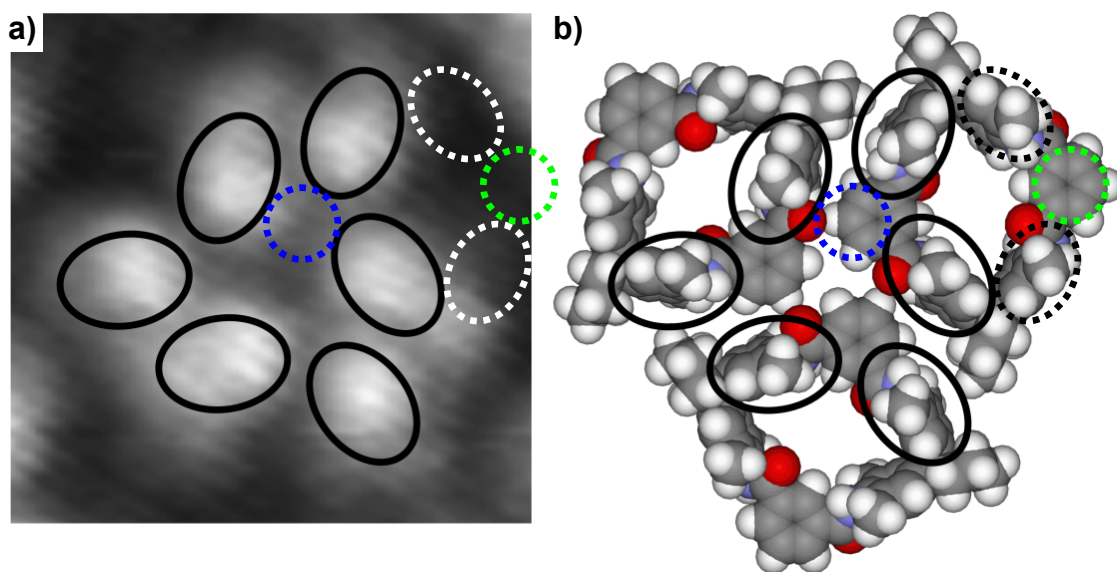


Abbildung 5.22: Zuordnung der Tunnelmaxima im STM-Bild der linkshändigen η -Einheit zu bestimmten funktionellen Gruppen im TLM-Molekül. Die Tunnelmaxima sind durch schwarze Ellipsen angedeutet. a) Ein Ausschnitt (entzerrt) aus dem STM-Bild in Abbildung 5.13 (c), Seite 71, in dem eine η -Einheit sichtbar ist. Durch schwarze Ellipsen sind die gut ausgeprägten topographischen Erhebungen markiert, durch weiße gepunktete Ellipsen und farbige gepunktete Kreise sind die vermuteten Stellen der funktionellen Gruppen eines TLM-Moleküls markiert, die durch keine gut ausgeprägten Tunnelmaxima sondern nur durch niedrigere topographische Erhebungen abgebildet werden. b) Die mögliche Lage der TLM-Moleküle relativ zu den Tunnelmaxima ist gezeigt. Die TLM-Moleküle liegen gekippt auf der Oberfläche, deswegen ist nur eine Hälfte jedes TLM-Moleküls höher abgebildet. Die mit gepunkteten Ellipsen und farbigen Kreisen markierten funktionellen Gruppen des TLM-Moleküls zeigen in den STM-Bildern keine gut ausgeprägten Tunnelmaxima, werden jedoch in der Form von niedrigeren topographischen Erhebungen abgebildet. Das lässt sich an dem Inselrand der η -Struktur erkennen (s. Abb. 5.13, Seite 71).

Diese Zuordnung ergibt sich nach einem sorgfältigen Vergleich der Abstände zwischen den Tunnelmaxima mit den bisher in anderen STM-Bildern beobachteten Abständen unter Berücksichtigung der Form und Größe der Tunnelmaxima. So lässt sich z.B. jedes Paar der rotations-symmetrisch zueinander liegenden Tunnelmaxima einem Molekül zuordnen. Diese Geometrie der Tun-

nelmaxima ist allerdings nicht die typische Geometrie, die in der α - oder β -Struktur vorkommt. Solche Geometrie wurde nur bei dem Endmolekül in einer TLM-Kette gefunden (s. Abb. 5.12 (c), Seite 69). Die charakteristischen Geometriemerkmale der Tunnelmaxima des TLM-Endmoleküls aus der α -Struktur sind im Rahmen der experimentellen Auflösung identisch mit den Merkmalen der Tunnelmaxima eines TLM-Moleküls in der η -Einheit entsprechend der Zuordnung im Bild.

Die Identifikation der Tunnelmaxima mit einer Hälfte der methylsubstituierten Phenyl-Gruppen des TLM-Moleküls und die Abwesenheit von ausgeprägten Tunnelmaxima für die anderen zwei solchen funktionellen Gruppen im TLM-Molekül bedeutet, dass auch in dieser Struktur eine Hälfte des Moleküls höher als die andere liegt. Das kann man durch eine nicht planare Lage des TLM-Moleküls auf der Oberfläche erklären. Die möglichen Ursachen für eine solche Lage werden weiter unten in diesem Abschnitt betrachtet. Eine ähnlich gekippte Lage besitzt vermutlich das TLM-Molekül in der α -Struktur. Man kann hier jedoch nicht dieselbe Gruppe aus drei Tunnelmaxima (zwei größere Tunnelmaxima und ein kleineres Tunnelmaximum, s. Abb. 5.3, Seite 55) erkennen, welche für das gekippt liegende TLM-Molekül in der α -Struktur charakteristisch ist. Stattdessen beobachtet man nur zwei ausgeprägte Tunnelmaxima. Diese Tunnelmaxima gehören zu zwei länglichen topographischen Erhebungen, die hier den methylsubstituierten Phenyl-Gruppen des Makrocyclus zugeordnet werden. An der durch einen blauen gepunkteten Kreis markierten Stelle zwischen diesen topographischen Erhebungen fehlt ein drittes kleineres Tunnelmaximum, welches bei der α -Struktur typischerweise beobachtet wird. Folglich besitzt das TLM-Molekül in der η -Einheit eine unterschiedliche gekippte Lage im Vergleich zum TLM-Molekül in der α -Struktur.

Nicht alle η -Einheiten in der geordneten Struktur sehen jedoch in ihrer Mitte so aus. In einem STM-Bild werden einige η -Einheiten etwas höher (heller) in der Mitte zwischen den Makrocyclen abgebildet. Die Möglichkeiten für die genauere Untersuchung dieses Effektes waren wegen der begrenzten Anzahl der Messungen an der η -Struktur sehr limitiert und erlaubten keine genauen Aussagen über die Topographie in der Mitte der η -Einheiten, so wie für die Ursachen für die beobachteten Unterschieden.

Durch die Zuordnung der Moleküle zu den Tunnelmaxima lässt sich ein Modell der Anordnung in der Einheitszelle aufstellen. In Abbildung 5.23 ist ein Modell dieser Struktur gezeigt. Die η -Struktur besitzt entsprechend den STM-Bildern eine Einheitszelle, die eine η -Einheit enthält. In der so entwickelten η -Einheitszelle können drei Stellen (A, B und C) identifiziert werden, an denen vermutlich verschiedene Wechselwirkungen zwischen den TLM-Molekülen oder zwischen den TLM-Molekülen und der Oberfläche existieren können. Aus der beobachteten höheren Empfindlichkeit für die Zerstörung der η -Struktur durch die Tunnelspitze im Vergleich zu der α - und β -Struktur bei gleichen Tunnelbe-

dingungen lässt sich jedoch auf einer schwächeren Anbindung der Moleküle an der Au(111)-Oberfläche oder untereinander schließen. Deshalb können an diesen Stellen nur schwächere Wechselwirkungen zwischen den TLM-Molekülen und keine oder nur schwache H-Brücken vermutet werden. Wenn es H-Brücken gibt, dann sollte es aus Symmetriegründen drei H-Brücken pro η -Einheit geben. Wenn diese H-Brücken ähnlich stark wären wie in der α - und β -Struktur, wäre die η -Struktur fast so stabil wie die β -Struktur, in welcher 4 H-Brücken pro einem β -Trimer vorhanden sind. Die η -Struktur erwies sich jedoch als deutlich instabiler, und somit kann man vermuten, dass sie keine solche H-Brücken enthält, die aus den α - und β -Strukturen bekannt sind.

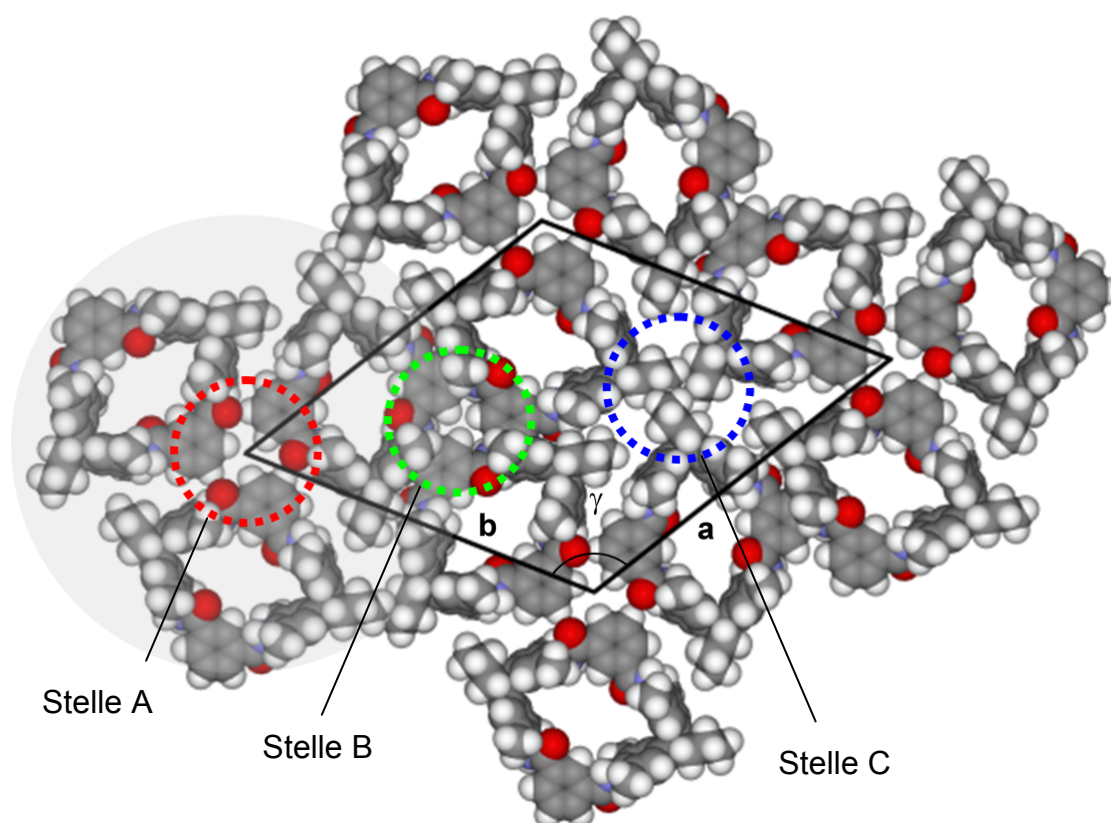


Abbildung 5.23: Hartkugelmodell der η -Struktur, bestehend aus linkshändigen η -Einheiten. Die Einheitszelle ist durch schwarze Linien gezeigt. Bezeichnungen: a , b und γ : Parameter der η -Einheitszelle (s. Tabelle 5.3, Seite 52), farbige Kreise: Indikation der A-, B- und C-Stellen in der η -Einheitszelle (weitere Details sind im Text gegeben), graue kreisförmige Markierung: eine η -Einheit in der Einheitszelle.

An der in Abbildung 5.23 rot markierten A-Stelle sind keine Wasserstoffbrücken zu erwarten. Sowohl das aromatische π -System des Phenyl-Rings als auch der Sauerstoff-Atom aus der Carbonyl-Gruppe spielen die Rolle von Akzeptoren bei eventuellen H-Brücken [88], daher lässt sich hier keine H-Brücke vermuten. Im Bild wird allerdings eine Überlappung zwischen dem Sauerstoffatom aus der Carbonyl-Gruppe und einem H-Atom aus dem Phenyl-Ring beobachtet. Diese Überlappung ergibt sich infolge der Anpassung der Lage der

TLM-Moleküle in der Einheitszelle der η -Struktur und kann durch eine unterschiedliche z-Höhe der überlappenden Atomen erklärt werden. Dabei sollte der Abstand der Mittelpunkte der beiden Atome nicht kleiner als die Summe ihrer van-der-Waals-Radien sein, damit die Vermutung, dass hier keine Wasserstoffbrücke existiert, begründet ist.

Mögliche intermolekulare Wechselwirkungen an der grün markierten B-Stelle sind π - π -Wechselwirkungen zwischen den Phenyl-Gruppen der Makrocyclen, die an dieser Stelle relativ nahe aneinander kommen. An der blau markierten C-Stelle können nur van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Cyclohexyl-Gruppen auftreten. An der B-Stelle könnten zusätzlich schwache chemisorptive oder physisorptive Bindungen zum Substrat auftreten. Wenn die reaktiven Carbonyl-Gruppen sehr nahe an der Oberfläche kommen, ist eine Adsorption durch diese Gruppen zu erwarten, wie die folgenden Überlegungen zeigen:

- Eine chemisorptive Au-O-Bindung wurde zwischen dem Sauerstoffatom aus der Carbonyl-Gruppe und der Au(111)-Oberfläche durch HREELS Untersuchungen an ähnlichen Makrocyclen in Ref. [16] nachgewiesen. Eine wichtige Voraussetzung ist jedoch die räumliche Nähe der CO-Gruppen zum Substrat, was bei den dort untersuchten Makrocyclen gewährleistet ist.
- Bei den TLM-Molekülen in der α -Struktur oder auch bei flachliegenden TLM-Molekülen sind die CO-Gruppen räumlich getrennt von der Au(111)-Oberfläche. Das kann sich jedoch ändern, wenn das Molekül gekippt auf der Oberfläche liegt und gleichzeitig in unterschiedliche Konformationen übergehen kann, wie vermutlich der Fall in der η -Struktur ist.
- Die beobachtete Entstehung der η -Struktur nur nach Tempern bei höheren Temperaturen (400 K) und nicht durch Abkühlung des TLM-2D-Gases spricht dafür, dass in der η -Struktur eine TLM-Konformation vorliegen kann, die nur bei höheren Temperaturen zugänglich ist, vermutlich weil sie energetisch höher als die bei Raumtemperatur wahrscheinlichsten Konformationen liegt.
- Eine solche Hochtemperatur-Konformation könnte dann durch die Anbindung des Makrocyclus an der Oberfläche durch eine schwache chemisorptive Au-O-Bindung kinetisch stabilisiert werden. Somit lässt sich die Abbildung der η -Struktur im STM nach der schnellen Abkühlung erklären.
- Die gekippte Lage des Makrocyclus auf der Oberfläche ist vermutlich durch die Anordnung der Moleküle in zyklischen Trimeren stabilisiert. In diesen Trimeren binden die TLM-Moleküle untereinander durch π - π - und van-der-Waals-Wechselwirkungen.
- Die π - π und die van-der-Waals-Wechselwirkungen sind weniger selektiv als die H-Brücken und die Anordnung in den chiralen η -Einheiten (Trimeren) könnte durch die Form der Moleküle vorgegeben sein. Nicht ausgeschlossen ist, dass der Au(111)-Substrat dabei eine Rolle spielt, weil die untereinander

wechselwirkenden TLM-Moleküle gleichzeitig durch schwache chemisorptive Au-O-Bindungen mit dem Substrat wechselwirken. Somit wären hier die Voraussetzungen für eine „adsorptions-induzierte“ Chiralität erfüllt [104]. Die Beobachtung von zwei spiegelsymmetrischen η -Einheiten könnte folglich dieser Form der Chiralität entsprechen.

5.6 Thermodynamik und Kinetik der Strukturbildung

5.6.1 Der Übergang zwischen der α - und der β -Phase

Für die beiden Strukturen α und β ist charakteristisch, dass sie nur in der Submonolagen- und Monolagenbedeckung beobachtet wurden. Wie in den vorangegangenen Abschnitten erläutert wurde, stehen die beiden Strukturen in einem engen strukturellen Zusammenhang miteinander. Im Folgenden wird die Abhängigkeit der einzelnen Strukturen von der Bedeckung und von der Temperatur verglichen. Die Beobachtungen sind entsprechend der Bedeckung zwecks besserer Übersichtlichkeit in zwei Gruppen (Bedeckung < 1 ML und Bedeckung von 1.0 bis 1.2 ML) unterteilt.

Sehr gut geordnete und defektarme Domänen und Inseln der α -Struktur wurden im Experiment 7 bei Bedeckung < 1 ML beobachtet. Wenn diese Schichten bis ca. 400 K getempert und danach schnell ($\sim 2 \text{ K min}^{-1}$) auf 85-120 K abgekühlt wurden, wurden mehrere geordnete Domänen und Inseln der β -Struktur und im Vergleich zur Ausgangssituation kleinere Domänen und Inseln der α -Struktur beobachtet. Es wurde keine β' -Struktur beobachtet. Folglich ist die β -Struktur bei den hohen Temperaturen aus der α -Struktur entstanden. Somit ist sie bei höheren Temperaturen thermodynamisch stabiler als die α -Struktur. Die Beobachtung der β -Struktur bei niedrigen Temperaturen (85-120 K) zeigte im Rahmen der Messdauer (ca. 8 Stunden) keine signifikante Änderung der Menge und Größe der β -Inseln und Domänen. Diese Tatsache kann mit einer kinetischen Stabilisierung der β -Struktur bei niedrigen Temperaturen erklärt werden. Das wird durch die Beobachtung unterstützt, dass bei Raumtemperatur nach einer Zeit von ca. einem Monat nur Domänen und Inseln der α -Struktur auf der Oberfläche gefunden wurden, d.h. eine komplette Umwandlung zurück von der β - in die α -Struktur passiert ist. Die so erhaltene α -Struktur war sehr defektarm (an β - und β' -ähnlichen Defekten). Daraus lässt sich schließen, dass die α -Struktur bei niedrigen Temperaturen (85-120 K), bei Raumtemperatur und einer Bedeckung < 1 ML die stabilere geordnete TLM-Struktur ist.

Die Beobachtung der Au(111)-Rekonstruktion unter der α -Struktur zeigt, dass TLM-Moleküle an der Au(111)-Oberfläche durch eine schwache und physisorptive Bindung adsorbiert sind. Weitere Beobachtungen zeigten, dass es keine präferenzielle Orientierung der α -Struktur auf der Oberfläche gibt. Die Rolle der Oberfläche ist folglich die eines zweidimensionalen strukturlosen Templats, das nur für die planare Strukturbildung von Bedeutung ist. Aus den Überlegungen in Abschnitt 5.5.1 folgt, dass die Ausbildung der α -Struktur aus freien TLM-Molekülen, bei welcher durchschnittlich 2 H-Brücken pro TLM-Molekül gebildet werden, ein exothermer Prozess ($\Delta H < 0$) ist. Ein Beitrag zur Ausbildung der α -Struktur durch die Physisorption der Moleküle auf der Oberfläche kann nicht völlig ausgeschlossen werden, aber er ist relativ zur H-Brücken-Bildung innerhalb der Schicht energetisch viel kleiner. Bei der Entstehung der α -Struktur nimmt die Entropie des Systems ab ($\Delta S < 0$), weil die Freiheitsgrade durch die Selbstorganisation reduziert werden. Die Entstehung der α -Struktur aus den einzelnen TLM-Molekülen bedeutet, dass die freie Enthalpie abnimmt ($\Delta G < 0$), bzw. $\Delta H < T\Delta S$. Diese Ungleichung bedeutet, dass bei niedrigeren Temperaturen das Gleichgewicht in Richtung der Bildung der α -Struktur und bei höheren Temperaturen in Richtung ihrer Zersetzung verschoben wird, was im Einklang mit den Beobachtungen steht. Die Beobachtung des TLM-2D-Gases bei Raumtemperatur und einer Bedeckung < 1 ML bedeutet, dass an den α -Inselrändern ständig TLM-Moleküle adsorbieren oder desorbieren, d.h. ein Gleichgewicht zwischen freien und in der α -Struktur gebundenen TLM-Moleküle existiert. Die komplette Abwesenheit des 2D-TLM-Gases bei tiefen Temperaturen (80-90 K) bedeutet, dass dieses Gleichgewicht bei tiefen Temperaturen sehr stark in Richtung der Bildung der α -Struktur verschoben ist.

Die β -Struktur zeigt jedoch beim Tempern und einer Bedeckung von 1.0 ML bis 1.2 ML ein unterschiedliches Verhalten im Vergleich zu dem aufgrund ihrer thermodynamischen Stabilität erwarteten Verhalten. Bei einer Bedeckung von 1.0 ML bis 1.2 ML wurden nach Tempern bei Raumtemperatur (im Experiment 5) Domänen der beiden Strukturen (α und β) mit einem Überschuss der Domänen der α -Phase beobachtet. Am Anfang des Temporns lag nur die α -Struktur auf der Oberfläche vor. Nach einigen Tagen wurde auf der Oberfläche auch die β -Struktur gefunden. Aus diesen Beobachtungen lässt sich vermuten, dass eine Bedeckung von 1.0-1.2 ML das thermodynamische Gleichgewicht bei Raumtemperatur in Richtung der β -Struktur messbar verschiebt. Zum Vergleich wurde die β -Struktur bei einer Bedeckung < 1 ML auch nach langem Tempern bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Des Weiteren zeigten die STM-Messungen bei einer Bedeckung von 1.0-1.2 ML nach dem Tempern bis 400 K (im Experiment 5.1) nur eine kleine relative Zunahme der β -Phase, im Gegensatz zu den STM-Messungen bei einer Bedeckung < 1 ML, bei welchen nach dem Tempern die β -Phase in großem Überschuss vorhanden war. Außer-

dem wurden nach dem Ausheilen bis 400 K und bei einer Bedeckung von 1.0-1.2 ML große und gut geordnete α -Domänen gefunden, in welchen sehr wenige Defekte im Vergleich zu den thermisch nicht ausgeheilten Schichten beobachtet wurden. Das bedeutet, dass bei dieser Bedeckung die Ausheilung der Defekte in der α -Struktur Vorrang vor der Bildung der β -Struktur beim Tempern hat. Dieses Verhalten der β -Struktur beruht auf kinetischen Effekten, die bei einer Bedeckung von 1.0-1.2 ML eine wichtige Rolle spielen und im Abschnitt 5.6.2 in Verbindung mit der η -Struktur betrachtet werden.

5.6.2 Die Formierung der η -Phase

Die Beobachtung der η -Struktur, die aus der α -Struktur bei einer Bedeckung < 1 ML durch Tempern bei höheren Temperaturen (400 K) entsteht, war nur durch die nachfolgende Abkühlung auf tiefe Temperaturen möglich, während bei Raumtemperatur nur isolierte Elemente der η -Struktur (meistens an Stellen mit begrenzten Möglichkeiten für die Oberflächendiffusion der TLM-Moleküle) gefunden wurden. Wie die β -Struktur muss auch die η -Struktur bei tiefen Temperaturen kinetisch stabilisiert sein.

Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der TLM-Schichten beim Tempern kann die Kinetik der Bildung der β -Struktur liefern. Vermutlich kann sich die β -Struktur auf zwei Weisen aus der α -Struktur bilden: durch direkte Umwandlung oder durch eine Umwandlung über ein intermediäres Produkt. Die direkte Umwandlung in die α -Struktur stellt eine Umkristallisation dar. Damit die β -Struktur von der α -Struktur entstehen kann, müssen bestimmte Defekte in der α -Struktur vorhanden sein, die als Keime für das Wachstum der β -Struktur dienen. Wenn die Defektdichte in der α -Struktur mit steigender Bedeckung und nach Tempern abnimmt, dann sollten sich nur verhältnismäßig wenig β -Domänen bilden. Die Bildung der β -Struktur über ein intermediäres Produkt stellt die Frage, was für ein Produkt das sein könnte. In Frage kommt z.B. die η -Struktur, die wie die β -Struktur auch aus Trimeren besteht, die aber zyklisch angeordnet sind. Eine „Ringöffnung“ bei diesen Trimeren könnte zu den linearen Trimeren der β -Struktur führen. Die η -Struktur braucht allerdings relativ mehr Platz auf der Oberfläche im Vergleich zur α -Struktur (s. Tabelle 5.3). Der Platzmangel, der bei einer Bedeckung von 1.0 bis 1.2 ML auftritt, könnte ein Problem für die Entstehung der η -Phase sein. Kleine Bereiche ohne Substanz, die bei den thermisch nicht ausgeheilten Schichten vermutlich wegen ihrer Inhomogenität vorhanden sind, können für die Entstehung der η -Struktur entscheidend sein. Bei dem Tempern bei dieser Bedeckung verschwinden diese Bereiche jedoch, weil sie von den überflüssigen TLM-Molekülen aus den Clustern gefüllt werden. Daher steht kein Platz mehr zur Verfügung, auf dem

sich die η -Struktur ausbilden kann. In diesem Fall kann also nur die direkte Umwandlung zur Entstehung von β -Domänen führen.

Bei der direkten Umwandlung der α - in die β -Phase können die Defekte in der α -Struktur eine wichtige Rolle spielen. In einer perfekten α -Monolage sollten allerdings bei Raumtemperatur und niedrigen Temperaturen keine Defekte entstehen, denn ein Defekt würde in diesem Fall eine Aktivierungsenergie von mehr als $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ benötigen, die dem Bruch von zwei H-Brücken in der α -Struktur entspricht. Diese Aktivierungsenergie ist viel höher als die thermische Energie bei Raumtemperatur, und folglich ist die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Defekten in der perfekten α -Monolage sehr niedrig. Diese Wahrscheinlichkeit sollte zunehmen, wenn mechanische Spannungen durch Ausdehnung oder Kontraktion in der α -Monolage entstehen. Die Ausdehnung oder Kontraktion kann z.B. an Domänengrenzen oder Inselränder oder in Anwesenheit von Verunreinigungen in der Schicht auftreten.

5.6.3 Phasendiagramm

Diese Beobachtungen und die Schlussfolgerungen zur Stabilität der Strukturen sind im Phasendiagramm in Abbildung 5.24 zusammengefasst. Die im Diagramm gezeigten Bereiche mit Untersuchungen liegen zwischen 290 K und 450 K. Die STM-Messungen decken den Bereich zwischen 85-120 K und den Raumtemperatur-Bereich ab. Es gab keine Experimente, bei denen das Aufdampfen und die nachfolgende Untersuchung bei niedrigen Temperaturen und ohne eine zwischenzeitliche Erwärmung bis auf Raumtemperatur durchgeführt wurden. Bei tiefen Temperaturen sind alle beobachteten reinen TLM-Strukturen „eingefroren“, bzw. kinetisch stabilisiert. Daher gibt es bei tiefen Temperaturen keine Angaben über die Phasenzusammensetzung. Vermutlich würden aber ungeordnete Phasen entstehen, wenn die tief gekühlte (z. B. auf 100 K) Probe mit TLM-Molekülen bedampft würde. Die Rückschlüsse auf die Hochtemperaturstrukturen (β und η) sind z.T. durch Tieftemperaturmessungen gemacht worden, bei denen die Strukturen kinetisch stabilisiert waren. Die η -Struktur wird zusätzlich als intermediäres Produkt bei der Umwandlung der α - in die β -Struktur vermutet, deswegen ist die η -Struktur im Phasendiagramm auch bei niedrigerer Bedeckung gezeigt.

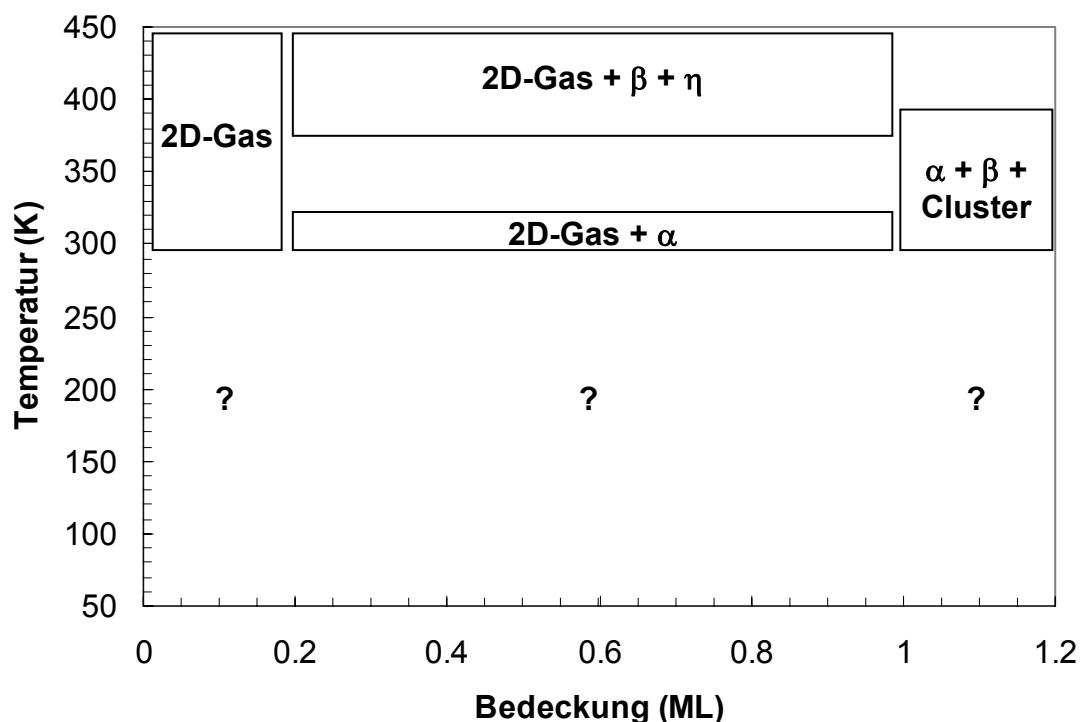


Abbildung 5.24: Schematisches Phasendiagramm der Substanz TLM auf Au(111). Die 2D-Gasphase der Substanz TLM wurde als 2D-Gas bezeichnet. Die ungefähren Gebieten, in denen experimentellen Daten vorliegen, sind durch Kästchen mit den Bezeichnungen der entsprechenden experimentell beobachteten Phasen markiert. Durch Fragezeichen sind die Bereiche markiert, in denen keine experimentellen Daten vorliegen.

5.7 Vergleich von TLM und tbTLM

Die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen an den tbTLM-Molekülen (s. Abschn. 4.1.2) auf der Au(111)- und der Cu(111)-Oberfläche sind in der Referenz [21] gegeben. In diesem Abschnitt werden die Aspekte dieser Untersuchungen diskutiert, die für das bessere Verständnis der Wechselwirkungen unter den TLM-Molekülen relevant sind.

Die tbTLM- und die TLM-Moleküle haben viel Gemeinsames. Sie haben sehr ähnliche chemische Strukturen (s. Abb. 4.1 auf Seite 39 und Abb. 4.3 auf Seite 41), d.h. bis auf die tert.-Butyl-Gruppe im tbTLM-Molekül sind die beiden Makrocyclen in ihrem Aufbau identisch. Sowohl die tbTLM-Moleküle als auch die TLM-Moleküle sind sehr schwach an der Au(111)-Oberfläche gebunden, wahrscheinlich durch Physisorption. Die Ursache dafür ist vermutlich die sterische Abschirmung der reaktiven Gruppen in der mittleren Ebene der Makrocyc-

len durch die relativ inerten Cyclohexyl- und Methylgruppen an der Peripherie des Moleküls und beim tbTLM-Molekül durch die zusätzliche tert.-Butyl-Gruppe. Das führt zu einer hohen Oberflächenmobilität der tbTLM-Moleküle bei Raumtemperatur und zu den ausgeprägten Tunnelspitzeneffekten in den STM-Bildern.

Quanten-chemische Rechnungen (s. Anhang E) zeigen außerdem, dass das tbTLM-Molekül mehrere geometrische Konfigurationen mit einer sehr ähnlichen Energie besitzt, welche vermutlich auf der Au(111)-Oberfläche koexistieren. Das TLM-Molekül besitzt auch mehrere geometrische Konfigurationen mit einer sehr ähnlichen Energie [83], die gleichzeitig auf der Oberfläche koexistieren können. Die Flexibilität der beiden Makrocyclen in Kombination mit einer sehr niedrigen Symmetrie ihrer dreidimensionalen Strukturen sollte die Ausbildung großflächig geordneter Strukturen verhindern. Während beim tbTLM-Molekül keine geordneten Strukturen beobachtet wurden, wurde jedoch beim TLM-Molekül eine Vielfalt von geordneten Strukturen beobachtet. Die Ursache hierfür sollte in den Unterschieden zwischen den beiden Makrocyclen sein.

Der Hauptunterschied zwischen tbTLM und TLM ist eine zusätzliche tert.-Butyl-Gruppe des tbTLM, die an einem von den nicht mit Methyl-Gruppen substituierten Phenyl-Ringen verbunden ist (s. Abb. 4.3, Seite 41). Signifikante Folgen dieses Unterschieds zwischen den beiden Makrocyclen wurden bereits in den makroskopischen Eigenschaften ihrer Substanzen festgestellt. So wurden z.B. für TLM bei der Umsublimation im Vakuum gut definierte Kristalle erhalten, die für Untersuchungen ihrer Kristallstruktur durch Röntgenbeugung geeignet waren, während bei der Umsublimation vom tbTLM nur sehr feine Nadelkristalle entstanden [66], die für solche Untersuchung nicht geeignet waren. Noch stärker ausgeprägt ist die Auswirkung der tert.-Butyl-Gruppe auf die Strukturbildung an der Au(111)-Oberfläche. Während die TLM-Moleküle geordnete Strukturen bilden, beobachtet man bei tbTLM keine geordneten Strukturen. Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtungen ist, dass die tert.-Butyl-Gruppe eine sehr sperrige funktionelle Gruppe ist. Diese Eigenschaft verhindert die Teilnahme des mit ihr substituierten Endes des Moleküls an den bei TLM festgestellten H-Brücken oder an den vermuteten π - π -Wechselwirkungen. Die gegenüberliegende Phenyl-Gruppe des tbTLM-Moleküls ist TLM-ähnlich und könnte folglich ohne Berücksichtigung der Oberfläche an denselben Wechselwirkungen teilnehmen wie das TLM-Molekül. In diesem Fall wäre die Ausbildung von Dimeren unproblematisch. Dieses Ende kann dieselbe Konformation wie das entsprechende Ende des TLM-Moleküls einnehmen. Wenn sich dieser Vorgang aber auf der Oberfläche abspielt, bleibt die Auswirkung der sperrigen tert.-Butyl-Gruppe (d.h. die sterische Abschirmung des substituierten Endes von der Oberfläche) vermutlich auch am anderen Ende des Moleküls nicht unbemerkbar. Das Molekül ist relativ flexibel und jede Änderung der Geometrie an einem Ende wirkt sich auf die Geometrie am anderen Ende aus.

Erst bei einer ausreichenden Bedeckung, bei welcher die einzelnen tbTLM-Moleküle so nahe aneinander waren, dass keine freie Diffusion möglich war, konnten sie abgebildet werden. Eine gut definierte und reproduzierbare intramolekulare Auflösung wurde hier aber nicht erreicht. Die tbTLM-Moleküle waren als kompakte runde Objekte mit veränderlicher Form und ohne interne Struktur abgebildet. Im Unterschied dazu konnten die TLM-Moleküle in den geordneten Schichten mit intramolekularer Auflösung abgebildet werden. Dafür spielt wahrscheinlich die deutlich reduzierte Beweglichkeit der TLM-Moleküle in der geordneten Schicht eine wichtige Rolle, denn sie ist eine Voraussetzung für die intramolekulare Auflösung. Es lässt sich daher vermuten, dass die tbTLM-Moleküle in ihrer immobilisierten Lage in der ungeordneten Schicht immer noch über Freiheitsgrade in der Beweglichkeit verfügen und das drückt sich in einer sehr verschmierten Abbildung aus. Außerdem ist die Wechselwirkung von schwach gebundenen Makrocyclen mit der Tunnelspitze wegen ihrer räumlichen Ausdehnung auch bei sehr niedrigen Tunnelströmen relativ stark und das kann die Abbildung von schwach gebundenen Molekülen wie tbTLM zusätzlich erschweren.

Die Rolle der Au(111)-Oberfläche ist sehr wichtig für die Existenz der zweidimensionalen TLM-Strukturen. Die Oberfläche besitzt die Rolle eines zweidimensionalen strukturlosen Templats, das die Funktion einer Begrenzung der Freiheitsgrade der Moleküle in einer Art zweidimensionalem Raum erfüllt. Diese Planarisierung der Moleküle erfolgt durch ihre Physisorption auf der Au(111)-Oberfläche. Die Ursache für die sehr schwache Bindung sowohl der tbTLM- als auch der TLM-Moleküle an der Au(111)-Oberfläche ist vermutlich, dass die für die Bindung relevanten Zustände dieser Moleküle (HOMO, LUMO) hauptsächlich an den Phenyl-Ringen und den Amid-Gruppen in der mittleren Ebene des Reifs lokalisiert sind und damit von der Metalloberfläche durch die gesättigten Kohlenwasserstoffgruppen sterisch getrennt sind. Außerdem ist die Au(111)-Oberfläche mit einer niedrigen Reaktivität bekannt. Nur an Stufen und Oberflächendefekten besitzt diese Oberfläche eine elektronische und geometrische Struktur, die die sterische Abschirmung des tbTLM- und des TLM-Moleküls überwinden kann und zu einer stärkeren Adsorption dieser Makrocyclen führen kann.

Die Selbstorganisation der TLM-Schichten wird durch Wasserstoffbrücken, die π - π - und die van-der-Waals-Wechselwirkungen und mithilfe der Oberflächendiffusion erreicht. Im Gegensatz dazu fehlen diese erforderlichen Wechselwirkungen bei tbTLM teilweise und die Planarisierung selbst kann nicht zur Selbstorganisation beitragen, oder kann sogar störend sein. Die Vielfalt der geordneten Strukturen bei TLM auf Au(111) und die Abwesenheit von solchen bei tbTLM beruht folglich auf einer schwachen Physisorption der Makrocyclen auf der Au(111)-Oberfläche in Kombination mit spezifischen Wechselwirkungen der TLM-Moleküle untereinander in eindimensionalen Ketten und der Abwesenheit

oder der signifikanten Abschwächung dieser Wechselwirkungen beim tbTLM-Molekül.

6 Stopper-Moleküle auf Silber (111) und Kupfer (111)

6.1 Motivation

Zum Zeitpunkt der Untersuchungen in dieser Arbeit waren keine Veröffentlichungen über Oberflächenexperimente mit der Substanz „Stopper“ bekannt. Deswegen waren für die Untersuchungen des Stoppers in seiner Rolle als Adsorbat auf den TLM-Schichten vorläufige STM-Messungen an gut untersuchten Substraten erforderlich. Diese Messungen sollten die Eigenschaften und das Verhalten der Stopper-Moleküle auf Einkristall-Oberflächen und ihre Abbildungsfähigkeit im STM im UHV aufklären. Hauptfragen waren, wie wird das Stopper-Molekül durch das STM abgebildet, wie ist es an den Oberflächen adsorbiert und was für Wechselwirkungen existieren zwischen den Stopper-Molekülen auf der Oberfläche. Besonders interessant war dabei die Abbildung einzelner Stopper-Moleküle im STM. Zum Zweck der Untersuchungen wurden die Cu(111)- und die Ag(111)-Oberfläche gewählt.

6.2 Experimentelles

Es wurde je ein Aufdampfexperiment auf der Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche durchgeführt. Die Oberflächen wurden entsprechend den Beschreibungen in Abschnitten 4.3.2 und 4.3.3 präpariert. Zum Aufdampfen von Stopper-Molekülen wurde die Aufdampfquelle ADQ2 benutzt (s. Abschn. 3.4.2). Ein Ausgasen des Tiegels wurde für ca. 20 Minuten bei 430-470 K durchgeführt. Die Temperatur des Tiegels während des Aufdampfens war 450-455 K. Das Aufdampfen erfolgte auf den gekühlten Substraten ($T < T_{\text{Substrat}}^1$, s. Tabelle 6.1), die im Halter der Magnetschiebedurchführung vor die Aufdampfquelle gehalten wurden. Danach wurden die Substrate direkt auf den STM-Probenstisch gebracht und weiter zum Zweck der Tieftemperaturmessungen im STM abgekühlt. Die ersten STM-Messungen wurden bei tiefen Temperaturen (T_{STM}) durchge-

¹ Diese Temperatur resultiert aus dem Erwärmen der auf dem STM-Probenstisch abgekühlten Probe während des Transfers und des Bedampfens, weil der Halter der Magnetschiebedurchführung über keine eigene Kühlung verfügt.

führt. Eine Zusammenfassung der durchgeführten Aufdampfexperimente ist in der Tabelle 6.1 gegeben.

Tabelle 6.1: Angaben zu den Experimenten mit Stopper auf Ag(111) und Cu(111). Bezeichnungen: ADR - Aufdampfrate, D_{100} - Substanzdosis (s. Abschn. 3.4.3), t - Aufdampfzeit, Λ - Belegung der Oberfläche mit Substanz.

| Exp. № | Substrat | max. T_{Substrat} (K) | ADR (nm/min) | D_{100} (nm) | t (s) | Λ lokal (%) | T_{STM} (K) |
|--------|----------|--------------------------------|--------------|----------------|-------------|---------------------|----------------------|
| 8 | Ag(111) | ~ 208 | ~ 0.37 | ~ 0.31 | 40 ± 30 | ~ 80 | 87-118 |
| 9 | Cu(111) | ~ 123 | ~ 0.04 | ~ 0.02 | 30 ± 5 | ~ 100 | 80-90 |

Die Bestimmung der Belegung der Oberfläche mit Substanz erfolgte ähnlich der in Abschn. 5.1 beschriebenen Bestimmung der Belegung mit TLM. Die Dosis pro Monolage (D_{100} , s. Abschnitt 3.4.3) an Stopper-Molekülen unterscheidet sich bei den hier untersuchten zwei Oberflächen um mehr als eine Größenordnung. Die Ursache dafür kann in den Ungenauigkeiten in der Position der Probe auf der Transfergabel beim Bedampfen oder in dem beachtlichen Fehler bei der Zeitmessung im Experiment 8 sowie an einem unterschiedlichen Haftfaktor liegen.

Zur Untersuchung des Verhaltens der Stopper-Moleküle bei höheren Temperaturen wurden die Schichten getempert. Angaben dazu sind in der Tabelle 6.2 gegeben.

Tabelle 6.2: Angaben zum Tempern der Stopper/Ag(111) und Stopper/Cu(111)-Schichten. Das Tempern der entsprechenden Probe wurde bei T_{Substrat} für die angegebene Dauer t durchgeführt. Bei den Tieftemperaturmessungen wurde die Probe bis ins Temperaturbereich T_{STM} abgekühlt und im STM untersucht.

| Experiment | Probe | T_{Substrat} (K) | t | T_{STM} (K) |
|------------|-----------------|---------------------------|-----------|----------------------|
| 8.1 | Stopper/Ag(111) | 450-465 | 1 min | 85-100 |
| 8.2 | Stopper/Ag(111) | 300 | ~ 55 Tage | 300 |
| 9.1 | Stopper/Cu(111) | ~ 270 | ~ 1 Tag | ~ 270 |
| 9.2 | Stopper/Cu(111) | 400 | 5 min | 80-90 |

Bei den Experimenten 8.1 und 9.2 wurden die Schichten nach dem Tempern schnell abgekühlt und bei tiefen Temperaturen im STM untersucht. Bei dem Experiment 8.2 wurde die Probe im UHV bei Raumtemperatur für ~ 55 Tage gehalten. Das ist eine relativ lange Zeit im Vergleich zu der typischen Dauer der Probenpräparation bei UHV-Experimenten. Beim Experiment 9.1 handelt es sich um ein langsames Auftauen der Probe nach den Tieftemperaturmessungen im Experiment 9.

Die STM-Messungen an Stopper auf Ag(111) zeigten, dass sehr niedrige Tunnelströme für ein verhältnismäßig stabiles Scannen bei positivem Probenpotential verwendet werden müssen. Bei negativem Probenpotential war das Scannen deutlich instabiler und es war oft mit einer Zerstörung der Schicht verbunden. Die Messungen an Stopper auf Cu(111) waren mit etwas weniger Störungen beim Scannen verbunden. In manchen Fällen konnten höhere Tunnelströme (10 pA) erreicht werden. Für die Abbildung ohne signifikante Zerstörungen der Schichten waren kleinere Tunnelströme (3-4 pA) erforderlich.

Die Parameter der Einheitszellen der S1-, S3- und K1-Phasen (s. Abschn. 6.4), die in der Tabelle 6.3 (s. Seite 107) gegeben sind, wurden aus den STM-Bildern nach dem Verfahren I (s. Anhang H) gewonnen. Wegen der niedrigen Temperaturen in diesen Messungen beobachtet man eine relativ große thermische Drift. In manchen Bildern spielt auch das Piezokriechen eine Rolle. Diese beiden Faktoren führen zu einer niedrigen¹ Genauigkeit der Daten in der Tabelle 6.3. Für die Anwendung des Verfahrens II (s. Anhang H) gab es geeignete STM-Aufnahmen nur bei der K1-Struktur, deswegen wurde die Geometrie ihrer Einheitszelle auch nach dem Verfahren II bestimmt.

Die Anwendung des Verfahrens III (s. Anhang H) war bei allen Experimenten in diesem Kapitel nicht möglich, da keine Bilder, die für dieses Verfahren geeignet waren, aufgenommen wurden.

Für die S2-Struktur gab es keine ausreichende Menge an experimentellen Daten zur Bestimmung ihrer Einheitszelle, deswegen wird sie in den Ergebnissen nicht ausführlich betrachtet.

6.3 Ungeordnete Monolagen aus Stopper-Molekülen bei tiefen Temperaturen

6.3.1 Ungeordnete Schichten auf der Ag(111)-Oberfläche

Die STM-Messungen an Stopper-Molekülen auf der Ag(111)-Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen² bei ~ 208 K zeigen eine relativ ungeordnete Submonolage (s. Abb. 6.1 a). Im STM-Bild bei ca. 100 K Proben temperatur lassen sich helle und dunkle Bereiche unterscheiden. Die hellen Bereiche bestehen aus der Stopper-Molekülschicht, die dunklen stammen von freier Ag(111)-Oberfläche. Die Beobachtung von freien Bereichen der Ag(111)-Oberfläche

¹ Bei der S1-Struktur beträgt z. B. der Fehler des Vektors \mathbf{b} der Einheitszelle ± 21 %.

² Siehe Tabelle 6.1, Experiment 8.

deutet darauf hin, dass die Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkungen in der ungeordneten Schicht über die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen dominieren.

Ein Profilschnitt durch eine Stelle, an der die beiden Bereiche vertreten sind, zeigt eine maximale Höhe der Schicht im STM von ca. 0.33 nm (s. Abb. 6.1 b). In den hellen Bereichen werden Gruppen aus kreisförmigen topographischen Erhebungen beobachtet, wie in Abbildung 6.1 (c) gezeigt ist. Hier sind zwei solche Erhebungen exemplarisch mit gepunkteten Kreisen gekennzeichnet. Diese kreisförmigen topographischen Erhebungen zeigen im STM-Bild einen Durchmesser von 1.4 ± 0.2 nm. In der Schicht sind sie in unregelmäßigen Abständen in geraden Reihen angeordnet. Der Abstand zwischen den Tunnelmaxima entlang der Reihen beträgt 1.4 - 1.8 nm. Die Gruppen aus topographischen Erhebungen liegen meistens dicht nebeneinander.

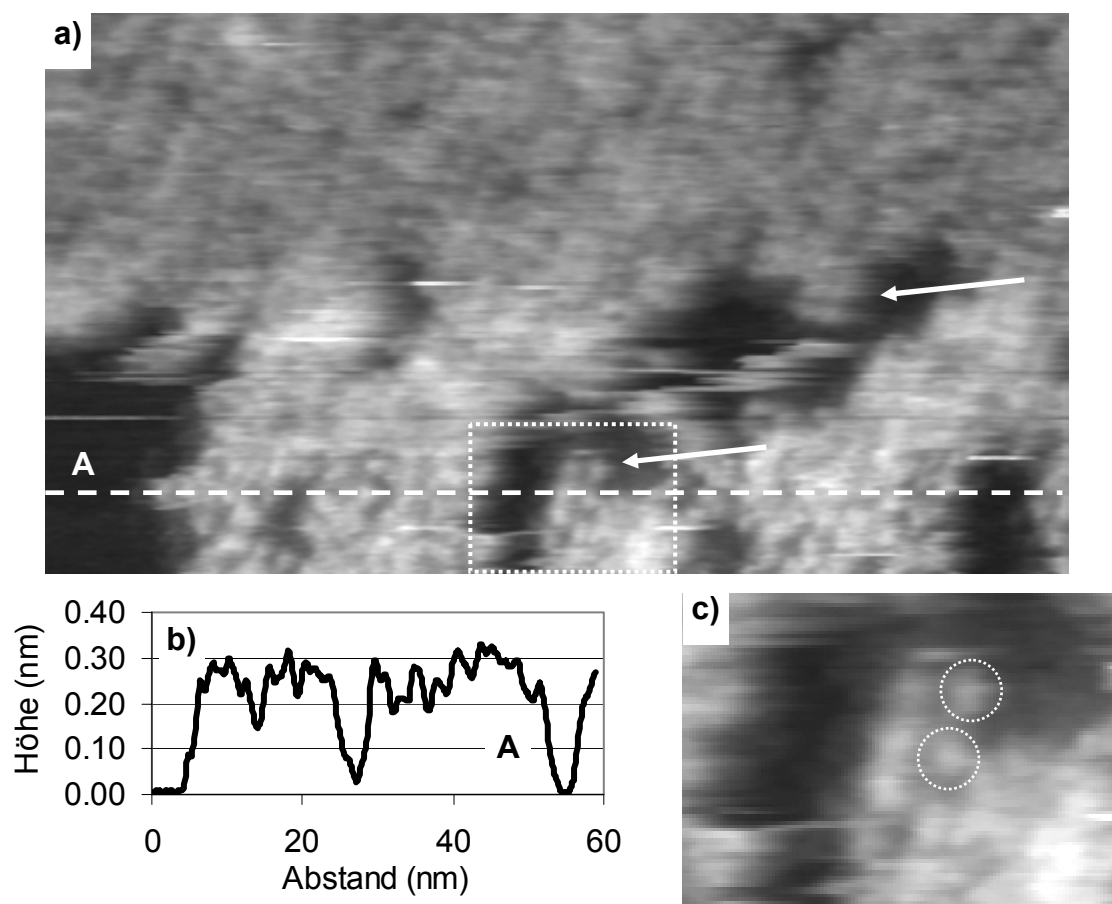


Abbildung 6.1: a) Eine Submonolage aus Stopper-Molekülen auf der Ag(111)-Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen bei einer Temperatur des Substrats ~ 208 K, STM-Messung bei ~ 100 K. Bild-Parameter: 59.4 nm x 32.5 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.25$ V, $I = 0.8$ pA. b) Profilschnitt A durch die Schicht entlang der gestrichelten Linie A im Bild (a). Maximale Höhe der Schicht ~ 0.33 nm. c) Gruppen von Molekülen mit Nahordnung. Vergrößerte Ansicht (12.1 nm x 8.69 nm) des mit einem weißen gepunkteten Rechteck markierten Bereichs im Bild (a). Zwei kreisförmige topographische Erhebungen sind durch weiße gepunktete Kreise markiert.

An Stellen mit weniger Substanz werden auch Gruppen beobachtet, die aus Doppelreihen aus topographischen Erhebungen bestehen. In Abbildung 6.1 (a) werden diese durch Pfeile markiert. Unter Berücksichtigung der Molekülgeometrie (s. Abb. 4.4) kann man schließen, dass eine solche Erhebung zu einem Stopper-Molekül gehört. Diese Schlussfolgerung beruht auf den folgenden Überlegungen: Wenn das Stopper-Molekül durch zwei Erhebungen abgebildet wäre, dann lässt sich seine Länge in der STM-Aufnahme als die Summe aus dem Abstand zwischen den entsprechenden Tunnelmaxima (minimal 1.4 nm) und dem Durchmesser einer solchen Erhebung (1.4 ± 0.2 nm) berechnen. Diese Länge (~ 2.8 nm) ist deutlich größer als die maximale Länge eines Stopper-Moleküls in der linearen Konformation (1.93 nm). Daraus folgt, dass ein Stopper-Molekül in dieser STM-Aufnahme durch eine topographische Erhebung repräsentiert ist.

6.3.2 Ungeordnete Schichten auf der Cu(111)-Oberfläche

Die Messungen bei tiefen Temperaturen im Experiment 9 zeigten ungeordnete Monolagen. Die Monolagen bleiben ungeordnet, selbst nachdem die Probe im Anschluss an diese Messungen mehrere Stunden bis ca. 270 K getempert¹ wurde. Das ist aus Abbildung 6.2 (a) ersichtlich, in der solche Monolagen auf zwei Terrassen des Substrats gezeigt sind.

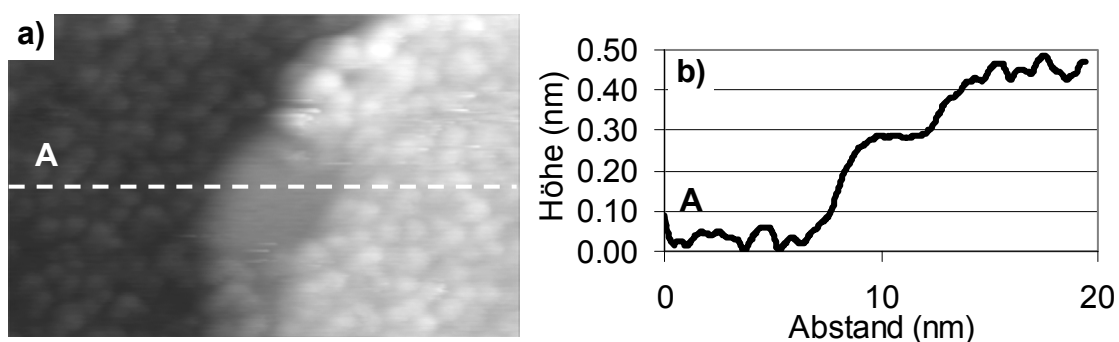


Abbildung 6.2: a) Ungeordnete Monolage aus Stopper-Molekülen auf zwei Cu(111)-Terrassen. STM-Messung bei ~ 270 K. STM-Bild: 19.6 nm \times 12.3 nm, $U_{\text{Probe}} = -1.51$ V, $I = 2.4$ pA. b) Profilschnitt A. Die Höhe der ungeordneten Monolage beträgt im STM maximal 0.2 nm.

In der Mitte des Bildes (am Rand der oberen Terrasse) ist ein freier Bereich der Cu(111)-Oberfläche sichtbar. Im Bild (b) ist ein Profilschnitt durch die Monolagen gezeigt. Von der Höhendifferenz der Monolagen auf den beiden Terrassen, die ca. 0.4 nm beträgt, lässt sich schließen, dass hier eine doppelte Cu(111)-Stufe (0.42 nm, s. Tabelle G.4) beobachtet wird. Die im STM gemess-

¹ Siehe Tabelle 6.2, Experiment 9.1.

sene maximale Höhe einer ungeordneten Monolage ist ca. 0.2 nm und damit kleiner als auf der Ag(111)-Oberfläche (s. Abschn. 6.3.1). Im Bild lassen sich mehrere dicht gepackte ungeordnete runde Objekte mit Abmessungen von 0.8-1.5 nm erkennen.

Die topographische z-Höhe der ungeordneten Stopper-Schicht auf der Cu(111)-Oberfläche (ca. 0.2 nm) unterscheidet sich signifikant von der topographischen z-Höhe der geordneten Monolage aus Stopper-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche (0.39 nm, s. Abschn. 6.4.6, K1-Struktur). Die kleinere topographische z-Höhe der ungeordneten Schichten könnte auch durch eine niedrigere Moleküldichte in der ungeordneten Phase im Vergleich zur geordneten K1-Phase erklärt werden. Bei tiefen Temperaturen gibt es fast keine freie Fläche auf dem Cu(111)-Substrat, während der Anteil der freien Fläche nach dem Tempern bis 400 K deutlich zugenommen hat und sich gleichzeitig die durch eine größere z-Höhe charakterisierte K1-Phase gebildet hat. Außerdem ist beim Tempern bei 400 K keine Desorption der Stopper-Moleküle möglich, denn die Stopper-Sublimation fängt im UHV erst ab 450 K an (s. Abschn. 4.2). Es gab auch keine Beobachtungen, die auf ein mögliches Stranski-Krastanov-Wachstum hindeuten würden.

Da das STM Information über die lokale Zustandsdichte liefert [27], lässt sich vermuten dass die Ursache für den beobachteten Unterschied hauptsächlich an der lokalen Zustandsdichte der Moleküle liegt. D.h. die Stopper-Moleküle in der ungeordneten Schicht sind durch eine schwächere chemische Bindung und dementsprechend durch eine schwächere elektronische Ankopplung an das Substrat charakterisiert. Die funktionellen Gruppen, die beim Stopper-Molekül für die Erklärung seiner Adsorption auf der Cu(111)-Oberfläche in Frage kommen können, sind die Trityl-Gruppe, die das N-Atom der Amino-Gruppe und die O- und N-Atome der Amid-Gruppe. Das Sauerstoffatom der Carbonyl-Gruppe, das bei Ketonen auf Cu(111) eine sehr schwache physisorptive Bindung eingeht [105], könnte in der Amid-Gruppe des Stopper-Moleküls stärker polarisiert sein und dementsprechend eine stärkere physisorptive oder sogar chemisorptive Bindung mit der Cu(111)-Oberfläche eingehen. In Ref. [106] wurde jedoch keine Bindung des Carbonyl-Sauerstoffatoms aus Amid-Gruppen an das Kupfer-Substrat gefunden. Das N-Atom aus der Amid-Gruppe in der linearen Konformation des Stopper-Moleküls kann wegen einer möglichen sterischen Hinderung wahrscheinlich sehr schlecht an die Cu(111)-Oberfläche binden. Eine veränderte Konformation, z.B. die gebogene Stopper-Konformation, könnte den Zugang des N-Atoms aus der Amid-Gruppe zur Oberfläche ermöglichen. Es ist bekannt, dass eine Bindung zwischen dem N-Atom aus der Amid-Gruppe und der Cu-Oberfläche entstehen kann [106,107]. Folglich kann die Adsorption der Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche durch das N-Atom aus der Amid-Gruppe oder durch das N-Atom aus der Amino-Gruppe erfolgen. In beiden Fällen wird daraus eine höhere lokale Zustandsdichte des Stopper-Moleküls im Vergleich zur ungeordneten Schicht resultieren, die zu

einer größeren z-Höhe führen würde. Wenn also der signifikante Unterschied in der z-Höhe der ungeordneten und der geordneten Schicht durch eine unterschiedliche lokale Zustandsdichte erklärt wird, bedeutet das eine schwächere Adsorption der Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche in der ungeordneten Schicht im Vergleich zur geordneten Schicht. Die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf der Cu(111)-Oberfläche ist stärker im Vergleich zur Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung bei der ungeordneten Schicht auf Ag(111), denn die Entnetzung der Stopper-Schichten findet auf Cu(111) erst bei höheren Temperaturen statt.

6.4 Selbstorganisierte Monolagen aus Stopper-Molekülen

6.4.1 Die geordneten S1- und S2-Strukturen auf der Ag(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen

Ein kurzes Tempern¹ dieser Schichten bei 450-465 K lieferte eine inhomogene Schicht, wie in Abbildung 6.3 (a) und (b) gezeigt ist. In Abbildung 6.3 (a) sind zwei aufeinander folgende Terrassen auf der Ag(111)-Oberfläche gezeigt, in denen helle und dunkle Bereiche erkennbar sind. Die Stufenhöhe im Bild entspricht der Stufenhöhe des unterliegenden Ag(111)-Substrats. Es lassen sich zwei Typen von den dunklen Bereichen unterscheiden: solche, die die freie Ag(111)-Oberfläche darstellen und solche, die einer Stopper-Phase mit einer im STM gemessenen Höhe von 0.18-0.22 nm entsprechen. Diese Phase wird im Folgenden als S1-Phase bezeichnet². Die hellen Bereiche zeigen eine z-Höhe über der Ag(111)-Oberfläche von ca. 0.29-0.31 nm. Sie werden im Folgenden als S2-Phase bezeichnet. Dieser Sachverhalt ist anhand des Bildes (a) und des zugehörigen Profilschnitts A im Bild (c) veranschaulicht.

In Abbildung 6.3 (a) kann man ein Linienmuster erkennen, das durch die hellen und dunklen Bereiche verläuft. Es ist deutlich stärker in der S1-Phase ausgeprägt. Dieses Linienmuster lässt sich auch in der S2-Phase, allerdings mit einer deutlich schwächeren Korrugation, beobachten. Eine besser aufgelöste

¹ Siehe Tabelle 6.2, Experiment 8.1.

² Die Bezeichnung „S“ steht für „Silber“ (englisch: silver) und bedeutet, dass die entsprechende Struktur auf der Ag(111)-Oberfläche beobachtet wurde.

STM-Aufnahme ist in Abbildung 6.3 (d) gezeigt. Hier handelt es sich um eine relativ homogene Monolage der S2-Phase. Im Bild lassen sich entlang der Linienmuster helle Tunnelmaxima erkennen. Der Profilschnitt B verläuft quer zu den Linien und gleichzeitig entlang einer Reihe aus solchen Tunnelmaxima. Der Abstand zwischen zwei Punkten entlang des Profilschnitts beträgt durchschnittlich 2.83 nm. Wegen der ausgeprägten thermischen Drift bei dieser Messung lässt sich keine Aussage über die genaue Geometrie der Einheitszelle der S2-Struktur treffen.

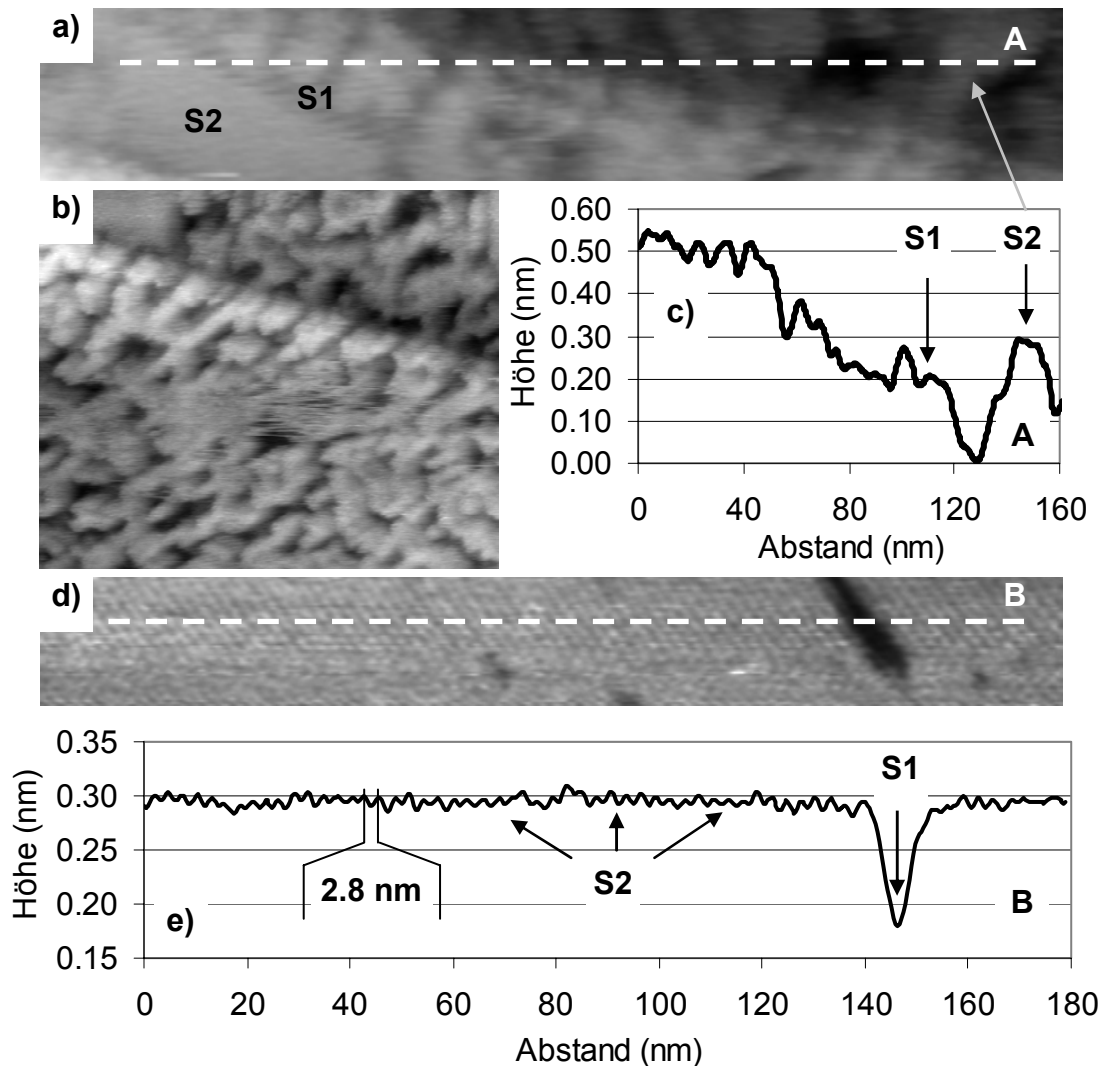


Abbildung 6.3: Inhomogene Stopper-Schicht nach dem Tempern bei 450-465 K, STM-Messung bei ca. 100 K. a) STM-Bild (177 nm x 29.7 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.1$ pA) an einer Stelle mit zwei Terrassen. b) STM-Bild (176 nm x 145 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.3$ pA) der inhomogenen Schicht. c) Profilschnitt A durch die inhomogene Schicht in a). d) STM-Bild (194 nm x 19.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.25$ V, $I = 2.7$ pA) an einer Stelle mit überwiegend S2-Phase. e) Profilschnitt B entlang einer Reihe von Tunnelmaxima in der S2-Phase.

6.4.2 Geometrie der S1-Struktur

Die Parameter der Einheitszelle der S1-Struktur sind in der Tabelle 6.3 gegeben.

Tabelle 6.3: Parameter der Einheitszellen der S1- und S3-Phasen der Stopper-Moleküle auf Ag(111) und der K1-Phase auf Cu(111). Bezeichnungen: $|a|$ bzw. $|b|$ sind die Längen der Vektoren der Einheitszelle, γ ist der Winkel zwischen den Einheitszellenvektoren, N_{EZ} ist die Anzahl der Moleküle in der Einheitszelle. Die durch das Verfahren I gewonnenen Werte sind mit 95 %-Vertrauensbereichen gegeben. Die durch das Verfahren II gewonnenen Werte sind mit Konfidenzbereichen mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 % gegeben (s. Anhang H).

| Struktur | $ a $ (nm) | $ b $ (nm) | γ (°) | Verfahren | N_{EZ} | Fläche (nm ²) pro Molekül in der EZ |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|----------|---|
| S1 | 1.43 ± 0.20 | 1.95 ± 0.40 | 97.8 ± 5.9 | I | 2 | 1.38 ± 0.34 |
| S3 | 2.95 ± 0.07 | 3.01 ± 0.06 | 121.6 ± 2.1 | I | 6 | 1.26 ± 0.05 |
| K1 | 0.98 ± 0.14 | 1.95 ± 0.18 | 96.9 ± 7.9 | I | 2 | 0.95 ± 0.16 |
| K1 | 0.98 ± 0.05 | 2.17 ± 0.06 | 100.8 ± 6.3 | II | 2 | 1.04 ± 0.07 |

Es konnten relativ homogene große Bereiche, die hauptsächlich aus der S1-Phase gebildet waren, beobachtet werden (s. Abb. 6.4 a). In diesen Bereichen kann man helle Streifen unterscheiden. Ein solcher Streifen ist durch weiße gestrichelte Linien markiert. Diese Streifen bestehen aus einzelnen periodisch angeordneten Tunnelmaxima, wie das in Abbildung 6.4 (b) gezeigt ist. In diesem Bild ist auch die Einheitszelle der S1-Struktur gezeigt. Man kann erkennen, dass der helle Streifen parallel dem kurzen Vektor \mathbf{a} der Einheitszelle verläuft. Die Breite des Streifens ist gleich dem minimalen Abstand der Gitternetzlinien der S1-Struktur, die dem kurzen Vektor \mathbf{a} parallel sind.

An manchen Stellen wurden kleine, 2D-Gas-ähnliche, Bereiche beobachtet, die keine molekulare Auflösung zeigten. Diese Bereiche waren von Inseln und Domänen der S1-Phase umgeben. Außerdem waren die Grenzen dieser Bereiche beim Scannen instabil und die 2D-Gas-Bereiche wurden durch das Scannen an diesen Stellen auf Kosten der geordneten S1-Phase größer. Die freie Ag(111)-Oberfläche konnte bei diesen Bedingungen nicht im STM beobachtet werden.

In Abbildung 6.4 (b) lassen sich an der Phasengrenze zur 2D-Gas-Phase Leerstellen in dem markierten Streifen der S1-Struktur beobachten. Diese Leerstellen entsprechen vermutlich einem oder zwei fehlenden Stopper-Molekülen. Durch die Beobachtung von zwei schmalen und höheren (im Bild helleren)

topographischen Erhebungen (im Folgenden als H-Erhebungen¹ bezeichnet) im Inneren der S1-Struktur und an der Phasengrenze im markierten Streifen lässt sich feststellen, dass sie *nicht* immer zusammen vorliegen oder fehlen. Die H-Erhebungen sind durch kleinere Ellipsen gekennzeichnet. Diese Beobachtung bedeutet, dass das Paar aus den H-Erhebungen im Streifen zu zwei Stopper-Molekülen gehört. Die Breite einer H-Erhebung wurde auf ca. 0.5 nm geschätzt. Vermutlich entspricht sie *nicht* der Trityl-Gruppe, deren geometrische Breite ca. 1 nm ist (s. Abb. 4.4, Seite 43), sondern dem Amin-funktionalisierten Ende des Stopper-Moleküls.

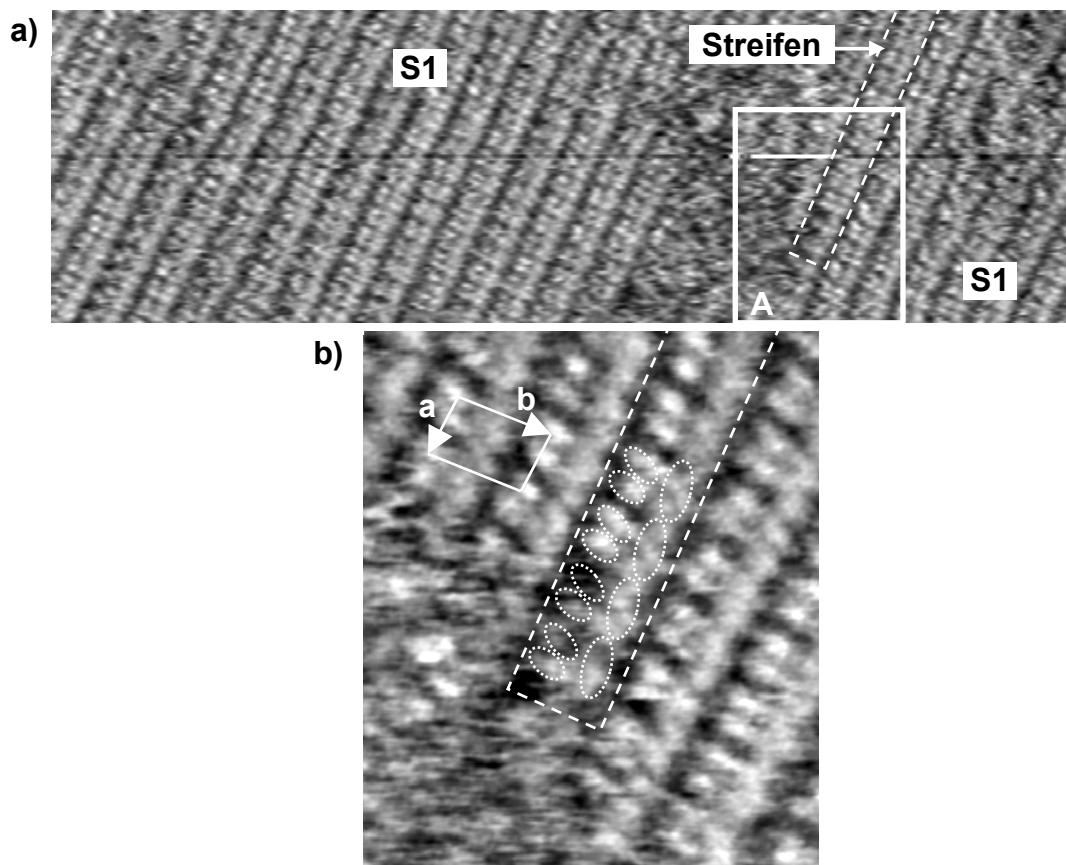


Abbildung 6.4: a) STM-Bild (56.3 nm x 17.1 nm, unentzerrt, $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.7$ pA) der S1-Phase, Messung bei ca. 100 K. Das Bild zeigt zwei Inseln der S1-Struktur, die durch einen ungeordneten Stopper-2D-Gas-Bereich getrennt sind. Ein Streifen (gebildet aus topographischen Erhebungen der S1-Struktur), der an der Inselgrenze endet, ist durch weiße gestrichelte Linien angedeutet. Der Bereich A am Inselrand ist mit einem weißen Rechteck markiert. b) Ein STM-Bild (9.2 nm x 11.4 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.8$ pA, das Bild wurde entsprechend der EZ der S1-Struktur entzerrt) in dem markierten Bereich A im Bild (a). Die S1-Einheitszelle ($|a| = 1.43 \pm 0.20$ nm, $|b| = 1.95 \pm 0.40$ nm, $\gamma = 97.8 \pm 5.9$ °) ist gezeigt. In dem markierten Streifen der S1-Struktur sind einige topographische Erhebungen durch weiße gepunktete Ellipsen markiert.

¹ Die Bezeichnung „H“ (von „hoch“) der topographischen Erhebungen“ soll verdeutlichen, dass diese topographischen Erhebungen die höchsten in den STM-Bildern der S1-Struktur sind.

In der Abbildung 6.4 (b) lassen sich zudem nicht gut voneinander unterscheidbare topographische Erhebungen erkennen, die breiter und in der Regel niedriger als die H-Erhebungen sind. Sie werden im Folgenden als N-Erhebungen (N: von „niedrig“) bezeichnet. Obwohl die N-Erhebungen nicht gut voneinander unterscheidbar sind, wurden sie zum Zweck der Vereinfachung der Betrachtungen der S1-Struktur durch größere Ellipsen markiert, wobei eine solche Ellipse pro Einheitszelle vorliegt. Die N-Erhebungen lassen sich in der Abbildung 6.4 (b) an der S1-Phasengrenze dort beobachten, wo auch wenigstens eine der H-Erhebungen im Streifen beobachtet wird. Daraus lässt sich schließen, dass zwischen einer von den H-Erhebungen und der N-Erhebung eine Verknüpfung existiert. Diese Verknüpfung kann die Zugehörigkeit zum selben Stopper-Molekül sein.

In Abbildung 6.5 (a) ist eine Stelle gezeigt, an der ein Teil der S1-Phase in ein 2D-Gas während des Scannens übergegangen ist. Das lässt sich in Abbildung 6.5 (c) an dem abrupten Verschwinden der topographischen Erhebungen erkennen (angedeutet mit den Pfeilen). Das gleichzeitige Verschwinden der H-Erhebungen und der N-Erhebung kann bedeuten, dass die Moleküle, zu denen diese topographischen Erhebungen gehören, in Wechselwirkung miteinander sind, oder dass eine der H-Erhebungen und die N-Erhebung (oder ein Teil von ihr) zum selben Stopper-Molekül gehören.

Im Bereich A in Abbildung 6.5 (b) sind die Stellen der topographischen Erhebungen in einem Streifen an der Inselgrenze der S1-Struktur markiert. Man kann das Fehlen einer N-Erhebung erkennen. An ihrer Stelle beobachtet man die 2D-Gasphase. Gleichzeitig fehlt links von dieser Stelle im selben Streifen eine der zwei H-Erhebungen, und die verbleibende H-Erhebung besitzt eine unterschiedliche Orientierung im Vergleich zu der Orientierung in den Paaren aus H-Erhebungen. Im benachbarten Streifen rechts von dieser Stelle fehlen die zwei H-Erhebungen. Da bereits geschlossen wurde, dass nur eine von den H-Erhebungen zu einem Stopper-Molekül im selben Streifen gehört, folgt daraus, dass das Fehlen einer N-Erhebung durch die Abwesenheit von zwei Stopper-Molekülen hervorgerufen ist, nämlich von einem Stopper-Molekül im selben Streifen und von einem Stopper-Molekül im benachbarten Streifen. Diese Beobachtung führt zur Schlussfolgerung, dass eine der H-Erhebungen und die Hälfte einer N-Erhebung in demselben Streifen zu einem Stopper-Molekül gehören. Außerdem kann man vermuten, dass die zwei Stopper-Moleküle in der Einheitszelle, zu welchen die zwei H-Erhebungen gehören, in Wechselwirkung miteinander sind, so dass die Entfernung des einen Stopper-Moleküls zu einer Änderung der Geometrie des anderen führt. Auf diese Änderung kann aufgrund der geänderten Orientierung der verbleibenden H-Erhebung in Abwesenheit einer zweiten H-Erhebung geschlossen werden. Die Wechselwirkung soll im Bereich zwischen den zwei H-Erhebungen lokalisiert sein. Im Abschnitt 6.4.3 wird aufgrund eines Modells der S1-Struktur vermutet, dass diese Wechselwirkung repulsiv ist.

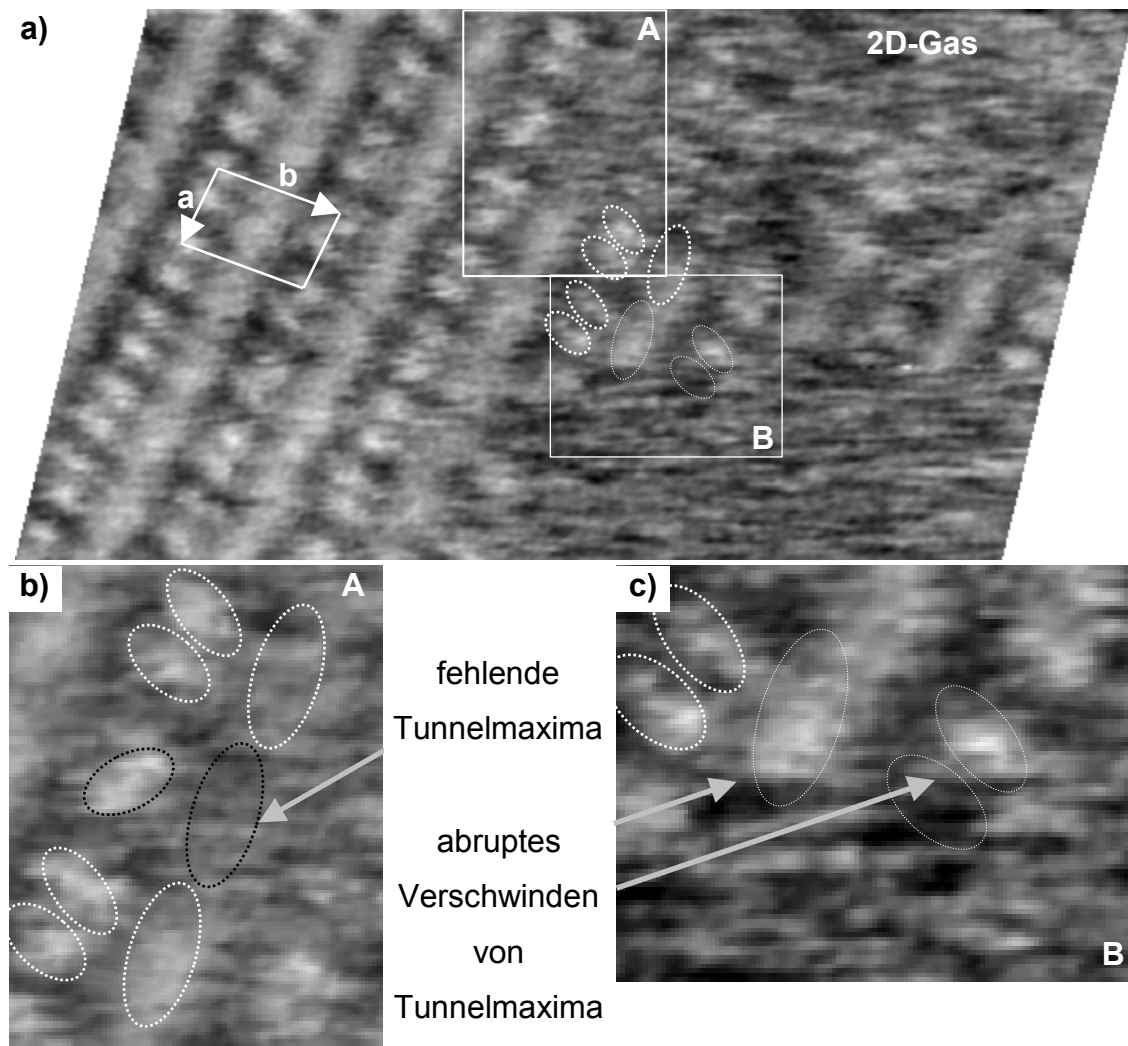


Abbildung 6.5: a) Tunnelkontrast an der Phasengrenze zwischen der S1-Phase und dem 2D-Gas, Messung bei 85-90 K. Bild-Parameter: 13.5 nm x 8.6 nm (entzerrt), $U_{\text{Probe}} = 1.36$ V, $I = 1.5$ pA. b) Eine Vergrößerte Ansicht des Bereichs A ist gezeigt, in welcher eine der N-Erhebungen fehlt und an ihrer Stelle ein 2D-Gas vorhanden ist. Daneben fehlt außerdem eine der zwei H-Erhebungen und die zurückbleibende H-Erhebung liegt in einer geänderten Orientierung vor. Bildgröße: 3.3 nm x 4.3 nm. c) Eine vergrößerte Ansicht des Bereichs B ist gezeigt, in welcher das abrupte Verschwinden von topographischen Erhebungen während eines Scans in X-Richtung beobachtet wurde. Bildgröße: 3.9 nm x 2.8 nm.

Die wichtigsten Schlussfolgerungen über die Anordnung der Stopper-Moleküle in der S1-Struktur können so zusammengefasst werden:

- Es gibt zwei Stopper-Moleküle pro Einheitszelle.
- Jede der niedrigeren und breiten topographischen Erhebungen (N-Erhebungen) in der Einheitszelle resultiert aus dem Tunneln durch die Trityl-Gruppen von zwei Stopper-Molekülen, die sich in benachbarten Streifen befinden.
- Das Amin-funktionalisierte Ende eines Stopper-Moleküls wird im STM durch eine der schmalen und höheren topographischen Erhebungen (H-Erhebungen) abgebildet.

6.4.3 Modell der S1-Struktur

Die Parameter der Einheitszelle der S1-Struktur (s. Tabelle 6.3, Seite 107) wurden experimentell mit einer für eine präzise Modellbildung unzureichenden Genauigkeit bestimmt, daher konnte kein passendes Modell bei diesen Parametern der Einheitszelle erarbeitet werden. Deshalb wurde hier ein Modell entwickelt, in dem die Anordnung der Stopper-Moleküle mit einer Einheitszelle dargestellt ist, die sich von der experimentell bestimmten Einheitszelle unterscheidet. Es wurden dabei die Schlussfolgerungen aus dem Abschnitt 6.4.2 über die Anordnung der Stopper-Moleküle benutzt. In der Abbildung 6.6 ist dieses Modell der S1-Struktur gezeigt.

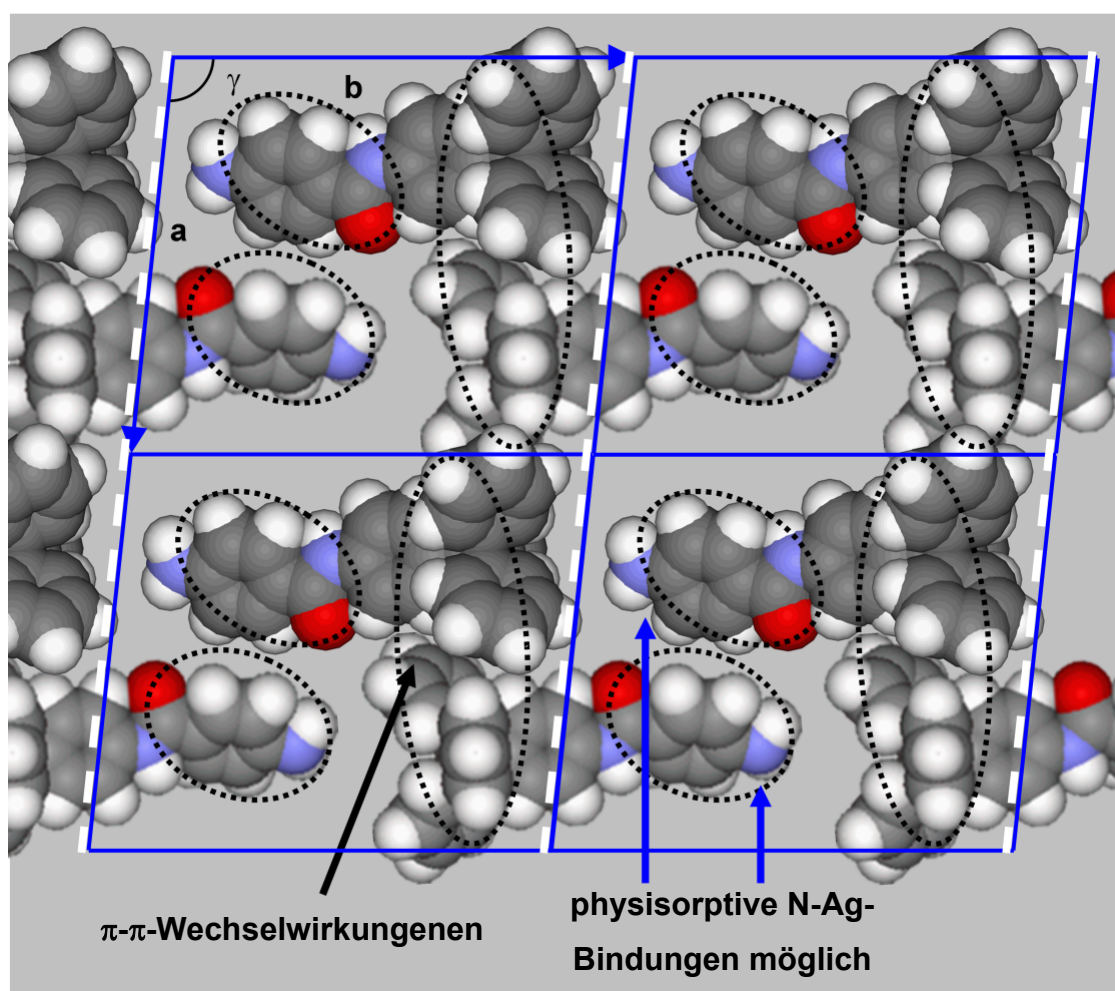


Abbildung 6.6: Modell der S1-Struktur mit zwei Molekülen pro Einheitszelle. Vier Einheitszellen sind in blau gezeichnet. Mit weißen gestrichelten Linien sind die Grenzen der benachbarten Streifen der S1-Struktur (s. Abb. 6.4 b) markiert. Die Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle überlappen teilweise. Die Überlappung ist in Abbildung 6.7 (b) im Detail betrachtet. Die Parameter der zum Zweck der Modellierung modifizierten Einheitszelle sind wie folgt: $|a| = 1.70 \text{ nm}$, $|b| = 1.99 \text{ nm}$, $\gamma = 96.0^\circ$. Weitere Details sind im Text gegeben.

Die Fläche der experimentell bestimmten Einheitszelle der S1-Struktur ergibt sich aus den Parametern in der Tabelle 6.3 und ist gleich 2.7 nm^2 . Aus der Fläche dieser Einheitszelle und der Fläche eines flachliegenden Stopper-Moleküls (ca. 1.12 nm^2 , s. Abschn. 4.2) lässt sich schließen, dass maximal 2 flach liegende Stopper-Moleküle pro Einheitszelle in der S1-Struktur vorhanden sein können. Dabei bleibt ca. 17 % freie Fläche (im Fall der experimentell bestimmten Einheitszelle). Bei dem hier vorgeschlagenen Modell beträgt die Fläche der Einheitszelle 3.36 nm^2 , d.h. theoretisch passen 3 Stopper-Moleküle ohne Überlappung in die Einheitszelle. Unter Berücksichtigung der Schlussfolgerungen aus dem Abschnitt 6.4.2 über die Anordnung der Stopper-Moleküle können nur zwei Stopper-Moleküle in der Einheitszelle vorliegen und es gibt folglich ca. 33 % freie Fläche. Weiterhin sieht das Modell eine teilweise Überlappung der Trityl-Gruppen vor, so dass die freie Fläche auf ca. 35-40% geschätzt wird. Die Ursache für eine so große freie Fläche wird weiter unten in diesem Abschnitt in Verbindung mit der Adsorption der Amino-Gruppen auf der Ag(111)-Oberfläche diskutiert.

Entsprechend dem Modell liegen die Stopper-Moleküle flach auf der Oberfläche. Das ist eine Annahme, die auf den folgenden Überlegungen beruht: Die im Abschnitt 6.4.1 gemessene maximale Höhe der S1-Struktur beträgt $0.18\text{-}0.22 \text{ nm}$ (s. Seite 105). Nur flach liegende Stopper-Moleküle können mit einer solchen z-Höhe im STM abgebildet werden. Die maximale geometrische z-Höhe eines flach liegenden Stopper-Moleküls beträgt ca. 1 nm bei der Trityl-Gruppe (vgl. mit Abb. 6.18, Seite 133). Die maximale Breite des Tunnelbereichs beträgt ca. 1 nm [100,101]. Ähnliche Betrachtungen wie in Abbildung 6.18 führen zum Schluss, dass der Abstand zwischen der Tunnelspitze und dem Stopper-Molekül beim Tunneln durch die Trityl-Gruppe ca. $0.18\text{-}0.22 \text{ nm}$ beträgt. Ein nicht flach liegendes Molekül kann also in diesem Fall geometrisch nicht höher als ca. 1.22 nm auf der Oberfläche sein, damit es nicht durch den mechanischen Kontakt mit der Tunnelspitze abgetragen wird. Durch einen Vergleich mit der Geometrie der Stopper-Moleküle in der linearen und in der gebogenen Konformation (s. Abb. 4.4, Seite 43) kann man feststellen, dass die z-Höhe der auf der Oberfläche gerade stehenden Stopper-Moleküle in beiden Fällen den Wert 1.22 nm übersteigt. Die Möglichkeit für gerade stehende Stopper-Moleküle ist folglich ausgeschlossen. Somit sind nur flachliegende Stopper-Moleküle möglich.

Das Modell zeigt eine Art $\pi\text{-}\pi$ -Bereich, in dem sich die Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle sammeln. Es gibt zwei verschiedene Positionen der Stopper-Moleküle, die durch verschiedene Orientierungen der Trityl-Gruppen relativ zur Oberfläche charakterisiert sind. Die zwei Positionen sind in Abbildung 6.7 als A- und B-Positionen bezeichnet.

Stärken und Schwächen des Modells

Das Modell setzt die Existenz der A- und B-Positionen voraus. Dadurch ist eine sehr kompakte Anordnung der Trityl-Gruppen nebeneinander möglich, wie in Abbildung 6.7 (b) gezeigt ist.

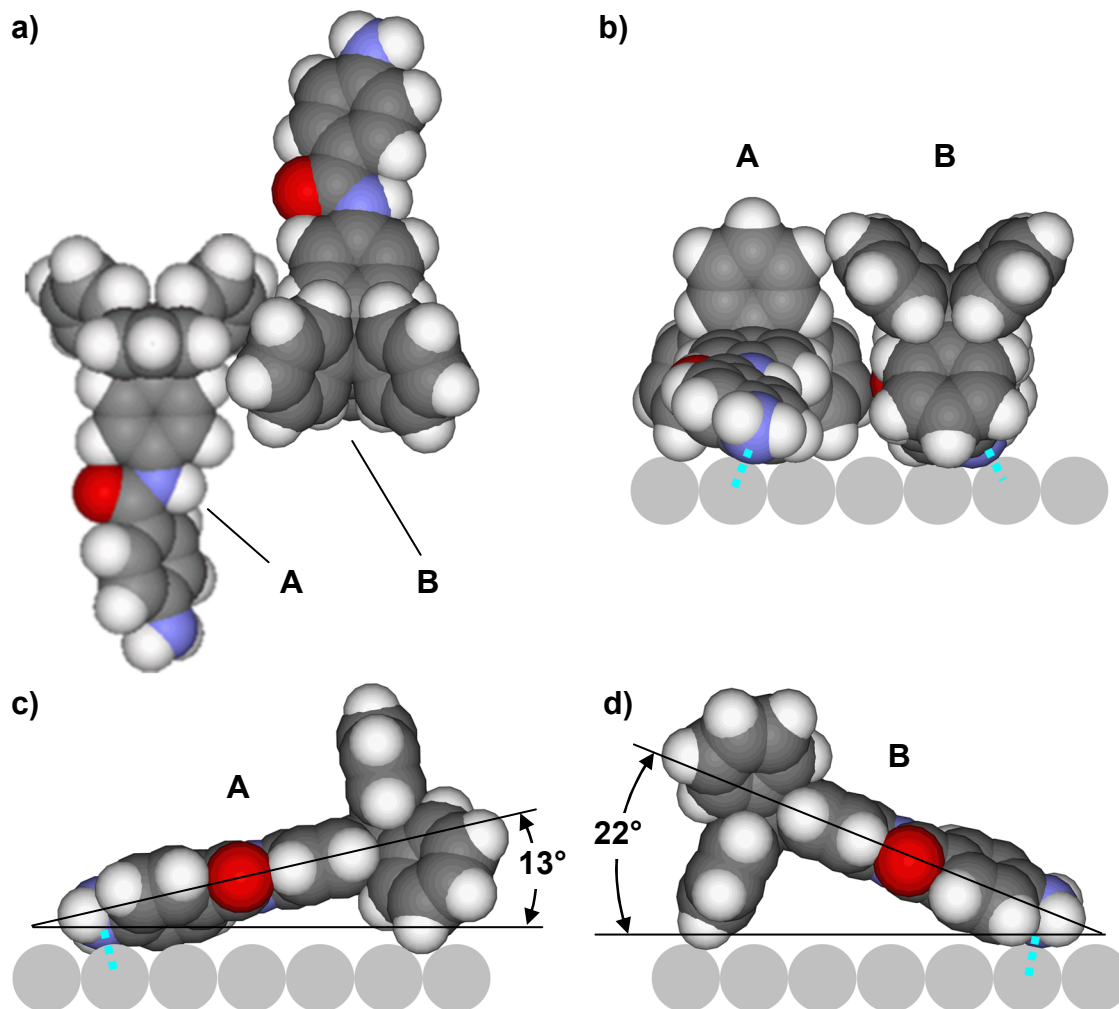


Abbildung 6.7: a) Ansicht von oben der Anordnung der Stopper-Moleküle in Reihen entlang eines Streifens. Bei dieser Anordnung existiert eine teilweise Überlappung der Projektionen der Trityl-Gruppen. Dabei kann man zwischen zwei Lagen der Stopper-Moleküle auf der Oberfläche unterscheiden, die hier als A- und B-Position bezeichnet sind. b) Anordnung der Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle in der A- und B-Position. c) Seitliche Ansicht eines flachliegenden Stopper-Moleküls in der A-Position. d) Seitliche Ansicht eines flachliegenden Stopper-Moleküls in der B-Position. Die Ag(111)-Oberfläche ist nur schematisch dargestellt. Die blau markierten Atome sind die N-Atome. Die N-Atome aus den Amino-Gruppen können ausreichend nahe an der Oberfläche kommen, so dass eine N-Ag-Bindung (im Bild durch eine hell-blaue gepunktete Linie angedeutet) entstehen kann. Weitere Details sind im Text gegeben.

Eine so kompakte Anordnung wird hier mit dem Ziel vorgeschlagen, eine möglichst bessere Übereinstimmung der Einheitszelle des Modells mit der experimentell bestimmten Einheitszelle zu erreichen. Die kompakte Anordnung führt außerdem dazu, dass die Projektionen der Trityl-Gruppen auf der Oberflä-

che teilweise überlappen. Das ist in guter Übereinstimmung mit dem experimentell beobachteten STM-Tunnelkontrast an den Stellen, die der Trityl-Gruppen im Modell entsprechen. In den STM-Bildern sind an diesen Stellen keine einzelnen Trityl-Gruppen unterscheidbar (s. Abschn. 6.4.2).

Des Weiteren setzt das Modell voraus, dass die Amino-Gruppen an der Ag(111)-Oberfläche binden, während die Amid-Gruppen an einer Bindung mit der Oberfläche nicht beteiligt sind. Es ist bekannt, dass schwach chemisorptive Bindungen der Amino-Gruppen auf der Ag(111)-Oberfläche möglich sind [108]. Die Desorptionsenergie vom Anilin auf Ag(111) wurde in dieser Referenz zu $74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bestimmt. Das Stopper-Molekül enthält eine p-Amino-Phenyl-Gruppe und ist somit dem Anilin-Molekül sehr ähnlich. Außerdem beträgt der Winkel zwischen der Achse der N-C-Bindung (bei der Amino-Gruppe) und der Ag(111)-Oberfläche im Modell 13° bzw. 22° für ein Stopper-Molekül in der A- bzw. B-Position. Diese Werte sind sehr nahe dem experimentell bestimmten Wert von $13^\circ \pm 8^\circ$ bei Anilin [108]. Folglich kann dieselbe Bindung auch beim Stopper-Molekül auf der Ag(111)-Oberfläche existieren. Eine solche Bindung beim Stopper-Molekül wird ebenfalls durch einen Ladungstransfer von der Amino-Gruppe zur Ag(111)-Oberfläche charakterisiert, wodurch ein lokales Dipol entsteht [108]. Durch die Bildung solcher Dipole entstehen repulsive Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Amino-Gruppen [108]. Das kann die relativ große freie Fläche im Modell erklären, die hauptsächlich zwischen den Amin-funktionalisierten Enden der Stopper-Moleküle verteilt ist. In dieser Erklärung besteht eine Stärke des Modells.

Eine andere Folge der chemisorptiven Wechselwirkung der Amino-Gruppe mit der Ag(111)-Oberfläche besteht in einer guten Kopplung zwischen den Substrat- und Adsorbatzuständen bei der p-Amino-Phenyl-Gruppe des Stopper-Moleküls. Daraus resultiert eine relativ hohe lokale Zustandsdichte an der Position dieser Gruppe. Infolgedessen wird diese Gruppe im STM durch eine größere z-Höhe des Tunnelmaximums im Vergleich zur z-Höhe der Tunnelmaxima der mit dem Substrat schwächer wechselwirkenden Trityl-Gruppe charakterisiert. Obwohl die Trityl-Gruppe auf der Oberfläche eine größere geometrische z-Höhe als die p-Amino-Phenyl-Gruppe besitzt, ist sie in den STM-Bildern wegen ihrer niedrigeren lokalen Zustandsdichte durch eine kleinere z-Höhe charakterisiert. Eine weitere Stärke des Modells besteht somit in der Erklärung des Tunnelkontrastes der Stopper-Moleküle.

Ein wichtiges Merkmal des Modells ist, dass es nur Stopper-Moleküle in der linearen Konformation (s. Abb. 4.4 (b), Seite 43) zeigt. In dieser Konformation sind die Amid-Gruppen im mittleren Bereich des Stopper-Moleküls von der Ag(111)-Oberfläche entkoppelt. Sie sind prinzipiell in der Lage an einer H-Brücke teilzunehmen. Eine H-Brücke zwischen zwei Stopper-Molekülen in der linearen Konformation ist in Abbildung 4.5 (b) (Seite 44) gezeigt. Eine solche H-Brücke kann jedoch entsprechend dem S1-Modell energetisch ungünstig sein, falls ihre Bildung die Lösung der chemisorptiven N-Ag-Bindung zwischen der

Amino-Gruppe und der Ag(111)-Oberfläche erforderlich macht. Durch die Bildung einer H-Brücke (ca. $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, s. Abschn. 4.2) kann die Lösung der N-Ag-Bindung ($74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [108]) nicht kompensiert werden. Folglich lässt sich aufgrund des Modells vermuten, dass die S1-Struktur keine Wasserstoffbrücken zwischen den Stopper-Molekülen enthält. Die stärksten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Stopper-Molekülen bestehen vermutlich in den π - π -Wechselwirkungen zwischen den Trityl-Gruppen.

Eine Schwäche des Modells ist der große Unterschied zwischen dem experimentell bestimmten Wert der Länge des Vektors \mathbf{a} ($1.43 \pm 0.20 \text{ nm}$, s. Tabelle 6.3, Seite 107) der Einheitszelle und dem aus dem Modell erhaltenen Wert (1.70 nm). Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied kann darin bestehen, dass die Anordnung der Stopper-Moleküle im Modell manuell angepasst wurde und nicht auf theoretischen Berechnungen beruht. Das Kriterium bei der manuellen Anpassung war die Einhaltung eines Abstandes zwischen den Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle, der nicht kleiner als der durch die van-der-Waals-Radien bestimmte Abstand zwischen ihnen sein darf. Dieses Kriterium entsprach einer guten Näherung für die Abstände der Trityl-Gruppen, weil keine theoretischen Rechnungen vorhanden waren, die eine Schätzung der wirklichen Abstände liefern könnten. Die Trityl-Gruppen durften somit bei der Anpassung im Modell nur Berührungspunkte haben. Da die Darstellung der Atome im Modell durch van-der-Waals-Radien erfolgte, zeigt das Modell somit eine Situation, bei der zwischen den Stopper-Molekülen nur van-der-Waals-Kräfte wirken. Das Modell ist dadurch nicht in der Lage die wirklichen Abstände zwischen den Stopper-Molekülen entlang der kurzen Seite der Einheitszelle darzustellen. Diese Abstände sollten wegen der π - π -Wechselwirkungen zwischen den Trityl-Gruppen etwas kleiner als die im Modell gezeigten Abstände sein.

Außerdem muss noch berücksichtigt werden, dass die experimentelle Bestimmung der Parameter der Einheitszelle nach dem Verfahren I (s. Anhang H.1, Seite 205) erfolgte. Die STM-Messungen bei 85-100 K waren mit einer ausgeprägten thermischen Drift behaftet. Die Anzahl (7) der zur Bestimmung der Einheitszelle verwendeten STM-Bilder war dabei sehr klein für eine gute statistische Auswertung. Die Ursache dafür ist, dass für diese Struktur insgesamt sehr wenige STM-Bilder aufgenommen wurden. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass die thermische Drift eine zusätzliche Ursache für die beobachteten Unterschiede zwischen den experimentellen und den aus dem Modell resultierenden Parametern der Einheitszelle ist.

6.4.4 Die geordnete S3-Struktur auf der Ag(111)-Oberfläche bei Raumtemperatur

Die im Experiment 8.2 entstandenen geordneten Strukturen wurden als S3-Struktur bezeichnet. Es wurde festgestellt, dass die Abbildungsqualität bei negativem Biaspotential an der Probe (und einen sehr kleinen Tunnelstrom) deutlich besser ist, als bei positivem Biaspotential. Das Scannen war oft mit Tunnelkontrastwechseln und Defekterzeugung in der Schicht verbunden, was vermutlich an einer ausgeprägten Wechselwirkung der Tunnelspitze mit der Molekülschicht lag. Ein STM-Bild der S3-Struktur ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Die S3-Struktur besteht in diesem STM-Bild aus Sechsecken aus runden topographischen Erhebungen. Die Symmetrie der S3-Struktur ist jedoch nicht sechseckig, wie weiter unten in diesem Abschnitt gezeigt wird.

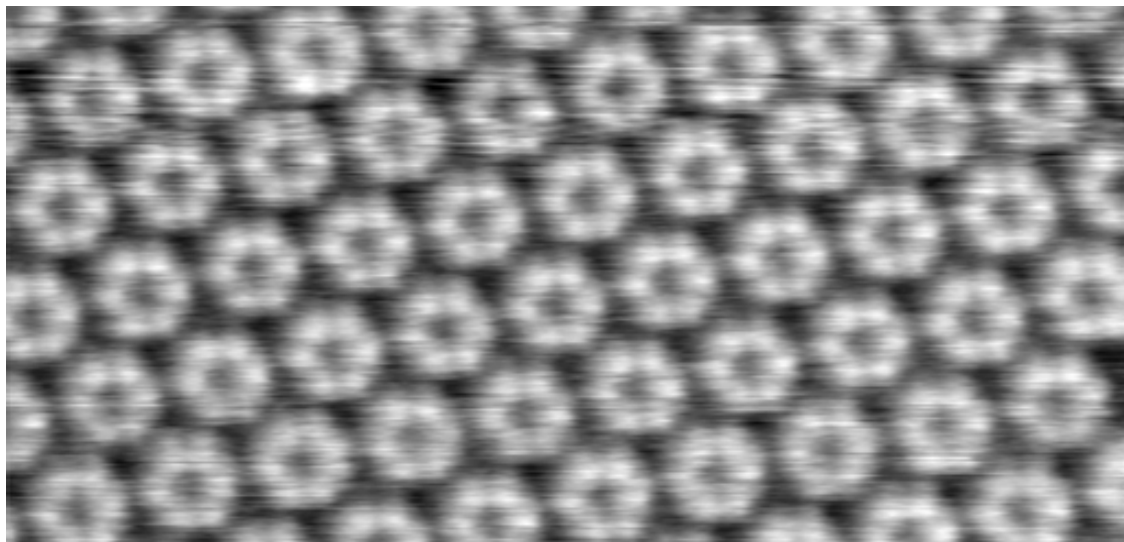


Abbildung 6.8: Ein STM-Bild der S3-Struktur, aufgenommen bei Raumtemperatur. Parameter des Bildes: $U_{\text{Probe}} = -1.61 \text{ V}$, $I = 0.9 \text{ pA}$, $29.7 \text{ nm} \times 14.2 \text{ nm}$.

Hinweise darauf, durch welche topographischen Erhebungen ein Stopper-Molekül in den Bildern präsentiert ist, liefern Stellen mit Defekten, wie sie z.B. in Abbildung 6.9 gezeigt sind. Hier fehlt eine der sechs topographischen Erhebungen von einem Sechseck. Da in die Einheitszelle (Fläche ca. 7.6 nm^2) maximal 6 flachliegende Stopper-Moleküle passen (mit einer vernachlässigbaren Überlappung), lässt sich schließen, dass an dieser Stelle ein Stopper-Molekül fehlt. Ein Stopper-Molekül in der S3-Struktur wird folglich bei den Tunnelbedingungen in Abbildung 6.8 durch eine topographische Erhebung abgebildet. Dabei handelt es sich sehr wahrscheinlich um ein flachliegendes Stopper-Molekül. Ein

Hinweis darauf wird von der gemessenen z-Höhe¹ der höchsten Tunnelmaxima in der S3-Struktur über der Ag(111)-Oberfläche geliefert, welche ~ 0.24 nm beträgt. Es kann sich bei dieser z-Höhe nur um flach liegende Stopper-Moleküle handeln. Das unterstützen die Überlegungen zur Abbildung der Stopper-Einzelmoleküle auf Cu(111) (s. Abschn. 6.6).

Die Breite der höchsten topographischen Erhebungen in der S3-Struktur (gemessen bei der halben Höhe von ~ 0.12 nm) wurde zu ~ 1.4 nm bestimmt. Dieser Wert stimmt mit der Breite der topographischen Erhebungen in der ungeordneten Stopper-Schicht auf Ag(111) (s. Abschn. 6.3.1) im Rahmen des Fehlers überein.

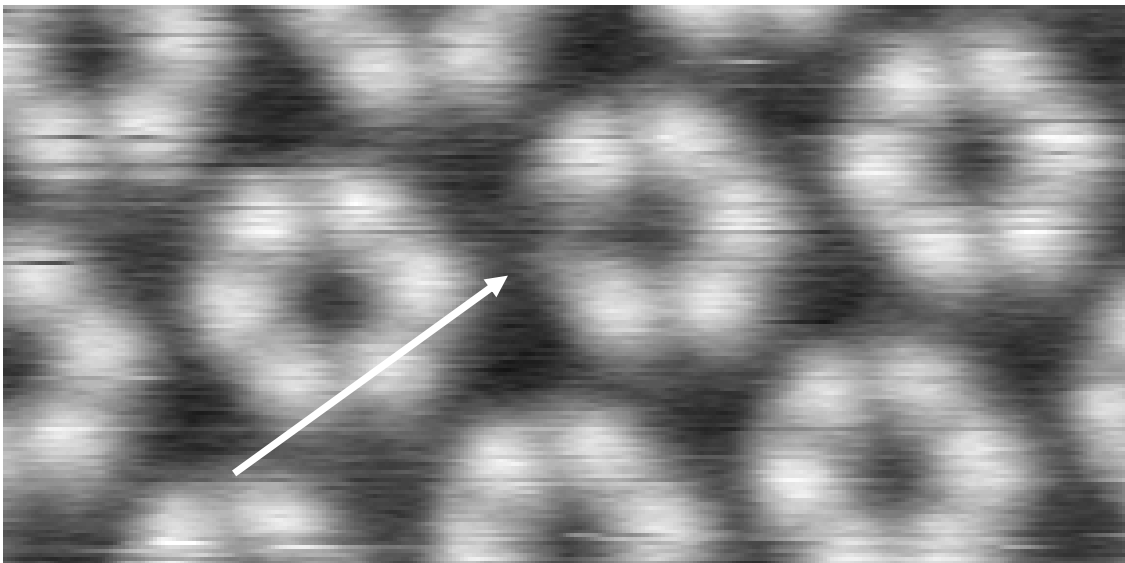


Abbildung 6.9: Eine Stelle mit einer fehlenden topographischen Erhebung. Parameter des Bildes: 10.3 nm \times 5.2 nm, $U_{\text{Probe}} = -1.73$ V, $I = 1.0$ pA.

Die Kenntnis der Symmetrie in der Adsorbatschicht ist eine wichtige Voraussetzung für die Entwicklung eines Modells der S3-Struktur. Der erste Blick auf die geordnete Struktur führt zu der Vermutung, dass sie eine 3-zählige oder 6-zählige Symmetrie besitzt. Das wird jedoch von anderen STM-Bildern nicht unterstützt. Ein solches Bild ist in Abbildung 6.10 gezeigt. Die Tunnelminima und -Maxima in der Einheitszelle zeigen außer der Translationssymmetrie keine andere Symmetrie. D.h. die S3-Struktur ist durch die $p1$ -Symmetriegruppe charakterisiert. Das STM-Bild in Abbildung 6.10 weist jedoch einen veränderten Tunnelkontrast im Vergleich zu dem STM-Bild in der Abbildung 6.8 auf, obwohl die beiden STM-Bilder in Abbildung 6.8 und Abbildung 6.10 bei fast identischen Tunnelparametern (Biaspotential und Tunnelwiderstand) aufgenommen sind. Dieser Tunnelkontrast drückt sich in zusätzlich auftretenden niedrigeren Tunnelmaxima in der Abbildung 6.10 aus. Das kann entweder an einem STM-Messartefakt (Doppelspitze [57,58]) oder an einer Änderung der elektronischen

¹ Diese Bestimmung erfolgte an einer Stopper-Leerstelle in der Monolage der S3-Struktur.

Struktur der Tunnelspitze liegen. Die beiden Effekte können zu unterschiedlichen Interpretationen der in Abbildung 6.10 auftretenden, gut aufgelösten (niedrigeren) topographischen Erhebungen führen. Wenn eine Doppelspitze vorliegt, dann müssen Satelliten-Tunnelmaxima die höchsten Tunnelmaxima im Bild begleiten. Wenn die elektronische Struktur der Tunnelspitze in Abbildung 6.10 gegenüber Abbildung 6.8 verändert ist, dann können in beiden STM-Aufnahmen unterschiedliche elektronische Zustände des Adsorbats abgebildet sein.

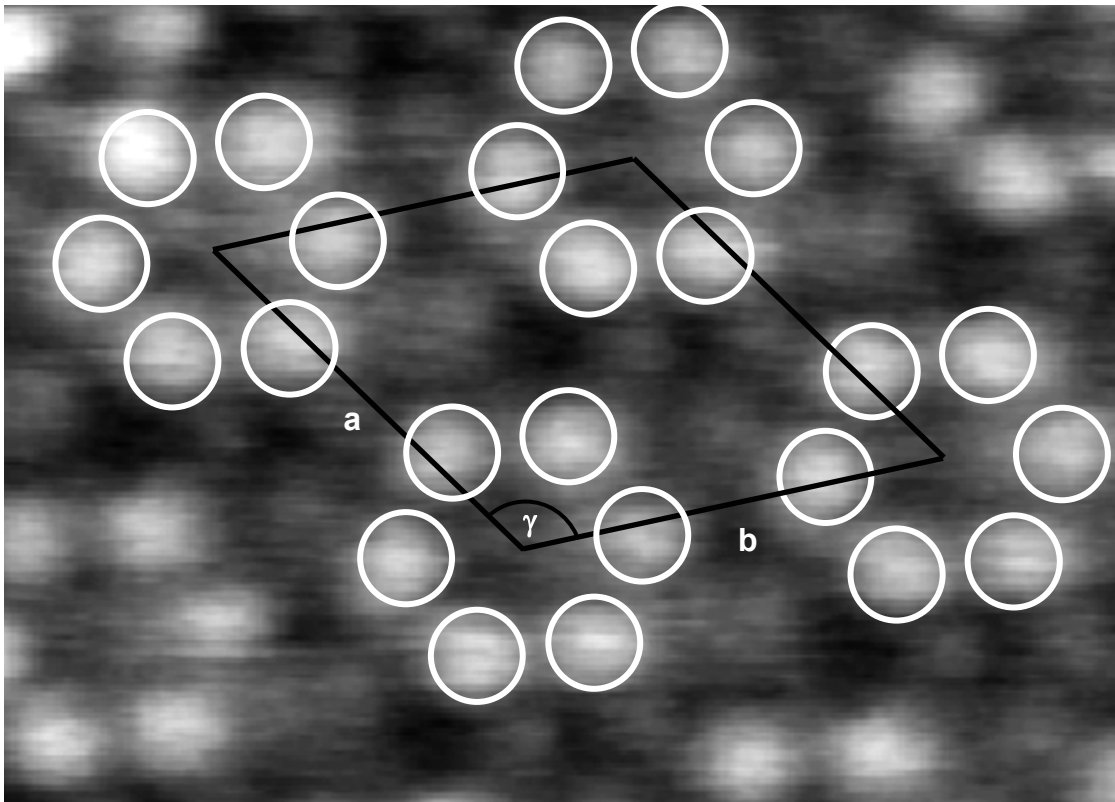


Abbildung 6.10: Einheitszelle der S3-Struktur entsprechend den STM-Bildern. Parameter der Einheitszelle: $|\mathbf{a}| = 2.95 \pm 0.07$ nm, $|\mathbf{b}| = 3.01 \pm 0.06$ nm, $\gamma = 121.6 \pm 2.1^\circ$ (s. Tabelle 6.3). Bild-Parameter: 8.52 nm x 5.69 nm, $U_{\text{Probe}} = -1.59$ V, $I = 1.0$ pA. Die höchsten topographischen Erhebungen sind durch weiße Kreise markiert.

Die Interpretation des beobachteten Tunnelkontrasts durch eine Doppelspitze wird von weiteren STM-Aufnahmen nicht unterstützt, z.B. von den Abbildungen 6.11 (a) und (b). Sie sind bei solchem Biaspotential aufgenommen, bei welchem vermutlich elektronische Zustände des Adsorbats beobachtet werden, die nahe dem HOMO-Niveau (Abbildung 6.11 a) und dem LUMO-Niveau (Abbildung 6.11 b) liegen. Aus der Form der höchsten topographischen Erhebungen in Abbildung 6.11 (a) kann man schließen, dass kein STM-Messartefakt (Doppelspitze [57,58]) vorliegt.

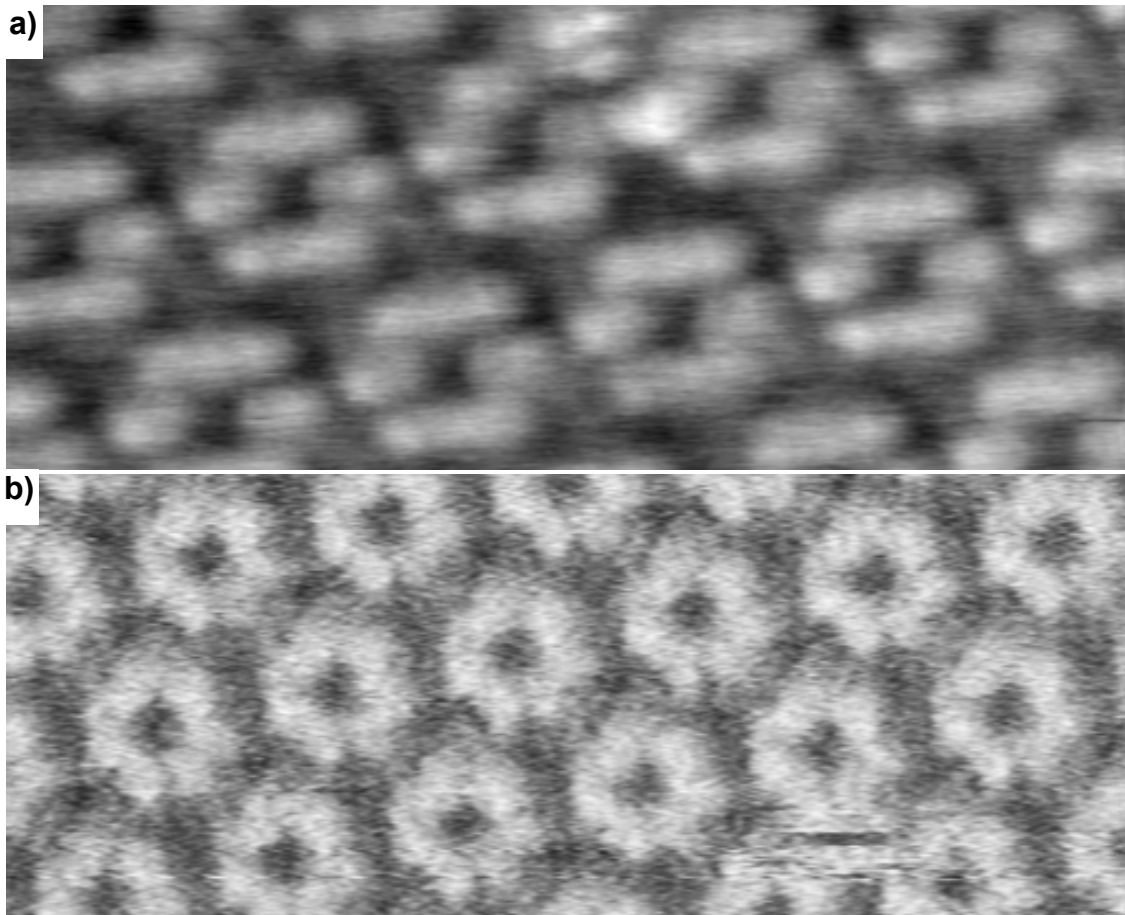


Abbildung 6.11: a) Tunnelkontrastwechsel bei einem höheren negativen Biaspotential an der Probe. Parameter des STM-Bildes: $U_{\text{Probe}} = -2.55 \text{ V}$, $I = 0.8 \text{ pA}$, $14.8 \text{ nm} \times 6.3 \text{ nm}$. b) Tunnelkontrastwechsel bei positivem Biaspotential. Parameter des STM-Bildes: $U_{\text{Probe}} = +2.01 \text{ V}$, $I = 1.0 \text{ pA}$, $18.5 \text{ nm} \times 7.4 \text{ nm}$.

Die höchsten topographischen Erhebungen in Abbildung 6.11 sind abhängig von ihrer Position in der Einheitszelle in unterschiedlichen Richtungen verlängert. Bei einer Doppelspitze würde man erwarten, dass die topographischen Erhebungen nur in einer bestimmten Richtung verlängert oder durch Satelliten-Tunnelmaxima begleitet werden. Die topographischen Erhebungen in Abbildung 6.11 wurden außerdem in verschiedenen Scanrichtungen reproduzierbar abgebildet, was eine mögliche Interpretation durch Ziehen von Molekülen unter der Tunnelspitze ausschließt. Daraus folgt, dass der Tunnelkontrast in Abbildung 6.11 nur durch die elektronische Struktur des untersuchten Systems und nicht durch eine Doppelspitze zustande kommt. Diese Beobachtungen bestätigen somit, dass die S3-Struktur nur durch eine Translationssymmetrie charakterisiert ist, weil keine anderen Symmetrieelemente außer der Translation in Abbildung 6.11 (a) und (b) festgestellt werden können.

6.4.5 Modell der S3-Struktur

Ein Modellvorschlag für den Aufbau der S3-Struktur ist in Abbildung 6.12 gezeigt. Die Einheitszelle dieser Struktur mit 6 Molekülen zeichnet sich durch einen komplizierten Aufbau aus. Die „Sechsecke“ aus Tunnelmaxima, die an jeder Ecke der gezeichneten Einheitszelle stehen, sind in diesem Modell durch die Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle erklärt. Im Modell sind flachliegende Stopper-Moleküle dargestellt. Dies wird von den folgenden Überlegungen unterstützt: Die Fläche eines flachliegenden Stopper-Moleküls ist ca. 1.12 nm^2 (s. Abschn. 4.2). In der Einheitszelle mit einer Fläche von ca. 7.6 nm^2 passen 6 flachliegende Stopper-Moleküle. Die unbesetzte Fläche beträgt ca. 0.84 nm^2 .

Ein wichtiges Merkmal des Modells der S3-Struktur ist, dass es eine nur durch Translationssymmetrie charakterisierte Molekülanordnung entsprechend den Schlussfolgerungen im Abschnitt 6.4.1 zeigt. Die Gruppe aus 6 Stopper-Molekülen, die durch Translation in den Richtungen der Einheitszelle die S3-Struktur ergibt, ist in Abbildung 6.12 gelb und grün markiert. Dabei besteht sie aus zwei linearen Stopper-Dimeren (grün markiert) und einem gebogenen Stopper-Dimer (gelb markiert). Diese Dimer-Typen sind in Abbildung 4.5 (s. Seite 44) gezeigt. Die Verwendung von Dimeren im Modell hat zum Ziel eine Verknüpfung zwischen der beobachteten Geometrie der S3-Struktur und möglichen Molekül-Molekül-Wechselwirkungen herzustellen. Die durch DFT berechneten Dimere (s. Abschnitt 4.2) sind energetisch fast gleich ($\Delta E \sim 1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Daher kann man erwarten, dass sie auf der Ag(111)-Oberfläche koexistieren können. Das ist eine vereinfachte Annahme, weil die Dimere auf der Oberfläche nicht isoliert sind.

Eine Schwäche des Modells ist, dass die Ag(111)-Oberfläche nicht berücksichtigt wird. Von den STM-Messungen konnte nicht auf die Orientierung des Substrats geschlossen werden. Es lässt sich jedoch vermuten, dass die S3-Struktur nicht nur durch Molekül-Molekül-Wechselwirkungen sondern auch durch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen zustande kommt. Anlass dazu gibt die Tatsache, dass die Einheitszelle der S3-Struktur einen Winkel von $121.6^\circ \pm 2.1^\circ$ hat (s. Tabelle 6.3). Dieser Winkel stimmt im Rahmen des Fehlers mit dem Winkel von 120° zwischen den Vektoren der Einheitszelle der Ag(111)-Oberfläche überein.

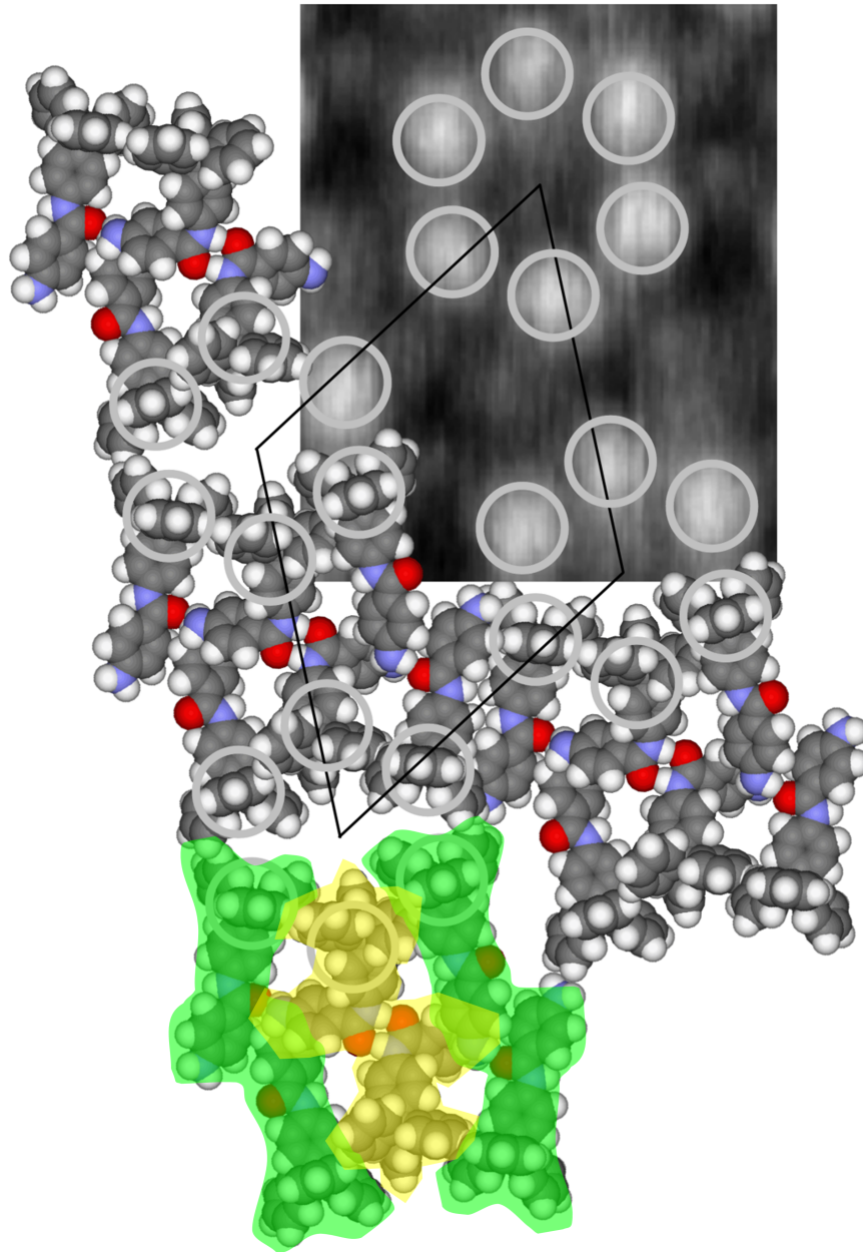


Abbildung 6.12: Modell der S3-Struktur mit 6 Molekülen pro Einheitszelle. Zwei lineare Dimere sind zur Verdeutlichung ihrer Lage grün markiert, und ein gebogenes Dimer zwischen ihnen ist gelb markiert. Weitere Details sind im Text gegeben.

6.4.6 Die geordnete K1-Struktur auf der Cu(111)-Oberfläche

Nach Tempern der ungeordneten Schichten aus Stopper-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche bis ca. 400 K wurden geordnete Schichten einer Phase beobachtet, die im Folgenden K1 bezeichnet wird¹. STM-Bilder der K1-Phase sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die STM-Messungen wurden bei ca. 80 K durchgeführt. Die geordneten Bereiche aus Stopper-Molekülen (K1-Phase) zei-

¹ Die Bezeichnung „K“ steht für „Kupfer“ und bedeutet, dass die entsprechende Struktur auf der Cu(111)-Oberfläche beobachtet wurde.

gen eine relativ einfache Einheitszelle. Für die nachfolgenden Betrachtungen wurden die Abmessungen der Einheitszelle berücksichtigt, die nach dem Verfahren II (s. Anhang H) bestimmt wurden. Die Einheitszelle, ermittelt nach dem Verfahren I, war wegen der starken thermischen Drift mit großen Fehlern der Parameter behaftet, deswegen wurde sie nicht verwendet. Die Parameter der Einheitszelle sind in der Tabelle 6.3 gegeben.

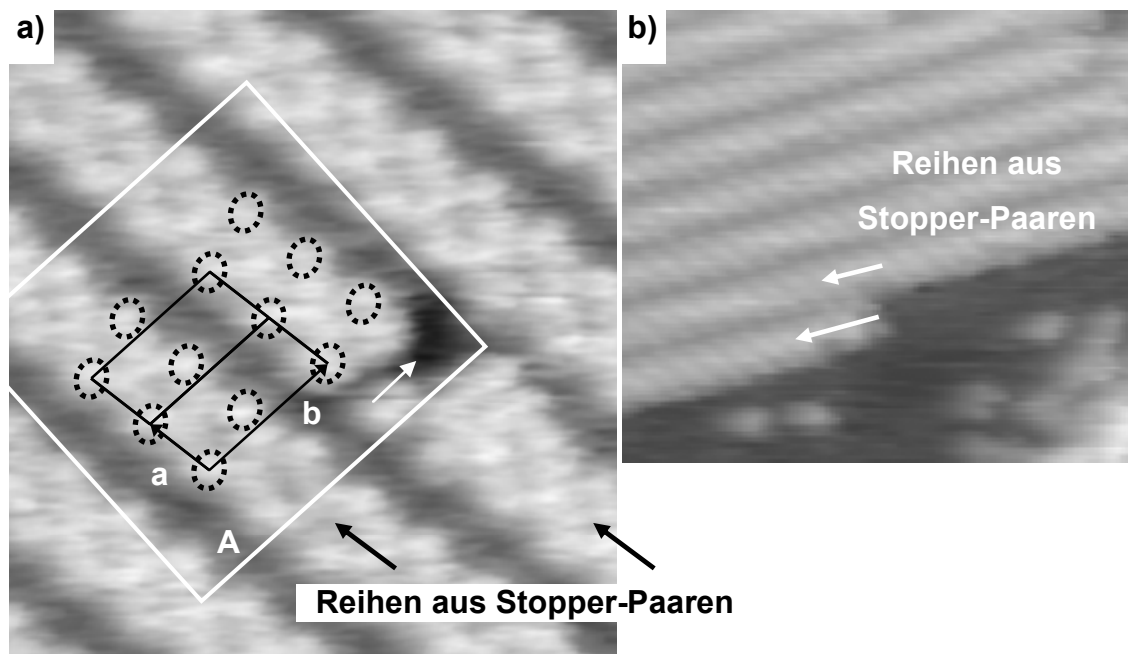


Abbildung 6.13: a) Eine geordnete Monolage aus Stopper-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche in der K1-Phase. Die STM-Messungen wurden bei ca. 80 K durchgeführt. Zwei Einheitszellen sind eingezeichnet. Einige unterscheidbare Tunnelmaxima sind durch schwarze gepunktete Ellipsen angedeutet. Eine Stelle mit einem fehlenden Stopper-Molekül ist durch einen weißen Pfeil gezeigt. Der markierte Bereich A wird in Abbildung 6.14 für die Darstellung des Modells der K1-Struktur verwendet. Parameter des Bildes: 8.1 nm x 8.7 nm (unentzerrt), $U_{\text{Probe}} = -1.33$ V, $I = 2.9$ pA. b) Ein Inselrand der K1-Phase, an dem die Reihen aus Stopper-Dimeren erkennbar sind. Die Fortpflanzungsrichtung der Reihen ist mit Pfeilen angedeutet. Parameter des Bildes: 16.3 nm x 14.3 nm, $U_{\text{Probe}} = -1.49$ V, $I = 3.1$ pA.

In den STM-Bildern der K1-Phase kann man helle und dunkle Streifen unterscheiden. Die hellen Streifen entsprechen Stellen mit einer größeren topographischen z-Höhe im Vergleich zu der z-Höhe der dunklen Streifen. Die z-Höhe der Tunnelmaxima in den hellen Streifen beträgt relativ zur Cu(111)-Oberfläche 0.39 ± 0.07 nm (gemessen bei $U_{\text{Probe}} = -1.49$ V), während die z-Höhe der Tunnelminima in den dunklen Streifen ca. 0.26 nm relativ zur Cu(111)-Oberfläche beträgt. Die Tunnelmaxima der Stopper-Moleküle sind in Abbildung 6.13 (a) durch schwarze gepunktete Ellipsen markiert. Weitere Beobachtungen führen zum Schluss, dass die dunklen Streifen nicht die freie Cu(111)-Oberfläche darstellen, sondern funktionelle Gruppen der Stopper-Moleküle, die jedoch beim Tunneln durch eine niedrigere Zustandsdichte im

Vergleich zu den funktionellen Gruppen in den hellen Streifen charakterisiert sind. Diese Schlussfolgerung wird im Abschnitt 6.4.7 bei der Aufstellung des Modells der K1-Struktur verwendet.

Die Einheitszelle der K1-Struktur ist in Abbildung 6.13 (a) gezeigt. Sie enthält zwei Stopper-Moleküle. Diese Schlussfolgerung ergibt sich aus den folgenden Betrachtungen: In Abbildung 6.13 (a) ist ein Defekt in der Form von einer Leerstelle zu sehen. Die Leerstelle nimmt im STM-Bild etwas weniger als die Hälfte der Einheitszelle ein. Vom Vergleich der Fläche der Einheitszelle (2.08 nm^2) und der Fläche eines flachliegenden Stopper-Moleküls (ca. 1.12 nm^2 , s. Abschn. 4.2) lässt sich schließen, dass maximal zwei flachliegenden Stopper-Moleküle mit einer Überlappung von $\sim 8 \%$ in die Einheitszelle passen. Wenn nur ein flachliegendes Stopper-Molekül in der Einheitszelle vorhanden wäre, dann hätte die Einheitszelle ca. 46% freie Fläche. Und bei einem fehlenden Stopper-Molekül (an der Leerstelle) wäre dann praktisch die ganze Einheitszelle leer. Das ist in Abbildung 6.13 (a) nicht der Fall. Die zwei Stopper-Moleküle in der Einheitszelle der K1-Struktur werden im Folgenden als ein Stopper-Paar bezeichnet.

Von dem Wachstum der K1-Struktur an ihren Inselrändern lassen sich Schlussfolgerungen über die dort auftretenden Wechselwirkungen treffen. Man kann schließen, dass die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der K1-Struktur in den zwei Hauptrichtungen der K1-Einheitszelle sehr unterschiedlich voneinander sind. Darauf kann man aus den folgenden Beobachtungen schließen: Die Reihen aus Stopper-Paaren (s. Abb. 6.13 b) zeigen einen gleichmäßigen Verlauf entlang ihrer Fortpflanzungsrichtung parallel zum kurzen Vektor **a** der K1-Einheitszelle. An ihren Enden sind die Reihen jedoch nicht so gut geordnet oder fehlen Stopper-Moleküle. Diese Enden entsprechen dem Inselrand parallel zum Vektor **b**. Hier sei darauf hingewiesen, dass die K1-Struktur bei hoher Temperatur (400 K) entstanden ist. Bei der Temperatur der STM-Untersuchung (ca. 80 K) finden keine Änderungen der Form und der Größe der Inseln statt, d.h. die Prozesse der Bildung der K1-Struktur sind „eingefroren“. Demzufolge lässt sich die Unordnung an den Enden der Reihen als „eingefrorene“ intermediäre Stufen der Strukturbildung betrachten. Im Gegensatz dazu ist der Inselrand parallel zu dem kurzen Vektor **a** der K1-Einheitszelle gut geordnet. Die Beobachtungen zeigen außerdem, dass einzelne Stopper-Moleküle sehr selten an diesem Inselrand adsorbieren. Das bedeutet, dass die Wechselwirkung einzelner Stopper-Moleküle mit diesem Inselrand deutlich schwächer als die Wechselwirkung mit dem Inselrand parallel zum Vektor **b** der Einheitszelle ist. Diese Schlussfolgerung stellt einen wichtigen Stützpunkt für das im Abschnitt 6.4.7 vorgeschlagene Modell der K1-Struktur dar.

Die wichtigsten Schlussfolgerungen in diesem Abschnitt können so zusammengefasst werden:

- Es gibt zwei Stopper-Moleküle pro Einheitszelle.

- Ein von den höchsten Tunnelmaxima in der Einheitszelle gehört zu einem Stopper-Molekül.
- In den beiden Hauptrichtungen der K1-Einheitszelle (charakterisiert durch die Vektore **a** und **b**) herrschen Wechselwirkungen zwischen den Stopper-Molekülen, die sich deutlich in ihrer Stärke unterscheiden.

6.4.7 Modell der K1-Struktur

Die Schlussfolgerungen im Abschnitt 6.4.6 erlauben eine Zuordnung der Tunnelmaxima zu den Stopper-Molekülen in der Einheitszelle. Ein Vorschlag für das Modell der K1-Struktur ist in Abbildung 6.14 gezeigt. Die K1-Struktur wird durch eine Anordnung von teilweise überlappenden Dimeren aus Stopper-Molekülen erklärt. Die Dimere sind vermutlich sehr ähnlich der in Abbildung 4.5 (a) gezeigten Dimere. Details der möglichen Geometrie der Stopper-Dimere sowie der Überlappung zwischen ihnen werden in Abbildung 6.15 betrachtet. Im Modell werden die dunklen Streifen im STM-Bild einem Teil der Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle zugeordnet. Die hellen Streifen (größere z-Höhe) enthalten somit hauptsächlich die Reste der Stopper-Moleküle, die durch Amino- und Amid-Gruppen funktionalisiert sind. Diese Zuordnung beruht auf Beobachtungen an den Inselgrenzen und an Defekten der K1-Struktur.

Eine mögliche Erklärung des beobachteten Tunnelkontrastes besteht in einer stärkeren Wechselwirkung der reaktiven Amino- und Amid-Gruppen im Vergleich zu der Wechselwirkung der Trityl-Gruppen mit der Cu(111)-Oberfläche. Dadurch findet ein größerer Ladungstransfer von der Cu(111)-Oberfläche zu den Amino- und Amid-Gruppen als zu den Trityl-Gruppen statt. Da im Modus des konstanten Tunnelstroms die topographische z-Höhe bei einer höheren lokalen Zustandsdichte steigt, wird an den Positionen des Ladungstransfers eine vergrößerte topographische z-Höhe gemessen. Zum Vergleich beträgt die z-Höhe der Tunnelmaxima der K1-Struktur relativ zur Cu(111)-Oberfläche 0.39 ± 0.07 nm, während die z-Höhe der Tunnelminima in den dunkleren Bereichen zwischen den Dimer-Reihen ca. 0.26 nm relativ zur Cu(111)-Oberfläche beträgt. In den dunkleren Bereichen befinden sich teilweise die Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle. Folglich lässt sich der Tunnelkontrast in der K1-Struktur hauptsächlich durch elektronische Effekte (Ladungstransfer), die die reaktiven funktionellen Gruppen des Stopper-Moleküls betreffen, erklären.

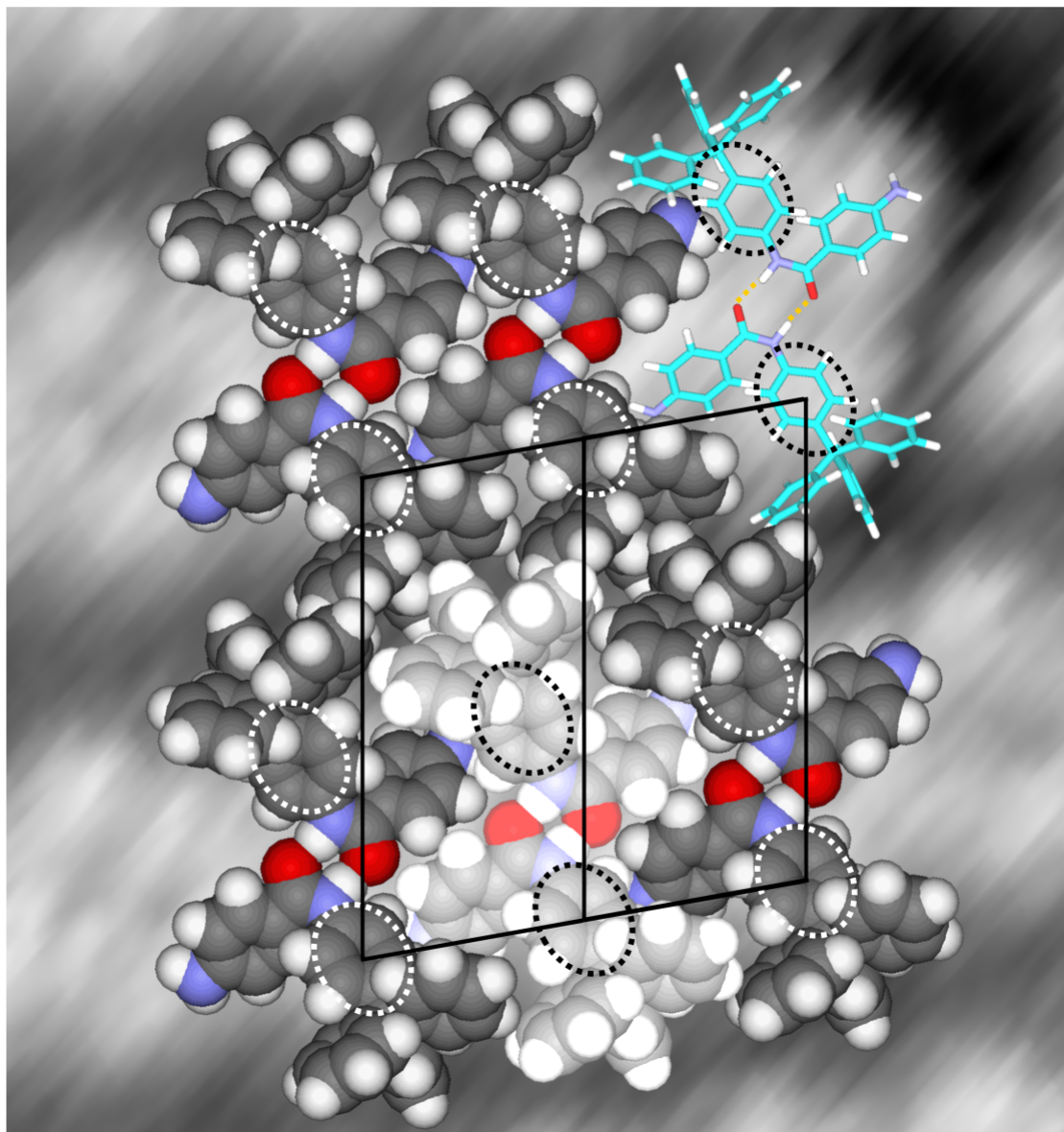


Abbildung 6.14: Modell der K1-Struktur mit teilweise überlappenden Stopper-Dimeren. Zwei Einheitszellen (schwarz markiert) sind gezeigt. Die dem STM-Bild der K1-Struktur entsprechenden Tunnelmaxima sind durch gepunktete Ellipsen angedeutet. Zwecks der Unterscheidung der Dimere ist ein Dimer in der unteren Dimer-Reihe heller dargestellt und ein Dimer in der oberen Dimer-Reihe ist durch ein Stäbchenmodell gezeigt. Im Stäbchen-Modell sind die Wasserstoffbrücken zwischen den Stopper-Molekülen im Dimer durch orangefarbige gepunktete Linien dargestellt. Das STM-Bild (entzerrt) im Modell ist mit dem markierten Bereich A in Abbildung 6.13 (Seite 122) identisch.

Mit Hilfe des Modells können die Ursachen für die signifikanten Unterschiede in der Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Stopper-Molekülen in den beiden Hauptrichtungen der K1-Einheitszelle erklärt werden. In der Richtung des Vektors **a** können H-Brücken zwischen den Amino- und Amid-Gruppen sowie π - π -Wechselwirkungen zwischen den Trityl-Gruppen die treibende Kraft der Selbstorganisation der Dimer-Reihen sein. In der Richtung des Vektors **b** grenzen die Dimer-Reihen nur durch die Trityl-Gruppen aneinander. Folglich

wirken in dieser Richtung nur π - π -Wechselwirkungen zwischen den Trityl-Gruppen der Dimere. Es gibt hier keine funktionellen Gruppen, die an H-Brücken teilnehmen können. Das kann erklären, warum an diesen Inselrändern sehr selten Adsorption von Stopper-Molekülen beobachtet wurde.

Wenn die Einheitszelle der Adsorbatschicht kommensurabel in Bezug auf die Substrateinheitszelle ist, kann man auf die Stärke der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung schließen [109]. Bei den STM-Untersuchungen der Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche gab es jedoch keine atomare Auflösung des Substrats und somit konnte keine Information über die Lage der K1-Einheitszelle relativ zum Substrat erhalten werden, die Hinweise auf Kommen-surabilität liefern könnte. Außerdem war die Bestimmung der Einheitszelle nicht ausreichend präzise, damit eine Kommen-surabilität zwischen den Einheitszellen der K1-Struktur und der Cu(111)-Oberfläche zumindest in einer Richtung vermutet werden kann. Allein aus diesen Untersuchungen lassen sich folglich keine Aussagen über die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen treffen. Qualitative Aussagen lassen sich dennoch treffen, wenn man die Schlussfolgerungen aus den STM-Untersuchungen der geordneten Strukturen aus Stopper-Molekülen auf der Ag(111)-Oberfläche heranzieht. Diese Strukturen waren sehr leicht deformierbar und zerstörbar beim Scannen im Vergleich zur K1-Struktur. Die Anbindung der Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche ist folglich deutlich stärker im Vergleich zur Anbindung auf der Ag(111)-Oberfläche. Das bedeutet, dass die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen eine wichtige Rolle für die Bildung der K1-Struktur spielen. Diese Schlussfolgerung unterstützt eine mögliche Adsorption der Stopper-Moleküle in der K1-Struktur auf der Cu(111)-Oberfläche durch reaktive funktionelle Gruppen wie die Amino- oder die Amid-Gruppen. Während die Amid-Gruppen im Modell in der Bildung von H-Brücken involviert sind, nehmen die Amino-Gruppen vermutlich an der Wechselwirkung mit dem Substrat teil. Die Wechselwirkung der Amino-Gruppen mit dem Kupfer-Substrat ist möglicherweise chemisorptiv. Zum Vergleich ist die Adsorption von Anilin, chemisch ähnlich dem Stopper-Molekül, auf der reaktiveren Cu(110)-Oberfläche bei 300 K sogar mit einer Reaktion der Amino-Gruppe mit der Oberfläche verbunden [110].

Die Wechselwirkung der Amino-Gruppen der Stopper-Moleküle mit der Cu(111)-Oberfläche im Modell ist nur dann möglich, wenn die Amino-Gruppen nahe genug an der Cu(111)-Oberfläche sind. Damit diese Voraussetzung erfüllt ist, muss das Stopper-Dimer vermutlich in einer „deformierten“ Geometrie auf der Cu(111)-Oberfläche vorliegen. Ein Modell des „deformierten“ Stopper-Dimers ist in Abbildung 6.15 (b) gezeigt.

Die „Deformation“ drückt sich in einer Verbiegung des Stopper-Dimers gegenüber seiner theoretisch berechneten Geometrie aus. Der Winkel dieser Ver-

biegung wurde aus geometrischen Überlegungen auf ca. 23° abgeschätzt. Die Deformation betrifft hauptsächlich die H-Brücken zwischen den Stopper-Molekülen im Dimer, weil sie die schwächsten von allen chemischen Bindungen im Dimer sind (Dissoziationsenergie ca. $39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, s. Abschn. 4.2). Die theoretisch berechnete Geometrie der Stopper-Dimere ist zum Vergleich in Abbildung 6.15 (a) gezeigt.

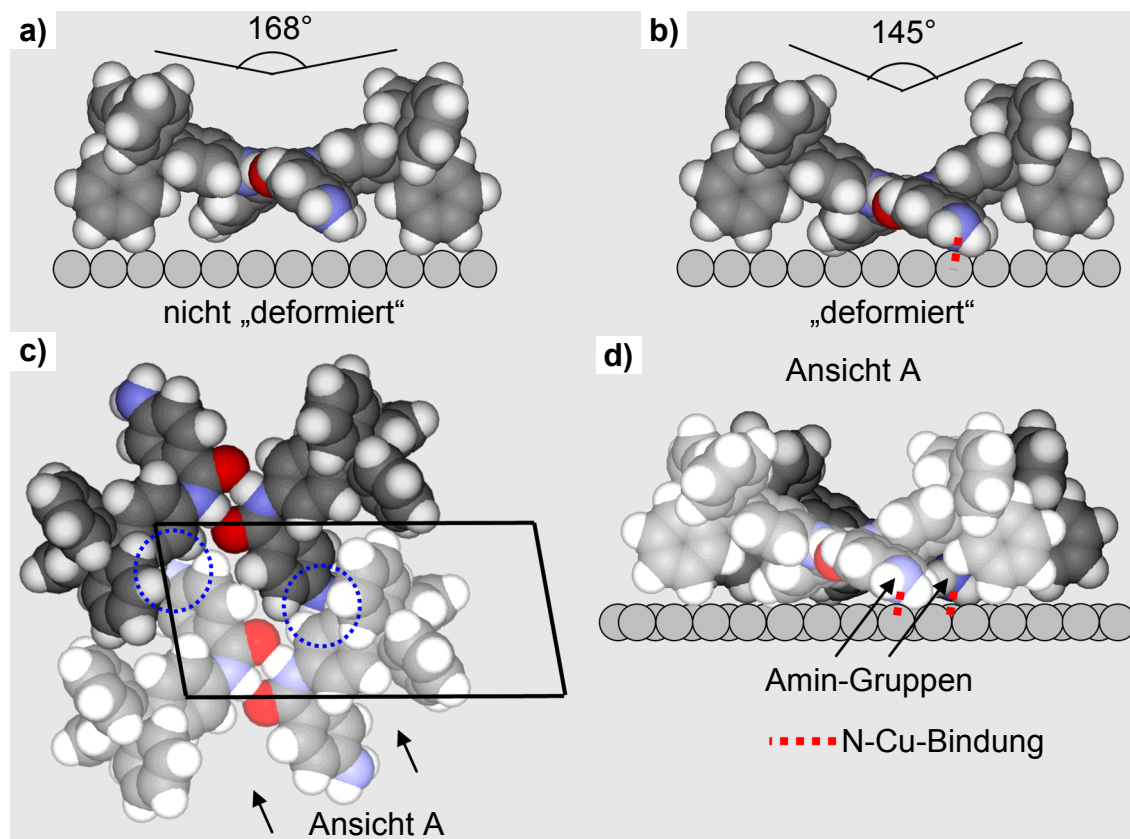


Abbildung 6.15: a) Seitliche Ansicht des Stopper-Dimers in seiner theoretisch berechneten Geometrie (s. Abschn. 4.2). b) Mögliche Geometrie des „deformierten“ Stopper-Dimers nach Adsorption auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Änderung besteht in einer Verbiegung des Dimers vermutlich um ca. 23° relativ zur theoretisch berechneten Geometrie. Die Bindung zwischen einer Amino-Gruppe und dem Cu(111)-Substrat ist durch eine rote gepunktete Linie angedeutet. c) Partielle Überlappung der Stopper-Dimere (markiert durch gepunktete Kreise). Zwei Dimere sind im Bild gezeigt. Die Amino-Gruppen, deren Positionen zwischen beiden Dimeren sind, sind dabei teilweise von den Trityl-Gruppen verdeckt. d) Seitliche Ansicht (A) der Dimere. Die Cu(111)-Oberfläche ist nur schematisch gezeigt. Zwei von den vier Amino-Gruppen der Dimere sind im Bild sichtbar. Die möglichen Bindungen zwischen diesen Amino-Gruppen und dem Cu(111)-Substrat sind durch rote gepunktete Linien schematisch angedeutet.

Das Modell der K1-Struktur mit deformierten Stopper-Dimeren zeigt eine partielle Überlappung der Amino-Gruppen durch ein Teil der Trityl-Gruppen, wie das in Abbildung 6.15 (c) gezeigt ist. Diese Überlappung findet ohne ein Kippen der Stopper-Dimere (d.h. mit „flachliegenden“ Stopper-Dimeren) statt. Das ist damit verbunden, dass die Stopper-Dimere nicht planar sind (s. Abb. 6.15 (a) und b). Zwischen solch einem Dimer und der Cu(111)-Oberfläche entsteht ein

Leerraum, in dem die Amino-Gruppe eines weiteren Stopper-Moleküls passt. Somit befindet sich die Amino-Gruppe jedes Stopper-Moleküls teilweise zwischen einem der Phenyl-Ringe der Trityl-Gruppe eines benachbarten Stopper-Moleküls und der Cu(111)-Oberfläche. Das ist in der Abbildung 6.15 (d) gut sichtbar. Hier kann man erkennen, dass die Amino-Gruppe des Stopper-Dimers im Hintergrund (im Bild dunkler dargestellt) ohne sterische Hinderung im freien Raum unter dem Stopper-Dimer passt. Daraus ist ersichtlich, dass die partielle Überlappung bei den Stopper-Dimeren möglich ist.

6.5 Cluster aus Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche bei tiefen Temperaturen

Nach kurzem Tempern¹ der ungeordneten Monolagen auf 400 K, wurden STM-Bilder bei tiefen Temperaturen (~ 80 K) aufgenommen. Diese Bilder zeigen außer den geordneten Inseln aus Stopper-Molekülen auf den Cu(111)-Terrassen (s. Abschn. 6.4.6) auch kleine Cluster aus Molekülen auf der freien Cu(111)-Oberfläche und an Stufen. Ein solches Übersichtsbild ist in Abbildung 6.16 gezeigt. Hier sei darauf hingewiesen, dass von diesen STM-Aufnahmen nicht klar werden kann, ob es sich um Stopper-Moleküle im Cluster und an den Stufen handelt, oder um Reaktionsprodukte der Stopper-Moleküle durch das Tempern. Für diese Moleküle wird daher im Folgenden nicht der Name „Stopper“ verwendet. Da aber eine eventuelle chemische Reaktion sehr wahrscheinlich nur die Amino-Gruppe und nicht die relativ inerte Trityl-Gruppe betreffen würde, wird im Folgenden der Begriff der Trityl-Gruppe weiter verwendet.

Der Cluster in der Mitte des Bildes besteht aus Molekülen, die mit runden topographischen Erhebungen charakterisiert sind. Eine Auswertung der z-Höhe ihrer Tunnelmaxima in verschiedenen STM-Aufnahmen ergibt 0.31 ± 0.01 nm. Dieser Wert wird bei positiver (+1.23 V) und negativer (-1.12 V bis -1.49 V) Biasspannung gemessen. Dagegen beobachtet man einen Unterschied in der Breite² der topographischen Erhebungen bei unterschiedlicher Biaspolarität. Bei positiver Biasspannung (+1.23 V) beträgt die Breite 0.86 ± 0.03 nm, während sie bei negativer Biasspannung 1.15 ± 0.08 nm beträgt. Allein aufgrund der lateralen Abmessungen der beobachteten topographischen Erhebungen und der z-Höhe bei unterschiedlichen Bias-Spannungen kann nicht mit Sicherheit geschlossen werden, durch welche funktionellen Gruppen der Moleküle die beo-

¹ Siehe für Details Tabelle 6.2, Experiment 9.2.

² Die Breite wurde bei der halben Höhe gemessen.

bachteten topographischen Erhebungen zustande kommen. Hinzu kommt die Möglichkeit für eine veränderte chemische und elektronische Struktur bei reaktierten Spezies, die die Schlussfolgerungen zusätzlich unsicher macht.

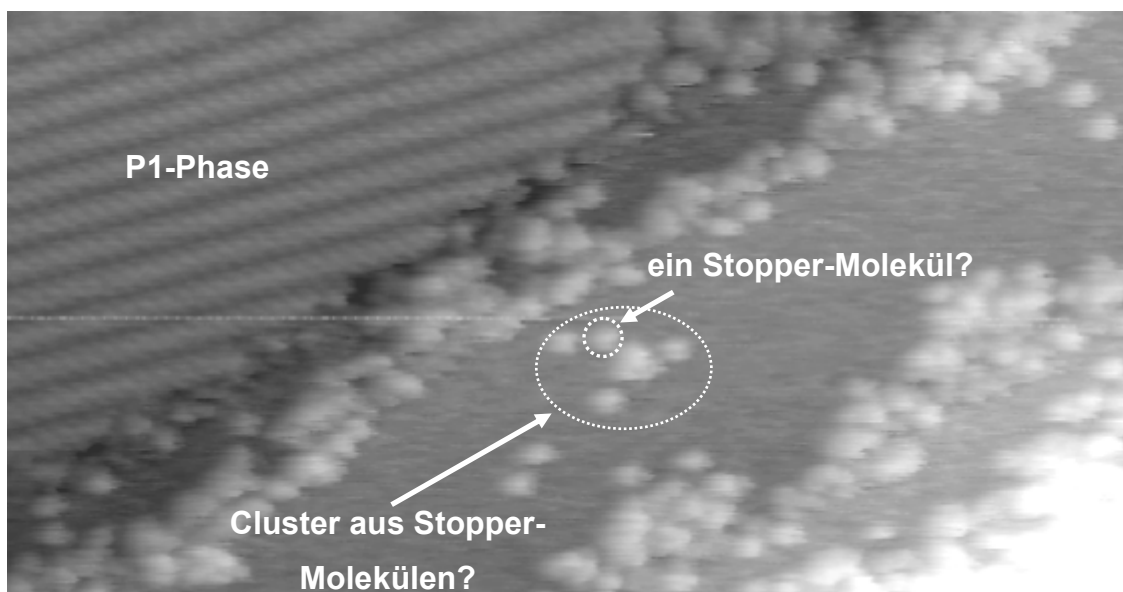


Abbildung 6.16: Geordnete Monolagen und Cluster aus Molekülen auf Cu(111)-Terrassen nach Tempern der ungeordneten Stopper-Schicht bei 400 K, STM-Messung bei ca. 80 K. Hier sei darauf hingewiesen, dass es unklar ist, ob es sich um Stopper-Moleküle im Cluster handelt, oder um durch das Tempern chemisch reagierte Spezies. Flache Cluster aus Molekülen wurden auf den Cu(111)-Terrassen gefunden. Eine topographische Erhebung im Cluster ist durch einen gepunkteten Kreis markiert um zu verdeutlichen, welche topographische Erhebung im STM-Bild zu einem Molekül gehören kann. STM-Bild: 52.1 nm x 27.3 nm, $U_{\text{Probe}} = -1.49$ V, $I = 3.3$ pA.

Dimere

Ein interessanter Befund ist, dass die meisten Moleküle im Cluster **Dimere** bilden. Der Nachweis der Dimere erfolgt durch Beobachtungen in den STM-Aufnahmen in der Bilder-Folge in Abbildung 6.17 (a) bis (i). Diese Beobachtungen sind im Folgenden aufgelistet:

- Ein Paar aus topographischen Erhebungen von Molekülen, das durch eine gepunktete Ellipse in Abbildung 6.17 (e) angedeutet ist, wurde bei „harten“ Tunnelbedingungen (d.h. bei einem Tunnelwiderstand von ~ 40 G Ω) vermutlich unter der Wirkung der Tunnelspitze von seiner Position verschoben. Der Abstand zwischen den Tunnelmaxima im Paar ist (im Rahmen der experimentellen Auflösung) konstant geblieben. Außerdem wurde keine merkliche Änderung der Orientierung des Paares beobachtet. Diese Tatsache deutet auf eine stärkere interne Kopplung zwischen den Molekülen im Paar im Vergleich zur Wechselwirkung der im Paar gebundenen Molekülen mit der Oberfläche. Folglich kann dieses Paar als ein Dimer bezeichnet werden.
- Eine Veränderung des Tunnelkontrastes wurde bei dem etwas höheren Tunnelstrom in der Abbildung 6.17 (e) und (f) beobachtet. Sie drückte sich in

dem Erscheinen von zusätzlichen niedrigeren topographischen Erhebungen in dem Raum zwischen den bereits vorhandenen topographischen Erhebungen der einzelnen Paare im Cluster aus. Das spricht dafür, dass diese Paare Dimere darstellen. Die niedrigeren topographischen Erhebungen entsprechen in diesem Fall den funktionellen Gruppen, welche die beiden Moleküle im Dimer verbinden. In der STM-Messung in Abbildung 6.17 (f), in welcher die Biasspannung deutlich niedriger war, war dieser Effekt besonders stark ausgeprägt, so dass die zusätzlich erschienenen topographischen Erhebungen kaum von den ursprünglichen Erhebungen unterscheidbar waren. Das Abbilden der ursprünglichen topographischen Erhebungen war zudem von ausgeprägten Störungen begleitet. Die Dimere blieben dabei intakt.

Die Bilder-Folge¹ in Abbildung 6.17 zeigt die Veränderungen, die mit dem Cluster im Laufe des Scannens passiert sind. Die Angaben zu den Tunnelparametern und den Abmessungen der einzelnen STM-Bilder in der Bilder-Folge sind in der Tabelle 6.4 gegeben.

Tabelle 6.4: Angaben zu den STM-Bildern in Abbildung 6.17.

| Bild | Abmessungen (X nm x Y nm) | Bias-Spannung (V) | Tunnelstrom (pA) |
|------|---------------------------|-------------------|------------------|
| a | 13.1 x 13.6 | -1.49 | 3.2 |
| b | 7.56 x 7.56 | -1.12 | 3.3 |
| c | 7.56 x 7.56 | +1.23 | 3.5 |
| d | 7.56 x 7.56 | -1.36 | 5.1 |
| e | 7.56 x 7.56 | -1.36 | 10 |
| f | 7.56 x 7.56 | -0.445 | 11 |
| g | 7.56 x 7.56 | -1.48 | 2.8 |
| h | 21.6 x 21.6 | -1.48 | 3.1 |
| i | 21.6 x 21.6 | -1.48 | 3.0 |

Bei den Bildern (a) und (b) wurde bei „milden“ Tunnelbedingungen gearbeitet, d.h. bei einem Tunnelwiderstand größer als 300 G Ω und Biasspannungen² nicht kleiner als ± 0.89 V. Das Bild (c) wurde bei positiver Biasspannung aufgenommen. Das Scannen bei positiver Biasspannung hat sich als etwas destruktiver für den Cluster erwiesen.

¹ STM-Bilder, die zeitlich zwischen den gezeigten STM-Aufnahmen liegen, aber keine signifikanten Veränderungen aufweisen, sind von der Betrachtung ausgeschlossen. Die gesamte Bilder-Folge wurde innerhalb von 30 min aufgenommen.

² Einschließlich der Biasspannungen bei einigen nicht gezeigten zwischenzeitlichen STM-Messungen in der genannten Bilderreihe.

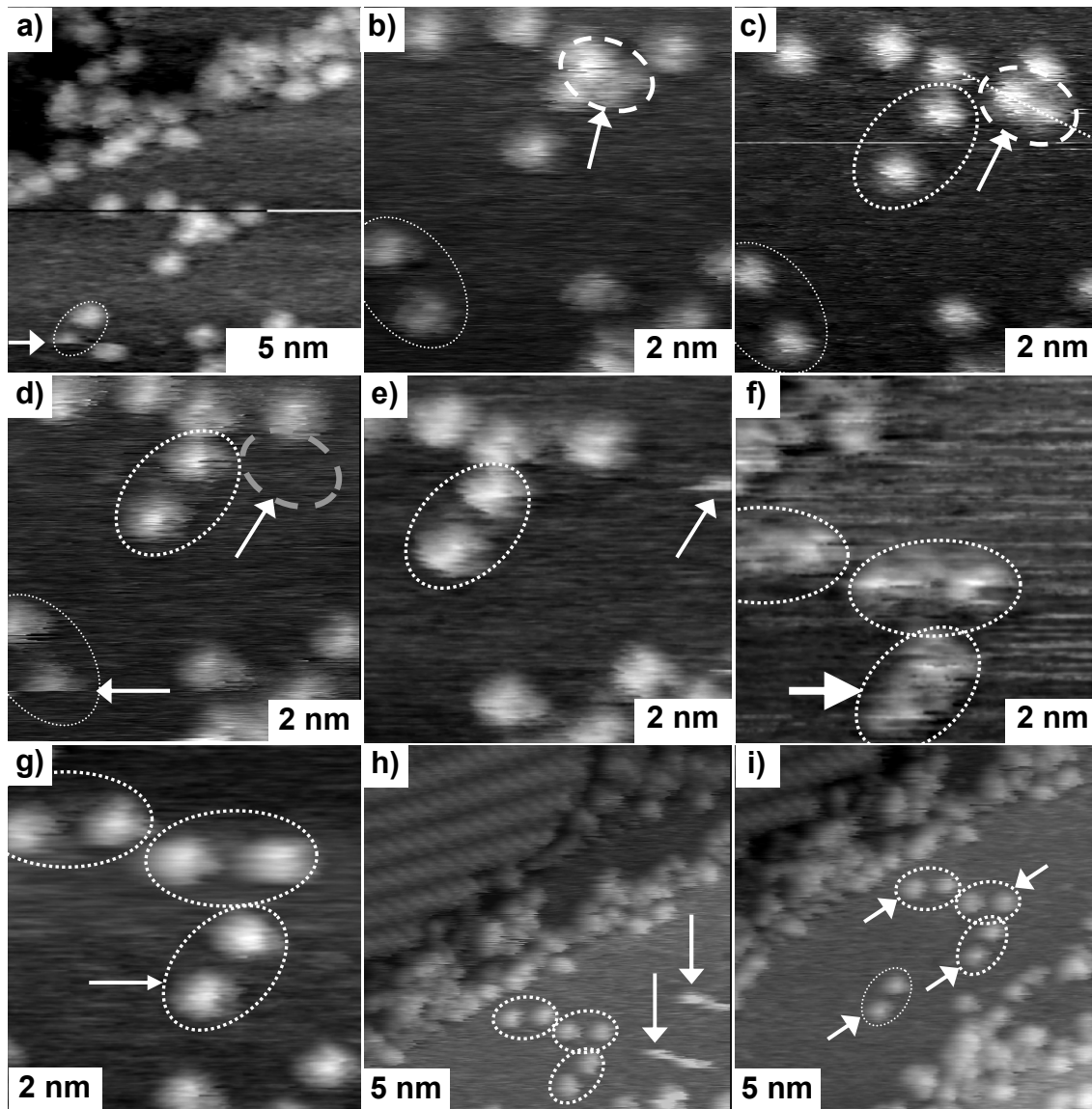


Abbildung 6.17: a) bis i) STM-Aufnahmen an der Stelle mit dem Cluster in Abbildung 6.16. Die Parameter der STM-Bilder sind in Tabelle 6.4 gegeben. Dimere aus Molekülen sind durch weiße gepunktete Ellipsen markiert. Ein Einzelmolekül ist in den Bildern (b) und (c) durch eine weiße gestrichelte Ellipse markiert. Details zu den Bildern sind im Text gegeben.

Noch destruktiver war die Arbeit bei höheren Tunnelströmen (10 pA, Bild e) und bei einer deutlich kleineren Biasspannung (-0.445 V) bei gleichzeitig höherem Tunnelstrom (11 pA, Bild f). Unter diesen „harten“ Tunnelbedingungen (Tunnelwiderstand von ca. 40 G Ω) wurde die Anordnung der Stopper-Moleküle im Cluster verändert. Die nachfolgenden Bilder (g) bis (i), die bei „milden“ Tunnelbedingungen aufgenommen wurden (Tunnelwiderstand von ca. 500 G Ω), zeigen die entstandenen Veränderungen.

Schlussfolgerungen über die Moleküle im Cluster

Das Erscheinen von topographischen Erhebungen im Inneren der Dimere bei höheren Tunnelströme und kleineren Biasspannungen (s. Abb. 6.17 f) spricht dafür, dass es funktionelle Gruppen der Moleküle in diesem Raum gibt. Die Auflösung der STM-Bilder erlaubt keine genaueren Aussagen über die Geometrie dieser funktionellen Gruppen und ihre genaue Lage. Daher kann hier keine genaue Aussage über den Aufbau der Dimere getroffen werden.

Die Dimere im Cluster unterscheiden sich signifikant in ihrem Aussehen in den STM-Bildern von den Dimeren in der geordneten K1-Struktur (s. Abb. 6.14, Seite 125). Für die Dimere in der K1-Struktur wurde eine flache Lage auf Substratoberfläche vermutet. Die Dimere im Cluster sind ebenfalls flach liegend. Daraus kann geschlossen werden, dass die Dimere im Cluster eine andere elektronische Struktur und folglich auch eine andere chemische Struktur besitzen.

6.6 Schwierigkeiten bei der Abbildung einzelner Stopper-Moleküle auf der Cu(111)-Oberfläche

Ein einzelnes und von anderen Molekülen isoliertes Stopper-Molekül konnte **nicht** stabil auf der Cu(111)-Oberfläche im STM abgebildet werden. Die Ursache dafür ist vermutlich eine zu starke repulsive Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und der Trityl-Gruppe des Stopper-Moleküls, durch welche das Stopper-Molekül von seinem Platz verschoben wird. Diese repulsive Wechselwirkung kann durch die Annäherung der Tunnelspitze und der Trityl-Gruppe im Tunnelbereich erklärt werden. Die sperrige Trityl-Gruppe wurde im STM nur ca. 0.31 nm hoch abgebildet, wohingegen ihre geometrische Höhe über der Cu(111)-Grenzfläche unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien auf 1.0-1.2 nm geschätzt wird¹. Ähnliche in ihrer Größe und ihrem Aufbau funktionelle Gruppen (Triptycyl-Gruppen, engl.: triptycene) wurden in Ref. [111] mit einer Höhe von 0.35 nm auf der Cu(100)-Oberfläche abgebildet². Folglich kann eine solche Abbildung eine spezifische Eigenschaft von solchen sperrigen Gruppen sein. Bei einer maximalen geometrischen Breite des Tunnelbereichs zwischen zwei Metallelektroden von ca. 1 nm [100,101] ist der Abstand der

¹ Die Trityl-Gruppe ähnelt einem Tetraeder, deswegen hängt dieser Wert von der Lage der Trityl-Gruppe auf der Oberfläche ab.

² Das ist jedoch bei einem deutlich niedrigeren Tunnelwiderstand von ca. 1.7 G Ω im Vergleich zur Messung in Abbildung 6.17 (c) (ca. 350 G Ω) gemacht worden.

Tunnelspitze von der Trityl-Gruppe je nach ihrer Lage auf der Oberfläche nicht größer als 0.30 nm. Bei diesem Abstand gewinnen die repulsiven Kräfte [100] zwischen der Tunnelspitze und der Oberfläche (hier: die Trityl-Gruppe) an Bedeutung¹. Dieser Zusammenhang ist in der Abbildung 6.18 gezeigt.

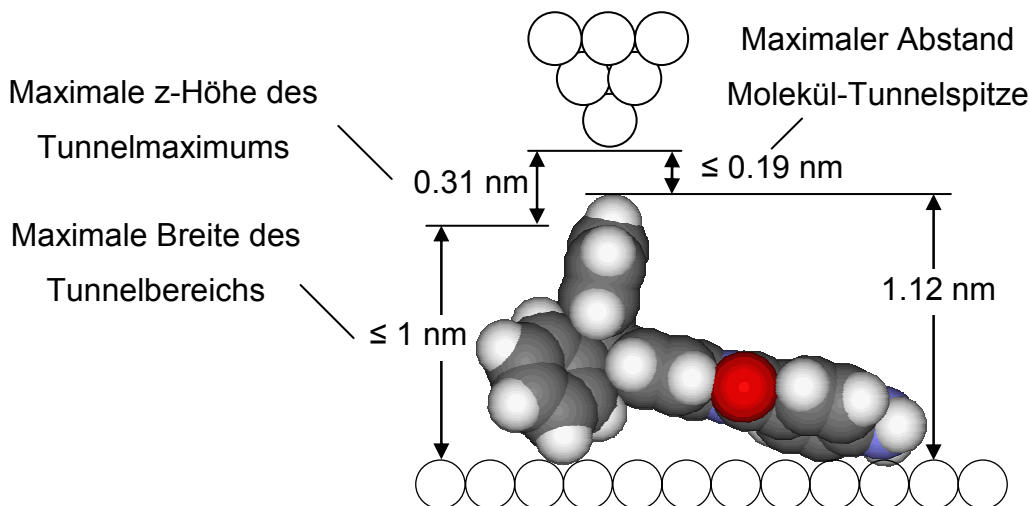


Abbildung 6.18: Vereinfachte Bestimmung des Abstandes der Tunnelspitze von dem flachliegenden Stopper-Einzelmolekül auf der Cu(111)-Oberfläche beim Scannen im Modus des konstanten Tunnelstroms. Die Tunnelspitze und die Cu(111)-Oberfläche sind schematisch dargestellt. Das Stopper-Molekül ist hier in seiner linearen Konformation dargestellt.

Die STM-Messung, gezeigt in der Abbildung 6.17 (h) (s. Seite 131), spricht ebenfalls für eine repulsive Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und den Trityl-Gruppen der beobachteten Moleküle. In diesem Bild ist die Diffusion von zwei Molekülen erst unter der Tunnelspitze bemerkbar geworden. Die Diffusionsrichtung dieser Moleküle unterscheidet sich deutlich von der Richtung der Bewegung der Tunnelspitze. Diese Beobachtung lässt sich durch repulsive Kräfte zwischen der Tunnelspitze und dem entsprechenden Molekül erklären (s. Ref. [112], „push mode“). Die Diffusion der Moleküle unter der Wirkung der repulsiven Kräfte durch die Tunnelspitze kann als Schieben (Manipulation) der Moleküle bezeichnet werden [112,113]. Die beiden beweglichen Moleküle in der Abbildung 6.17 (h) zeigen eine identische Diffusionsrichtung². Das kann ein Hinweis auf eine anisotrope Diffusion auf der Einkristalloberfläche [114] sein (ähnlich wie in Ref. [86]).

¹ Diese Betrachtung setzt voraus, dass keine chemische Bindung zwischen der Tunnelspitze und der Trityl-Gruppe existieren kann.

² Bei der vorhandenen experimentellen Auflösung wurde kein Unterschied gefunden.

6.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Stopper-Moleküle wurden auf der Ag(111)- und Cu(111)-Oberflächen untersucht. Das Aufdampfen bei tiefen Temperaturen führte zur Bildung von ungeordneten Schichten in der Submonolagenbedeckung. Auf der Ag(111)-Oberfläche waren die Stopper-Moleküle schwächer adsorbiert als auf der Cu(111)-Oberfläche.

Durch Tempern des Ag(111)-Substrats bei höheren Temperaturen (450-465 K) und bei Raumtemperatur wurden geordnete Schichten aus Stopper-Molekülen erhalten. Drei verschiedene geordnete Phasen (bezeichnet als S1, S2 und S3) wurden auf der Ag(111)-Oberfläche gefunden. Für die S1- und S3-Phase konnten Modelle vorgeschlagen werden. Im Modell der S1-Struktur liegen alle Stopper-Moleküle in der linearen Konformation vor. Die Ordnung in der S1-Struktur wird durch die π - π -Wechselwirkungen erklärt, die zwischen den Trityl-Gruppen existieren, in Kombination mit repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen den schwach chemisorbierten Amino-Gruppen. Die S3-Struktur zeigt eine höhere Anzahl von Stopper-Molekülen pro Flächeneinheit im Vergleich zur S1-Struktur. Eine höhere Oberflächenkonzentration der Stopper-Moleküle kann dazu führen, dass nicht alle Moleküle durch Chemisorption der Amino-Gruppen auf der Ag(111)-Oberfläche gebunden werden können. Ein Teil der übrig bleibenden Stopper-Moleküle können in diesem Fall Wasserstoffbrücken mit den Nachbarmolekülen bilden, wie das im Modell der S3-Struktur vorgeschlagen wurde. In diesem Modell gibt es Stopper-Moleküle sowohl in der gebogenen als auch in der linearen Konformation. Die Stopper-Moleküle in der gebogenen Konformation bilden Dimere, in denen sie durch Wasserstoffbrücken gebunden sind.

Nach dem Tempern des Cu(111)-Substrats bei 400 K wurden ebenfalls geordnete Schichten aus Stopper-Molekülen gefunden. Auf der Cu(111)-Oberfläche wurde eine geordnete Phase beobachtet. Ein Modell dieser geordneten Phase wurde vorgeschlagen, das die Anordnung der Stopper-Moleküle durch die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken und durch chemisorptiven Bindungen der Amino-Gruppen auf dem Cu(111)-Substrat erklärt. Außer der geordneten K1-Phase wurden auf der Cu(111)-Oberfläche auch Cluster aus Molekülen gefunden. In diesen Clustern wurden Dimere aus Molekülen sowie einzelne Moleküle identifiziert. Die Struktur der Dimere sowie der Einzelmoleküle konnte nicht aufgeklärt werden. Es handelt sich vermutlich um chemisch reagierte Spezies. Aufgrund der Beobachtungen an den Einzelmolekülen konnte geschlossen werden, dass die Trityl-Gruppen auf der Cu(111)-Oberfläche einer repulsiven Wechselwirkung mit der Tunnelspitze ausgesetzt sind. Dadurch könnte das Abbilden von isolierten Stopper-Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche erschwert werden, weil sie durch die Tunnelspitze gescho-ben werden.

In der Tabelle 6.5 sind die gemessenen z-Höhen der Stopper-Moleküle in den verschiedenen geordneten und ungeordneten Strukturen aufgelistet. Die topographische z-Höhe des Stopper-Moleküls unterscheidet sich signifikant bei der geordneten und der ungeordneten Schicht auf Cu(111) bei nahezu gleichen Tunnelbedingungen. Das spricht dafür, dass die lokale Zustandsdichte an den Stellen der Stopper-Moleküle in den geordneten Schichten höher ist. Das kann durch einen Ladungstransfer zwischen dem Adsorbat und dem Substrat zustande kommen, oder auch durch eine Energieverschiebung der elektronischen Zustände der Stopper-Moleküle aufgrund der Wechselwirkung mit der Cu(111)-Oberfläche erfolgen. Während auf Cu(111) die ungeordnete Struktur eine niedrigere z-Höhe als die geordnete K1-Struktur aufweist, ist es auf der Ag(111)-Oberfläche genau umgekehrt: bei vergleichbaren Tunnelbedingungen zeigt die ungeordnete Struktur eine größere z-Höhe als die geordnete. Das lässt sich wiederum durch eine Energieverschiebung der am Tunnelprozess beteiligten Zustände des Stopper-Moleküls erklären. Diese Energieverschiebung kommt durch die Wechselwirkung des Stopper-Moleküls mit der Ag(111)-Oberfläche zustande. Es lässt sich somit schließen, dass das Stopper-Molekül auf der Cu(111)- und der Ag(111)-Oberfläche direkt nach dem Aufdampfen in der Submonolagen- und Monolagenbedeckung schwach adsorbiert ist und die intermolekularen Wechselwirkungen dominieren. Nach einem Tempern werden die Stopper-Moleküle auf Ag(111) schwach und auf Cu(111) etwas stärker als auf Ag(111) chemisorbiert.

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der Geometrie der Stopper-Moleküle, beobachtet in den STM-Aufnahmen auf Ag(111) und Cu(111). Bezeichnungen: z ist die z-Höhe des Tunnelmaximums, D ist der Durchmesser der topographischen Erhebung bei mittlerer z-Höhe. Bemerkungen: ⁽¹⁾ keine ausreichende Auflösung; ⁽²⁾ Geometrie nicht rund. Fehlende Angaben bedeuten, dass keine passenden Beobachtungen vorliegen.

| Substrat | Stopper-Geometrie | topographische Erhebung | | Bedingungen | | Seite |
|----------|-------------------------------|-------------------------|----------------------|------------------------|---------|-------|
| | | z (nm) | D (nm) | U _{Probe} (V) | I (pA) | |
| Ag(111) | ungeordnete Phase | 0.33 | 1.4 ± 0.2 | 1.25 | 0.8 | 102 |
| Ag(111) | S1-Phase (linear) | 0.18-0.22 | - ^{(1),(2)} | 1.36 | 1.1-1.3 | 105 |
| Ag(111) | S3-Phase (linear und gebogen) | ~ 0.24 | ~ 1.4 | -1.59 | 1.0 | 117 |
| Cu(111) | ungeordneten Phase | 0.2 | 0.8-1.5 | -1.51 | 2.4 | 104 |
| Cu(111) | K1-Phase (gebogen) | 0.39 ± 0.07 | - ⁽²⁾ | -1.49 | 3.1 | 122 |

7 Adsorption von Stopper-Molekülen auf TLM-Schichten

7.1 Motivation

Ein wichtiges Ziel dieser Arbeit war ein besseres Verständnis der Templat-Effekte und Host-Guest-Wechselwirkungen bei relativ großen Molekülen wie den im Abschnitt 5 gezeigten Makrocyclen auf Oberflächen zu erreichen. Aus den Modellen der geordneten Schichten der Tetralactam-Makrocyclen ergab sich, dass die Kavitäten dieser Moleküle von der Vakuumseite zugänglich sind. Dadurch ergibt sich eine interessante Möglichkeit für die Untersuchung der Templat-Effekte und der Host-Guest-Wechselwirkungen durch Adsorption von anderen Molekülen auf diesen Schichten. Für diesen Zweck wurde die Substanz „Stopper“ ausgewählt, für welche bereits in Lösung ein Templateffekt bei der Adsorption in der Kavität eines tbTLM-Makrocyclen nachgewiesen wurde [25]. Wenn Stopper-Moleküle auf die geordneten α - oder β -Strukturen aufgedampft werden, kann man erwarten, dass eine ähnliche Einfädung in die Kavität der Makrocyclen in der geordneten Struktur stattfinden kann wie in Lösung. In Abbildung 7.1 sind zwei Strukturmodelle gezeigt, die diese Erwartung illustrieren.

Die beiden Strukturmodelle der Einfädungsgeometrie in Abbildung 7.1 sind sehr ähnlich, da sie Makrocyclen zeigen, die jeweils ein Stopper-Molekül in der linearen Konformation (s. Abschn. 4.2) in ihrer Kavität haben. Die beiden TLM-Moleküle haben eine solche Konformation wie in der α -Struktur. Die Trityl-Gruppen der Stopper-Moleküle befinden sich auf der Vakuumseite relativ zur Position der Makrocyclen auf der Oberfläche. Diese Bilder zeigen jedoch zwei verschiedene Wasserstoffbrücken zwischen den Stopper-Molekülen und den Makrocyclen. Diese Wasserstoffbrücken sind zwischen den Amid-Gruppen der Stopper-Moleküle und je einer Amid-Gruppe in den Kavitäten der Makrocyclen gebildet. Die beiden Wasserstoffbrücken unterscheiden sich darin, dass der Akzeptor im ersten Fall in der Abbildung 7.1 (a) der Sauerstoff aus der Amid-Gruppe vom Stopper und im zweiten Fall in der Abbildung 7.1 (b) der Carbonyl-Sauerstoff aus einer TLM-Amidgruppe ist. Die beschriebenen Möglichkeiten zeigen nur einige von den insgesamt möglichen Wasserstoffbrücken zwischen den Stopper- und den TLM-Molekülen.

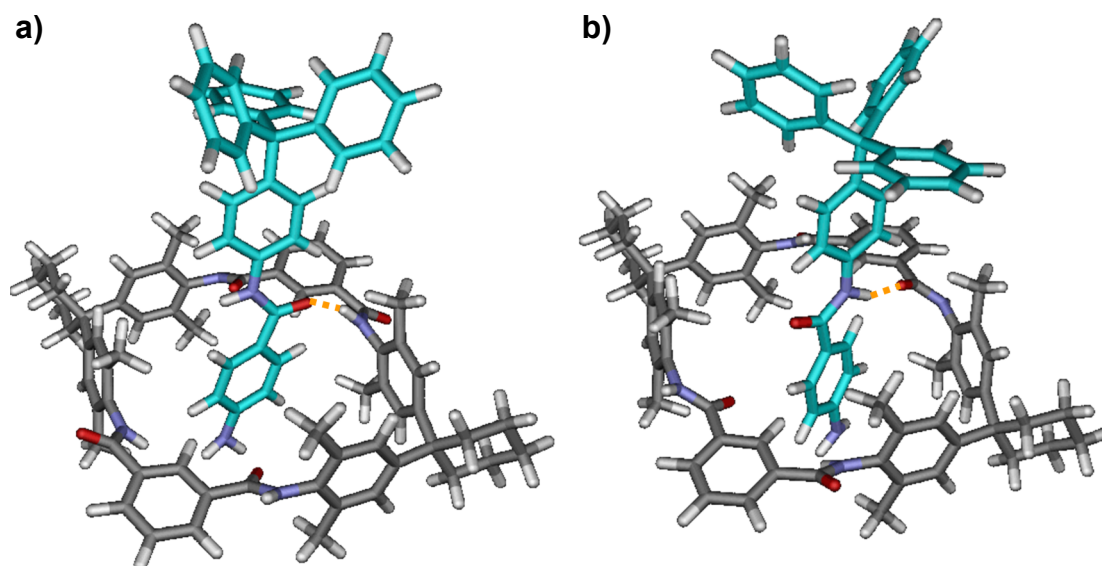


Abbildung 7.1: Vorstellung für die Adsorption von Stopper-Molekülen in der Kavitäten der Makrocyclen in der α -Struktur durch Wasserstoffbrücken (orange-farbig dargestellt). a) Die H-Brücke ist hier zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom des Stopper-Moleküls und einer NH-Gruppe des Makrocyclen gebildet. b) Hier ist die Wasserstoffbrücke zwischen der NH-Gruppe des Stopper-Moleküls und dem Carbonyl-Sauerstoffatom des Makrocyclen gebildet. Die relativen Positionen der Stopper-Moleküle sind nicht durch theoretische Rechnungen optimiert und zeigen die Anordnung nur schematisch. Die Stopper-Moleküle sind zur besseren Unterscheidung hellblau markiert.

Laut theoretischen Rechnungen an einem Stopper-ähnlichen Molekül [83] ist die Stopper-Anbindung durch seine Amid-Gruppe an drei Andockstellen (durch drei H-Brücken) in der TLM-Kavität gleichzeitig möglich. Die Geometrie des Prerotaxan-Komplexes in Ref. [25], bei welchem die beiden NH-Gruppen in das Innere der Kavität zeigen (s. Abb. 7.2 b), erlaubt die Bildung einer gegabelten Wasserstoffbrücke, die dort als die Ursache für den beobachteten Templat-Effekt bei der Rotaxansynthese in Lösung interpretiert worden ist. Unter einer zweifachen Wasserstoffbrücke versteht sich hier eine Anordnung aus zwei Wasserstoffbrücken zwischen einem Carbonyl-Sauerstoffatom aus dem Stopper-Molekül und zwei NH-Gruppen aus den Amid-Gruppen des TLM-Moleküls [83]. In dieser Hinsicht existiert ein weiterer wichtiger Unterschied zwischen den in Abbildung 7.1 gezeigten Adsorptionsgeometrien und der Einfädungsgeometrien in Ref. [25] und [83]. Dieser Unterschied besteht in der Orientierung der für die Ausbildung der H-Brücken relevanten Amid-Gruppen in der Kavität des TLM-Moleküls und ist schematisch in Abbildung 7.2 geschildert. Im Gegensatz zu dem Prerotaxan-Komplex in Lösung zeigen die entsprechenden NH-Gruppen in den Makrocyclen in der α -Struktur in unterschiedliche Richtungen relativ zur Kavität (s. Abb. 7.2 a). Das kann bei der Adsorption der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur möglicherweise zu einem nur sehr schwachen Templat-Effekt im Vergleich zum Fall in Lösung führen, da die Anbindung des

Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität in der α -Struktur durch nur eine Wasserstoffbrücke erfolgt. Sollte jedoch in der α -Struktur ein Umklappen einer der Amid-Gruppen der Makrocyclen möglich sein, so dass die TLM-Kavität zwei benachbarte nach innen ausgerichtete NH-Gruppen (s. Abb. 7.2 b) besitzt, sollte ein ausgeprägter Templat-Effekt bei der Adsorption der Stopper-Moleküle beobachtet werden. Die Fragestellung in diesem Kapitel ist somit wie folgt definiert:

- 1) Ist die Adsorption der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur mit einem schwachen oder mit einem gut ausgeprägten Templat-Effekt verbunden?
- 2) Wie kann man diesen Templat-Effekt erklären?

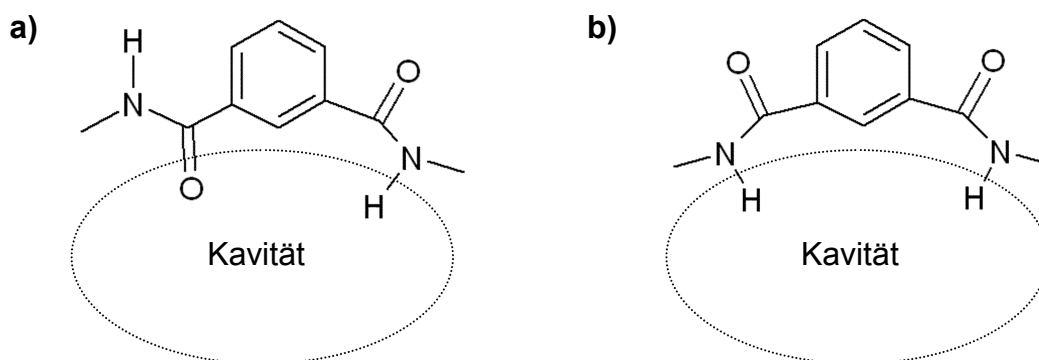


Abbildung 7.2: Unterschied zwischen den Orientierungen der NH-Gruppen in den Kavitäten der Makrocyclen der geordneten α -Struktur auf Au(111) (a) und im Prerotaxan-Komplex in Lösung (b) [25]. Die Makrocyclen-Kavitäten sind schematisch durch gepunktete Ellipsen angedeutet. Weitere Details sind im Text gegeben.

Die in diesem Kapitel gezeigten Adsorptions-Experimente mit Stopper-Molekülen auf der α -Struktur beweisen, dass nur ein sehr schwacher Templat-Effekt existiert. Dieser Templat-Effekt lässt sich durch das Zusammenspiel von höheren kinetischen Barrieren im Vergleich zum Fall in der Lösung [25] und einer sterischen Hinderung durch die Nähe der Au(111)-Oberfläche erklären. Diese Erklärung kann bei der Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen bei der Templatwirkung von Amid-funktionalisierten großen organischen Molekülen auf Oberflächen helfen. Des Weiteren können die Schlussfolgerungen als Grundlage für die Modellierung von anderen Host-Guest-Systemen auf Oberflächen dienen.

7.2 Experimentelle Details

Die Experimente an Stopper-Molekülen auf TLM/Au(111) sind Nachfolge-Experimente des Experimentes 7 (s. Abschn. 5.1). Ein Teil von diesen Experimenten wurde durch Aufdampfen von Stopper auf die Schichten aus dem entsprechenden direkten Vorgänger-Experiment durchgeführt (s. Tabelle 7.1) und

die restlichen Experimente (s. Tabelle 7.2) bestanden in einem Tempern der so erhaltenen Schichten bei Raumtemperatur oder höheren Temperaturen. Die Präparation der Schichten bei den Aufdampfexperimenten (mit Ausnahme des Experimentes IV) bestand in einem Tempern des Substrats bei einer vorgegebenen Temperatur (T_{Substrat}) und nachfolgendem Abkühlen zu tiefen Temperaturen. Es wurde beim Aufdampfen eine möglichst tiefe Temperatur des Substrats ($T_{\text{Aufdampfen}}$) angestrebt. Da aber bei dieser Versuchsanordnung die Probe während des Aufdampfens auf der Magnet-Schiebe-Durchführung befestigt war, die über keine Kühlung verfügt, ist die Temperatur der zuvor auf dem STM tief gekühlten Probe während des Transfers und des Bedampfens gestiegen. Nachdem die Probe bedampft wurde, wurde sie zurück in die STM-Kammer transferiert und die Temperatur ($T_{\text{Aufdampfen}}$) wurde gemessen. Anschließend wurde die Probe weiter abgekühlt und bei tiefen Temperaturen (T_{STM}) im STM untersucht. Somit ist die Aufdampf Temperatur bei diesen Experimenten im Wesentlichen von nicht gut reproduzierbaren experimentellen Vorgängen wie dem Proben-transfer stark beeinflusst. Beim Experiment IV wurden sowohl das Aufdampfen als auch die STM-Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt.

Aus dem Grund einer anschaulichen Versuchsdurchführung wurde die folgende Bezeichnung der Experimente in diesem Teil benutzt:

- eine römische Ziffer als erste Ziffer in der Bezeichnung, welche die laufende Nummer jedes Aufdampfexperimentes bezeichnet (s. Tabelle 7.1),
- eine römische Ziffer als zweite Ziffer in der Bezeichnung, die die nachfolgenden Experimente zum Tempern der Schicht in ihrer Reihenfolge der Durchführung nach dem entsprechenden Aufdampfexperiment (s. Tabelle 7.2) bezeichnet.

Die Verwendung der Schichten aus dem jeweiligen Vorgänger-Experiment in den Experimenten in diesem Teil der Arbeit stellt einen wesentlichen Unterschied in der Versuchsdurchführung im Vergleich zu den vorherigen Teilen dar. So ist hier z.B. die Gesamtmenge der Stopper-Moleküle auf der Oberfläche nach jedem Aufdampfen die Summe von den aufgedampften Mengen in den vorherigen Experimenten. Der Vorteil dieser Versuchsdurchführung ist, dass die Menge der TLM-Moleküle auf der Oberfläche global konstant bleibt und bei allen Messungen gleich ist. Lokal kann diese Menge wie auch bei den reinen TLM-Strukturen unterschiedlich sein. Die TLM-Bedeckung bei diesen Messungen entspricht der Bedeckung beim Experiment 7 (s. Tabelle 5.1).

Tabelle 7.1: Angaben zu der Bedampfung der TLM/Au(111)-Schichten mit Stopper-Molekülen. Bemerkungen: ¹⁾ Die Abkühlgeschwindigkeit bezieht sich auf dem Abkühlen von T_{Substrat} zu Temperaturen gleich oder tiefer als $T_{\text{Aufdampfen}}$. ²⁾ Direktes Nachfolge-Experiment vom Experiment 7 (s. Abschn. 5.1). ³⁾ Die Probe wurde beim Beginn des Temperns ca. 10 s bei einer Temperaturspitze von 443 K gehalten. Das Aufdampfen mit Stopper wurde mithilfe der Aufdampfquelle ADQ2 durchgeführt.

| Experiment | Tempern bei T_{Substrat} (K) | Dauer des Temperns vor der Bedampfung | Mittlere Abkühl-Geschw. ¹⁾ (K/min) | Stopper-Aufdampfen bei $T_{\text{Aufdampfen}}$ (K) | t (s) | Λ (%) | STM-Messungen bei T_{STM} (K) |
|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|--|-------|---------------|--|
| I ²⁾ | 400 ³⁾ | 5 min | 8.8 | ≤ 165 | 5-10 | 5-10 | < 100 |
| II | 300 | ~ 6 Stunden | 2.9 | ≤ 137 | 2-4 | 10-20 | 90-100 |
| III | 400 | 5 min | 1.0 | ≤ 109 | 4-6 | 20-30 | 70-92 |
| IV | 300 | ~ 2 Tage | - | 300 | 5-10 | 30-60 | 300 |

Die Menge der aufgedampften Stopper-Moleküle wurde im Folgenden näherungsweise durch die Belegung (%) mit Stopper-Molekülen angegeben. Die Belegung ist hier als der durch topographische Erhebungen der Stopper-Moleküle besetzte relative Anteil der Fläche in den STM-Bildern definiert. Dabei wurde die Fläche der topographischen Erhebung eines Stopper-Moleküls als die Fläche definiert, in welcher die Erhebung optisch im STM-Bild nachweisbar ist. Die so definierte Belegung ist nur ein Richtwert, da die Abbildung der Stopper-Moleküle von den Tunnelparametern abhängig ist.

Das Tempern bei 400 K hatte zum Ziel die β -Struktur zu präparieren, damit die Adsorption von Stopper-Molekülen auf dieser Struktur untersucht werden konnte. Das Tempern bei Raumtemperatur wurde zur Wiederherstellung der α -Struktur und zu ihrem Ausheilen verwendet. Diese Präparationsbedingungen beruhen auf dem TLM/Au(111)-Phasendiagramm (s. Abschn. 5.6) in Verbindung mit einer lokalen TLM-Bedeckung von 0.6-1.0 ML bei den Experimenten in diesem Teil der Arbeit. Auf denselben Überlegungen beruhen die weiteren Experimente zum Tempern der Stopper-TLM-Schichten (s. Tabelle 7.2).

Die Breite der Temperaturbereiche, in den die STM-Messungen durchgeführt wurden, ist experimentell durch Schwankungen im Durchsatz des Kühlmittels (flüssiges Helium) und durch nichtstationäre Wärmeleitungsvorgänge im STM bedingt. Da nicht bei jeder STM-Aufnahme die Temperatur notiert werden konnte, ist für die meisten STM-Aufnahmen im Folgenden eine Temperatur angegeben, die durch Interpolation ermittelt wurde.

Tabelle 7.2: Angaben zu dem Tempern der Stopper-TLM-Schichten auf Au(111). Erklärung der Angaben in der Tabelle: Vor den STM-Messungen wurde ein Tempern bei bestimmter Dauer und Temperatur des Substrats vorgenommen. Danach wurde die Probe mit einer mittleren Abkühlgeschwindigkeit wie angegeben abgekühlt und bei der abgegebenen Temperatur der Messungen im STM untersucht.

| Experiment | Tempern bei T_{Substrat} (K) | Dauer | Abkühlgeschw. (K/min) | Messungen bei T_{STM} (K) |
|------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------|------------------------------------|
| I.I | 400 | 7 min | 2.4 | 79-100 |
| I.II | 300 | ~ 4 Tage | - | 300 |
| I.III | 300 | ~ 1.5 Tage | 0.9 | 92-153 |
| I.IV | 300 | ~ 6 Stunden | 1.0 | 77-99 |
| II.I | 400 | 5 min | 3.0 | 77-105 |
| III.I | 300 | ~ 4 Tage | - | 112-114 |
| III.II | 400 | 10 min | 4.6 | 95-113 |
| III.III | 300 | ~ 2 Tage | - | 300 |

Charakteristisch für die STM-Messungen an den Stopper-Molekülen auf TLM/Au(111) war die Notwendigkeit von sehr kleinen Tunnelströmen. Das Ziehen von Stopper-Molekülen durch die Tunnelspitze war sehr oft zu beobachten. Diese Messungen wurden oft beim Scannen von Doppelspitze-Artefakten [57,58] begleitet.

Es wurde festgestellt, dass das Ziehen von Molekülen durch die Tunnelspitze reduziert werden kann, wenn die Bias-Spannung positiv (1.20-3.50 V) ist und der Tunnelstrom 1-2 pA nicht überschreitet. Sehr gute Auflösung und stabile Arbeit wurde in manchen STM-Bildern bei einem Tunnelwiderstand zwischen 1 und 3 T Ω beobachtet. Die Arbeit bei einem negativen Probenbias war in der Regel mit schlechterer Auflösung und erhöhtem Ziehen von Molekülen durch die Tunnelspitze verbunden. Das Tunneln bei einem Bias-Potential im Bereich von 2.50-3.50 V, das deutlich oberhalb der typischen Werte [101] liegt, war nur in Kombination mit einem sehr hohen Tunnelwiderstand über 2 T Ω zur Minimierung der Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und der auf der α -Struktur adsorbierten Stopper-Moleküle möglich. Ein ähnliches Vorgehen wurde in den Ref. [115] und [116] beschrieben. Trotz dieser Maßnahmen war das Scannen oft mit Tunnelkontrastwechsel und mit der Desorption von Verunreinigungen von der Tunnelspitze verbunden.

7.3 Ergebnisse

7.3.1 Kurzfassung

Die Schlussfolgerung, dass die Adsorption der Stopper-Moleküle durch eine sehr schwache Templatwirkung charakterisiert ist, wird durch die folgenden Beobachtungen unterstützt:

7.3.1.1 Beobachtungen bei tiefen Temperaturen des Substrats

- Bei tiefen Temperaturen liegt direkt nach dem Aufdampfen überwiegend eine Adsorptionsgeometrie vor, bei welcher die Stopper-Moleküle außerhalb der Kavitäten der Makrocyclen adsorbiert sind. Diese Adsorptionsgeometrie wird im Folgenden als **primäre Adsorptionsgeometrie** definiert.
- Durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze können Stopper-Moleküle von der primären Adsorptionsgeometrie in einer bei den Tunnelbedingungen stabilen Adsorptionsgeometrie in den Kavitäten der TLM-Moleküle überführt werden. Diese Adsorptionsgeometrie wird im Folgenden als **sekundäre Adsorptionsgeometrie** bezeichnet.
- Der Übergang von der primären in die sekundäre Adsorptionsgeometrie bei tiefen Temperaturen (90-100 K) ist kinetisch gehemmt und lässt sich durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze erleichtern. Aus den STM-Messungen bei tiefen Temperaturen kann jedoch nicht geschlossen werden, ob die primäre oder die sekundäre Adsorptionsgeometrie bei den experimentellen Bedingungen thermodynamisch stabil ist, weil sich das Adsorbatsystem wegen der nicht vernachlässigbaren Wechselwirkung mit der Tunnelspitze nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet.
- An Positionen in den Kavitäten der mittleren Makrocyclen in den Trimeren der β -Struktur wurden fast keine Stopper-Moleküle gefunden. Das liegt an einer ausgeprägten **sterischen Hinderung** durch die Au(111)-Oberfläche.

7.3.1.2 Beobachtungen bei Raumtemperatur

- Die STM-Messungen zeigten **keine** Stopper-Moleküle auf der α -Struktur.
- An den Inselrändern der α -Struktur, die parallel zum kurzen Vektor **a** der Einheitszelle der α -Struktur verlaufen, bildet sich eine gut definierte Dekoration aus Stopper-Molekülen. Die Inselränder bleiben intakt.

- Bei einer hohen Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen beobachtet man im thermodynamischen Gleichgewicht eine räumliche Separation der TLM-Moleküle in eine reine α -Phase und ungeordnete Clustern aus TLM- und Stopper-Molekülen.
- Die Inselränder, die parallel dem langen Vektor \mathbf{b} der Einheitszelle der α -Struktur verlaufen, werden bei Raumtemperatur direkt nach dem Bedampfen mit Stopper-Molekülen teilweise zerstört. Dabei werden kleine Gruppen aus TLM-Molekülen (*metastabile Strukturen*) von der Insel abgetrennt.

Diese Beobachtungen werden im Folgenden durch Beispiele geschildert und im Abschnitt 7.4 zusammen mit theoretischen Überlegungen zur Beantwortung der im Abschn. 7.1 gestellten Fragen verwendet.

7.3.2 Stopper-Moleküle auf der α - und β -Struktur bei tiefen Temperaturen

7.3.2.1 Primäre und sekundäre Adsorptionsgeometrie

Das Aufdampfen der Substanz „Stopper“ auf die α -Struktur bei diesem Experiment erfolgte bei einer Substrattemperatur von ~ 137 K (s. Tabelle 7.1, Experiment II). Anschließend wurde die Probe weiter abgekühlt und bei 90 - 100 K im STM untersucht. Die Analyse der Positionen der Stopper-Moleküle auf der α -Phase zeigt, dass es grundsätzlich *drei* relativ gut definierte Positionen der Tunnelmaxima relativ zur Einheitszelle gibt. Das Kriterium dafür, ob ein Tunnelmaximum zu einer gut definierten Adsorptionsstelle gehört, war eine möglichst bessere Reproduzierbarkeit der lateralen Position des Tunnelmaximums relativ zur Einheitszelle der α -Struktur sowie eine gleichartige Form und Größe der zugehörigen topographischen Erhebung. Es gibt auch Tunnelmaxima mit nicht gut definierten Positionen zur Einheitszelle. Zu einer statistischen Auswertung der Adsorptionsplätze wurden drei STM-Bilder¹ mit insgesamt 122 Stopper-Tunnelmaxima herangezogen. Von diesen Tunnelmaxima waren 113 an gut definierten Adsorptionsplätzen beobachtet. Ein STM-Bild, das zur Analyse der Adsorptionsplätze benutzt wurde, ist in Abbildung 7.3 gezeigt.

¹ Von diesen STM-Bildern sind zwei in Abbildung 7.3 und Abbildung 7.5 gezeigt.

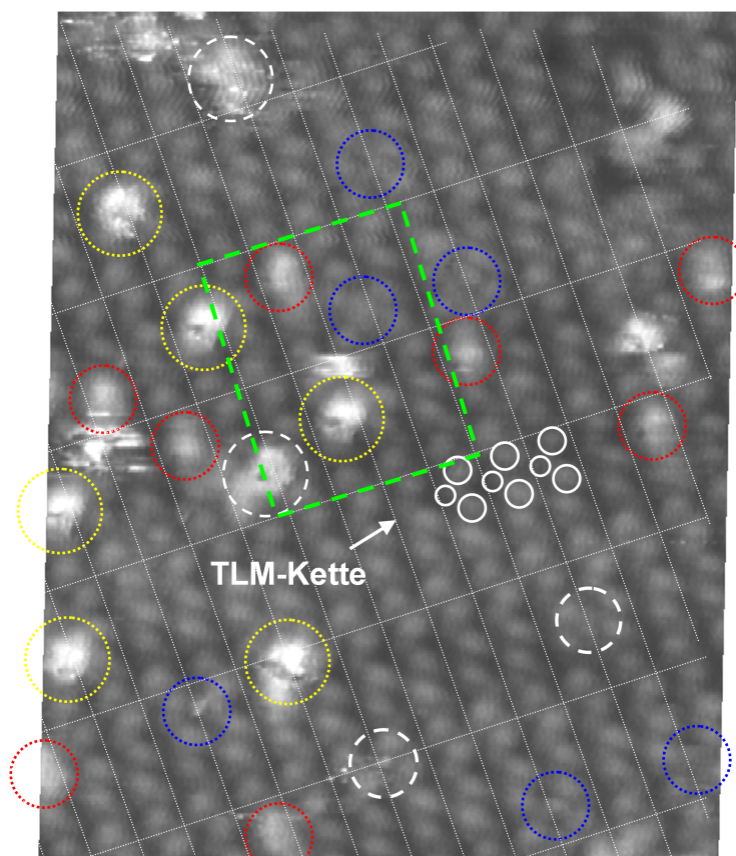


Abbildung 7.3: Drei verschiedene, gut definierte Adsorptionsplätze der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur wurden identifiziert (gelb, rot, blau). STM-Aufnahme bei ~ 98 K, Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.43$ V, $I = 1.3$ pA, 17.6 nm x 22.7 nm. Die Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen wurde zu 10 - 20% bestimmt. Die farbigen Kreise bezeichnen gut definierte Adsorptionsplätze. Die weißen gestrichelten Kreise stellen Ausnahmen von den beobachteten Tunnelmaxima-Typen dar. Die Tunnelmaxima von drei TLM-Molekülen in einer TLM-Kette sind exemplarisch gezeigt. Drei gut definierte Tunnelmaxima in dem grün markierten Bereich werden detailliert in Abbildung 7.4 betrachtet.

In dieser STM-Aufnahme sind ca. 83 % aller Stopper-Tunnelmaxima auf gut definierten Positionen. Diese Tunnelmaxima sind hier durch rote, blaue und gelbe gepunktete Kreise markiert. Im Folgenden sind die Positionen der rot markierten Tunnelmaxima als A-, der blauen als B- und der gelben als C-Positionen gekennzeichnet. Für eine korrekte Beschreibung der Adsorptionsplätze wird der Begriff der TLM-Kette benutzt. Unter einer TLM-Kette ist im Folgenden eine lineare Anordnung von miteinander durch H-Brücken verbundenen TLM-Molekülen zu verstehen, so wie sie im Modell der α -Struktur vorliegt (s. Abschn. 5.5.1). Den TLM-Ketten kann eine Orientierung zugewiesen werden, welche schematisch durch Pfeile definiert werden kann, wie das in Abbildung 7.4 durch die schwarzen Pfeile gezeigt ist. Dementsprechend gehören die zwei Makrocyclen in der Einheitszelle der α -Struktur zu TLM-Ketten mit entgegengesetzten Orientierungen.

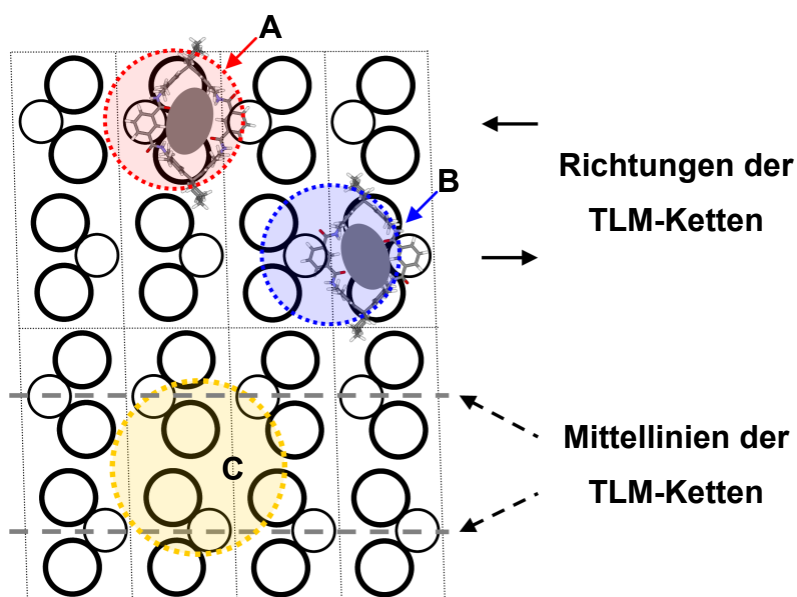


Abbildung 7.4: Anordnung der farblich markierten Stopper-Tunnelmaxima aus dem grün markierten Bereich in der Abbildung 7.3 relativ zur Einheitszelle der α -Struktur. Der blaue und der rote Kreis bezeichnen Stellen auf den TLM-Ketten, der gelbe Kreis bezeichnet Stellen zwischen benachbarten TLM-Ketten. Die grauen gefüllten Ellipsen bezeichnen schematisch die Positionen der TLM-Kavitäten. Die Mittellinien der TLM-Ketten sind durch graue gepunktete Linien gezeigt. Zur Verdeutlichung der A- und B-Positionen der Tunnelmaxima sind die Makrocyclen gezeigt, die am meisten von den topographischen Erhebungen der Stopper-Moleküle überdeckt sind.

In der primären Adsorptionsgeometrie sind die meisten Stopper-Moleküle durch Tunnelmaxima an C-Positionen charakterisiert, wie das weiter unten in diesem Abschnitt gezeigt wird. Die C-Positionen sind an den Stellen zwischen den TLM-Ketten. Die entsprechenden topographischen Erhebungen zeigen mit wenigen Ausnahmen nahezu die gleiche Größe und Form. Ihre maximale z-Höhe beträgt 0.1-0.2 nm relativ zu den Tunnelmaxima der α -Struktur und ist abhängig von den Tunnelparametern. So beträgt sie z.B. 0.22 ± 0.03 nm in Abbildung 7.3 und 0.14 ± 0.03 nm in Abbildung 7.6. Gleichzeitig unterscheiden¹ sich die topographischen Erhebungen an C-Positionen deutlich in ihrer Form, Größe und z-Höhe von den topographischen Erhebungen an A- und B-Positionen und sind zudem mit stärker ausgeprägten Störungen beim Scannen abgebildet. Daraus lässt sich schließen, dass das Stopper-Molekül an den gelb markierten Adsorptionsstellen geometrisch höher über die TLM-Schicht liegt, als an den rot- und blau markierten Adsorptionsstellen. Durch die höhere Lage sind solche Stopper-Moleküle einer stärkeren Wechselwirkung mit der Tunnelspitze ausgesetzt. Das wird durch die durch Störungen geprägte Form dieser Tunnelmaxima unterstützt.

¹ So wurde z.B. in Abbildung 7.3 die z-Höhe der Tunnelmaxima an A-Positionen relativ zu den Tunnelmaxima der α -Struktur zu 0.12 ± 0.01 nm bestimmt. Somit beträgt die z-Höhen-Differenz Δz der Tunnelmaxima an C- und an A-Positionen 0.10 ± 0.04 nm.

In der sekundären Adsorptionsgeometrie sind die meisten Stopper-Moleküle durch A- und B-Positionen charakterisiert. Im Unterschied zu den topographischen Erhebungen an C-Positionen zeigen die Erhebungen an A- und B-Positionen eine deutlich schwächere Wechselwirkung mit der Tunnelspitze. Sie sind an Stellen auf den TLM-Ketten zu finden, wie das in der Abbildung 7.4 gezeigt ist. Ihre kleinere¹ z-Höhe und ihr ruhigeres Verhalten beim Scannen im Vergleich zu den Erhebungen an C-Positionen lässt vermuten, dass sich die entsprechenden Stopper-Moleküle geometrisch tiefer in der α -Struktur befinden. Solche tiefere Position auf den TLM-Ketten ist sehr wahrscheinlich mit einer Adsorption des Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität zu identifizieren. Das wird durch die gute Übereinstimmung zwischen den A- und B-Positionen und der Lage der TLM-Kavität unterstützt, wie das in der Abbildung 7.4 gezeigt ist.

7.3.2.2 Diffusion durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze

Von der Häufigkeit der Beobachtung von Stopper-Molekülen an gut definierten Adsorptionsplätzen lassen sich Schlussfolgerungen über die Wechselwirkungen zwischen den Stopper-Molekülen und der α -Struktur ziehen. Ebenfalls kann man durch einen Vergleich der Häufigkeit der beobachteten Adsorptionsplätze bei verschiedenen Tunnelbedingungen auf eine mögliche Abhängigkeit der Diffusion der Stopper-Moleküle von den Tunnelbedingungen schließen.

Die Nähe der Tunnelspitze zu den adsorbierten Stopper-Molekülen kann eine stärkere Wechselwirkung zu Folge haben [117], die beim Scannen zur erhöhten Diffusion und zum Erreichen eines bei den Bedingungen im Tunnelbereich stabilen Adsorptionsplatzes führen kann. Zum Zweck des Vergleichs wurde der Anteil (in %) der Tunnelmaxima an A- und B-Positionen von der Anzahl aller Tunnelmaxima an definierten Adsorptionsplätzen (A-, B- und C-Positionen) betrachtet. Im Folgenden wird dieser Anteil als A&B-Anteil bezeichnet. Eine Liste der Messungen des A&B-Anteils ist in der Tabelle 7.3 gezeigt. Es lässt sich erkennen, dass der A&B-Anteil eine Abhängigkeit von der Belastung durch Scannen zeigt. Die Belastung der Adsorbatschicht durch Scannen ist höher bei einer größeren Dauer der Wirkung (gemessen als Zeit pro Fläche) und bei einem kleineren Tunnelwiderstand. Da der Abstand zwischen der Tunnelspitze und der Oberfläche im Modus des konstanten Tunnelstroms (s. Abschn. 2.1) bei einer Zunahme der lokalen Zustandsdichte steigt, hängt also dieser Abstand auch vom Biaspotential ab, da die lokale für den Tunnelprozess relevante Zustandsdichte vom Biaspotential abhängig ist (s. Abb. 2.2). Vermutlich spielt auch die Beschaffenheit der Tunnelspitze eine wichtige Rolle, weil das Tunneln der Elektronen von der Tunnelspitze zur Probe, wie das bei den hier gezeigten Messungen der Fall ist, auch stark von der lokalen Zustandsdichte der Tunnelspitze abhängig ist [118].

¹ In Abbildung 7.3 sind die topographischen Erhebungen an A-Positionen ca. 55% niedriger als diese an C-Positionen.

Z.B. beträgt in Abbildung 7.3 der A&B-Anteil $\sim 74\%$ (Messung Nr. 1 in der Tabelle 7.3). Das spricht für eine hohe vorangegangene Belastung der Adsorbatschicht durch Scannen. Die vorhergehenden STM-Aufnahmen wurden bei dem niedrigsten Tunnelwiderstand ($0.8 - 1.4 \text{ T}\Omega$) und Biaspotential ($1.34 - 1.74 \text{ V}$) sowie bei der höchsten Gesamtzeit pro Fläche (0.24 s/nm^2) von allen in diesem Abschnitt gezeigten Messungen gewonnen. Oft wurde dabei Platzwechsel der Stopper-Moleküle während des Scannens beobachtet.

Tabelle 7.3: A&B-Anteil und A/B-Verhältnis für die hier gezeigten STM-Bilder der mit Stopper-Molekülen bedampften α -Struktur. Bezeichnungen: N: Anzahl der vorhergehenden STM-Messungen an der Stelle der entsprechenden STM-Aufnahme; t: Gesamtzeit pro Fläche (s/nm^2) für die vorhergehenden STM-Aufnahmen. R_{Tunnel} : Tunnelwiderstand. A+B: A&B-Anteil (s. Text); A/B: Quotient von der Anzahl der topographischen Erhebungen an A-Positionen und der Anzahl der Erhebungen an B-Positionen (im Text: A/B-Verhältnis). Der Tunnelwiderstand-Bereich bezieht sich ebenfalls auf die vorhergehenden Scans. Bemerkungen: ¹⁾ Bei einem Teil der STM-Aufnahmen gab es Tunnelkontrastwechsel und starke Störungen beim Scannen. ²⁾ Siehe die Markierung durch eine grüne gestrichelte Linie im Bild.

| Nr. | Anzahl der markierten Tunnelmaxima | | | A+B (%) | A/B | R_{Tunnel} ($\text{T}\Omega$) | t (s/nm^2) | N | STM-Aufnahme |
|-----|------------------------------------|----|----|---------|-----|--|-----------------------|-----------------|--|
| | A | B | C | | | | | | |
| 1 | 8 | 6 | 5 | 74 | 1.3 | 0.8-1.4 | 0.24 | 4 | Abbildung 7.3 |
| 2 | 8 | 14 | 19 | 54 | 0.6 | 2.1-2.9 | 0.17 | 3 ¹⁾ | Abbildung 7.6 |
| 3 | 14 | 4 | 35 | 34 | 3.5 | 1.5-4.4 | 0.06 | 7 | Abbildung 7.5, gesamtes Bild |
| 3a | 4 | 1 | 20 | 20 | 4.0 | - | - | 0 | Abbildung 7.5, ca. 60 % des Bildes ²⁾ |
| 3b | 10 | 3 | 15 | 46 | 3.3 | 1.5-4.4 | 0.10 | 7 ¹⁾ | Abbildung 7.5, ca. 40 % des Bildes ²⁾ |

Mit $\sim 34\%$ ist der A&B-Anteil in Abbildung 7.5 (Messung Nr. 3 in der Tabelle 7.3) deutlich niedriger. Dementsprechend ist hier die niedrigste Belastung der Adsorbatschicht durch Scannen zu erwarten. Und tatsächlich sprechen die Tunnelparameter und die Gesamtzeit pro Fläche dafür. Dieses STM-Bild wurde bei einem hohen Tunnelwiderstand von $2.7 \text{ T}\Omega$ und einem hohen positiven Biaspotential von 3.13 V aufgenommen. In der Vorgeschichte dieser STM-Aufnahme gibt es sieben vorhergehende STM-Aufnahmen, die in Abbildung 7.5 im Bereich unten rechts¹ (ca. 40% der Bildfläche, Nr. 3b in der Tabelle 7.3) gemacht wurden. Sie wurden bei einem relativ hohen Tunnelwiderstand von $1.5 - 4.4 \text{ T}\Omega$ und bei einem positiven Biaspotential von 3.13 V aufgenommen. Die Gesamtzeit pro Fläche bei diesen STM-Aufnahmen wurde zu 0.10 s/nm^2 bestimmt. Der A&B-Anteil in diesem Bereich beträgt $\sim 46\%$. Bei manchen von

¹ Dieser Bereich ist durch eine grüne gestrichelte Linie vom Rest des Bildes abgegrenzt.

diesen vorhergehenden STM-Aufnahmen gab es jedoch einen ausgeprägten Tunnelkontrastwechsel, durch welchen die Beobachtung von Stopper-Molekülen, die ihren Platz wechseln, erschwert wurde. Im restlichen Bereich des Bildes (ca. 60% der Bildfläche, Nr. 3a in der Tabelle 7.3), in dem es keine vorhergehenden STM-Aufnahmen gab, beträgt der A&B-Anteil hingegen nur ~ 20%.

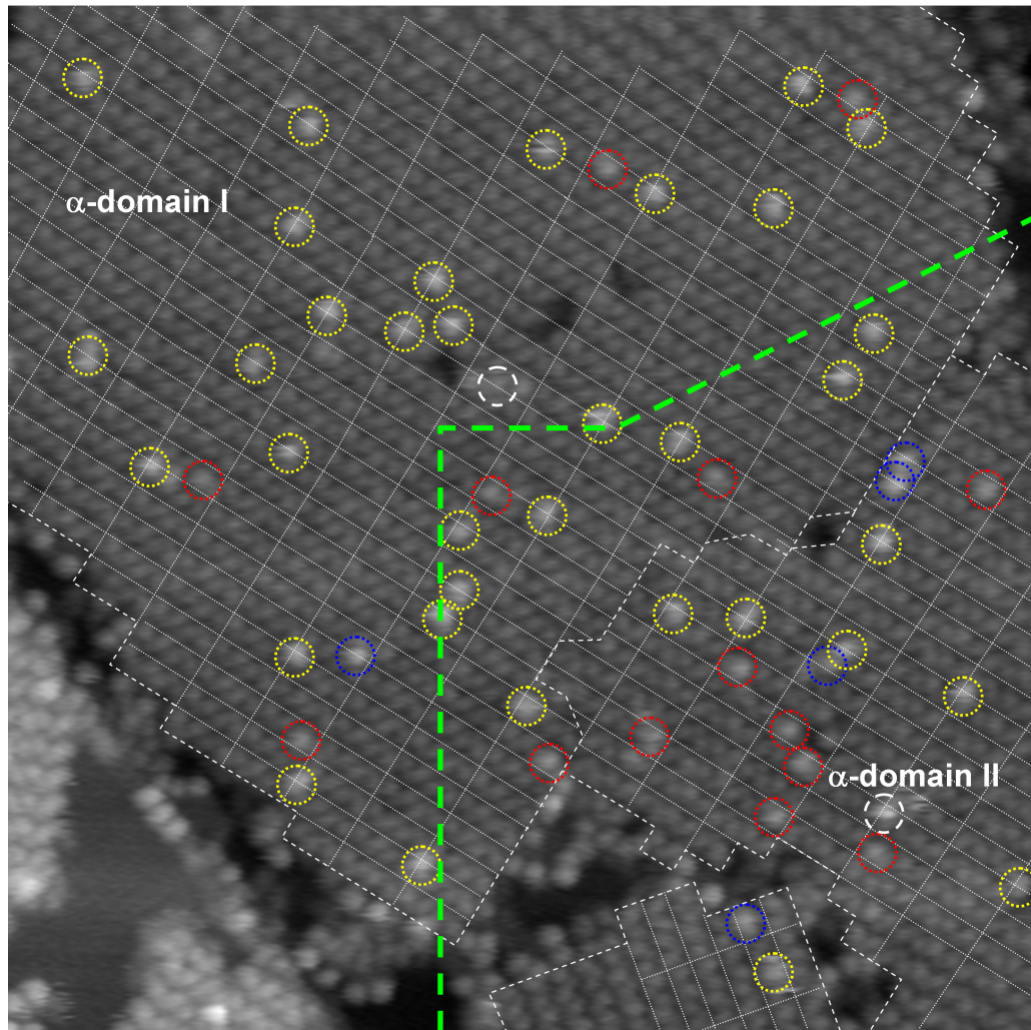


Abbildung 7.5: Stopper-Moleküle auf der α -Monolage, STM-Messung bei 90-100 K. Die Grenzen der α -Domänen sind durch weiße gestrichelte Linien gekennzeichnet. Die Markierung durch farbige Kreise entspricht der in Abbildung 7.3. Bild-Parameter: 51.3 nm x 51.3 nm, $U_{\text{Probe}} = 3.13$ V, $I = 1.2$ pA. Das STM-Bild wurde nicht entzerrt, da die Verzerrung im oberen Teil des Bildes durch Piezokriechen (nicht linearer Effekt) verursacht ist. Die beiden Bereiche mit unterschiedlicher Belastung durch Scannen sind durch eine grüne gestrichelte Linie getrennt. Weitere Details sind im Text gegeben.

Zu der Messung Nr. 2 in der Tabelle 7.3, die in Abbildung 7.6 gezeigt ist, gab es drei vorhergehenden STM-Aufnahmen bei einem hohem Tunnelwiderstand von 2.1-2.9 T Ω und einem hohen Biaspotential von 2.50 - 3.44 V. Die Gesamtzeit pro Fläche wurde zu 0.17 s/nm² bestimmt. Der A&B-Anteil beträgt

~ 54%. Zwei von den vorhergehenden STM-Aufnahmen wurden durch starke Störungen und durch Tunnelkontrastwechsel begleitet. Von den STM-Aufnahmen lässt sich jedoch nicht schließen, wie sich die Zustandsdichte der Tunnelspitze geändert hat. Man kann vermuten, dass eine etwas höhere Belastung der Adsorbatschicht dadurch zustande gekommen ist, dass die lokale Zustandsdichte der Tunnelspitze in bestimmten Bereichen der vorhergehenden STM-Aufnahmen kleiner gewesen ist. Dadurch ist die Tunnelspitze in diesen Bereichen der STM-Aufnahmen näher an die Moleküle gekommen. Aus den hohen Biaspotential und Tunnelwiderstand in den vorhergehenden STM-Aufnahmen bei der Messung Nr. 2 und angesichts des sehr niedrigen A&B-Anteils bei der ähnlich durchgeführten Messung Nr. 3a, bei der keine aus der Beschaffenheit der Tunnelspitze resultierenden Störungen beobachtet wurden, lässt sich schließen, dass der erhöhte A&B-Anteil in Abbildung 7.6 durch die Beschaffenheit der Tunnelspitze zustande kommt.

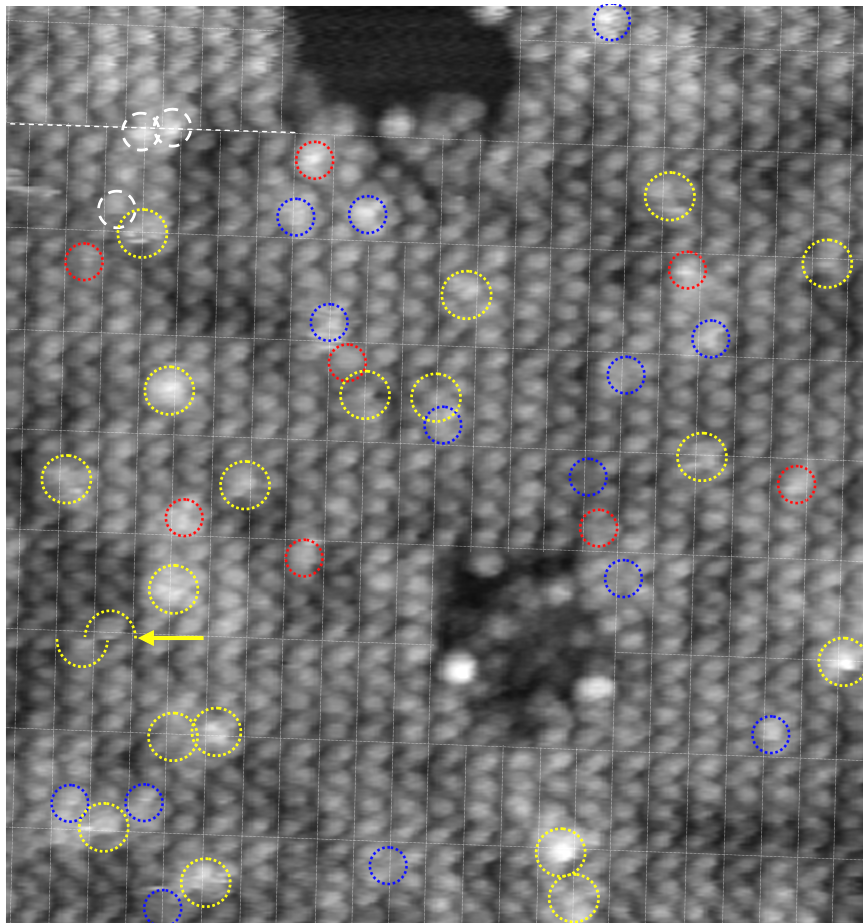


Abbildung 7.6: Schwacher Tunnelkontrast der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei einem relativ niedrigen Biaspotential von +1.26 V, STM-Messungen bei ~ 97 K. Die Markierung durch farbige Kreise entspricht der Markierung in Abbildung 7.3. Eine sprunghafte Änderung der Position eines Stopper-Moleküls während des Scans ist durch einen gelben Pfeil in der Richtung des schnellen Scans angedeutet. Bild-Parameter: 30.7 nm x 32.6 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.26$ V, $I = 0.7$ pA.

Somit lässt sich zusammenfassen, dass die Wechselwirkung der Stopper-Moleküle mit der Tunnelspitze bei den hier durchgeführten Messungen nicht vernachlässigbar ist. Sie zeigt eine Abhängigkeit von der Dauer der Wechselwirkung (Zeit pro Fläche), von den Tunnelparametern (Tunnelwiderstand und Biaspotential) und von der Beschaffenheit der Tunnelspitze.

7.3.2.3 Sterische Hinderung durch die Au(111)-Oberfläche

Die Bildung eines Prerotaxan-Komplexes erfolgt durch die Durchfädung einer Halbachse, welche z.B. das Stopper-Molekül sein kann, in die Kavität eines Makrocyclus (z.B. des TLM-Moleküls). Bei der Durchfädung in die Kavität des TLM-Moleküls wird in der Literatur von einer linearen Konformation des Stopper-Moleküls ausgegangen [83]. Für die Durchfädung kommt in der vorliegenden Arbeit auch die gebogene Konformation des Stopper-Moleküls in Betracht (s. Abschn. 7.3.2.5). Die Ursache dafür ist, dass die lineare Konformation unter bestimmten Bedingungen, die im Folgenden betrachtet werden, für die Durchfädung des Stopper-Moleküls in die Kavität eines auf der Au(111)-Oberfläche flachliegenden TLM-Moleküls ungünstig sein kann. Es wird hier vermutet, dass die Au(111)-Oberfläche dabei die Durchfädung sterisch hindern kann. In diesem Abschnitt werden zuerst die experimentellen Befunde betrachtet, die für eine mögliche sterische Hinderung durch die Au(111)-Oberfläche sprechen, danach werden die Überlegungen und die Schlussfolgerungen bezüglich der sterischen Hinderung dargelegt.

Stopper-Moleküle, die auf der β -Struktur bei tiefen Temperaturen adsorbiert waren, wurden im STM erfolgreich abgebildet. Die zu diesem Zweck verwendete β -Struktur wurde durch Tempern der reinen TLM-Schicht erzeugt (s. Tabelle 7.1, Experiment I). Das Aufdampfen der Stopper-Moleküle erfolgte bei einer Probertemperatur von ca. 165 K. Danach wurde die Probe bis ~ 100 K abgekühlt und im STM untersucht. Ein STM-Bild ist in Abbildung 7.7 (a) gezeigt. In diesem STM-Bild ist die β -Struktur erkennbar. Es wurden gut definierte Positionen der Stopper-Tunnelmaxima auf den TLM-Kavitäten der End-Makrocyclen in den β -Trimeren festgestellt. Die entsprechenden topographischen Erhebungen zeigen eine fast identische (im Rahmen der experimentellen Auflösung) Geometrie wie die topographischen Erhebungen an A-Positionen auf der α -Struktur (s. Abb. 7.3, 7.4). Deswegen wurden diese Positionen der Stopper-Tunnelmaxima im Folgenden auch als A-Positionen bezeichnet. Folglich handelt es sich bei diesen topographischen Erhebungen vermutlich um Stopper-Moleküle, die in der Kavität der Makrocyclen adsorbieren. Diese Erhebungen sind ca. 54 % von allen (13) in diesem STM-Bild stabil abgebildeten Erhebungen der Stopper-Moleküle. Die topographischen Erhebungen an nicht gut definierten Positionen sind durch weiße gestrichelte Kreise markiert.

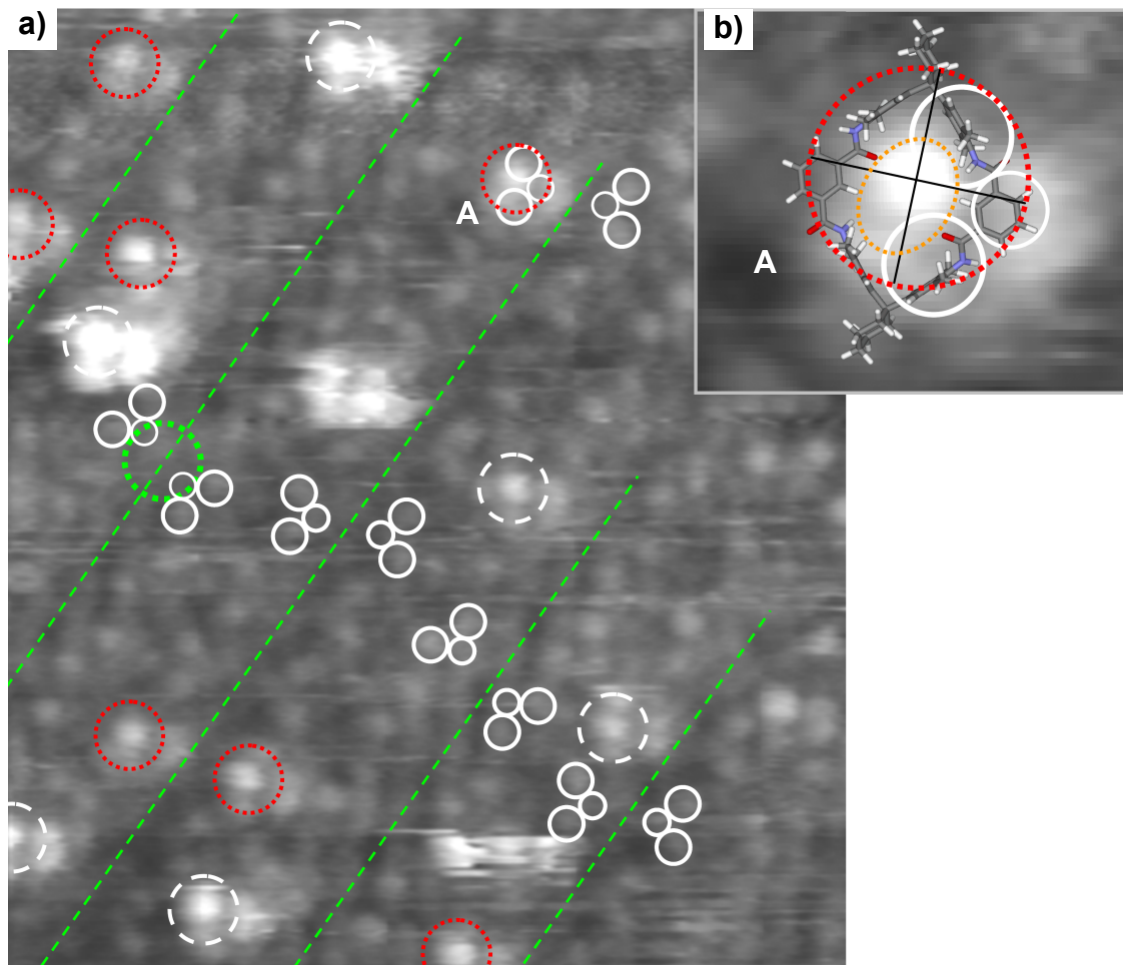


Abbildung 7.7: a) Ein STM-Bild der β -Struktur mit adsorbierten Stopper-Molekülen, Messung bei ~ 100 K, Parameter des Bildes: $U_{\text{Probe}} = 1.21$ V, $I = 1.4$ pA, 21.2 nm \times 24.3 nm. Gut definierte (rot markierten) Positionen der Stopper-Tunnelmaxima wurden festgestellt. Wegen der Ähnlichkeit mit der α -Struktur wurden die Positionen dieser Tunnelmaxima als A-Positionen bezeichnet. Tunnelmaxima an nicht gut definierten Positionen sind durch weiße gestrichelte Kreise markiert. Ein Tunnelmaximum auf dem mittleren Molekül im β -Trimer ist durch einen grünen gepunkteten Kreis markiert. Die Gitternetzlinien der β -Struktur sind zur Verdeutlichung der Substratgeometrie eingezeichnet. Die grünen gestrichelten Linien markieren schematisch die Mitten der β -Trimere, in denen sich flachliegende TLM-Moleküle befinden (s. Abb. 5.20, Seite 85). Die Tunnelmaxima der End-Makrocyclen von zwei unterschiedlich orientierten β -Trimeren sind entsprechend der Markierung in Abbildung 5.7 exemplarisch gezeigt. b) Vergrößerte Ansicht der topographischen Erhebung an der A-Position. Die aufgrund der Geometrie der β -Struktur vermuteten Stellen der Tunnelmaxima des darunter liegenden TLM-Moleküls sind durch weiße Kreise angedeutet. Die TLM-Kavität ist schematisch durch eine orangefarbene gepunktete Ellipse dargestellt.

Das STM-Bild in Abbildung 7.7 (a) wurde aufgenommen, nachdem an dieser Stelle mehrmals bei für die Stopper-TLM-Schichten verhältnismäßig „harten“ Tunnelbedingungen (Tunnelwiderstand $0.6 - 1.4$ T Ω , Biasspannung $1.0 - 1.4$ V) gescannt wurde. Dabei wurden schwächer adsorbierte Moleküle durch unbeabsichtigtes Ziehen mit der Tunnelspitze entfernt oder verschoben. Vermutlich wurden dadurch die meisten Moleküle an andere als die ursprünglichen

Adsorptionsplätze verschoben, wie das bei der α -Struktur bei ähnlichen Tunnelbedingungen beobachtet wurde (s. Abb. 7.3, Seite 145). Folglich wird hier nicht die primäre¹ sondern die sekundäre¹ Adsorptionsgeometrie beobachtet.

Jede von den höchsten topographischen Erhebungen ist von Satelliten-Erhebungen begleitet. Diese zeigen eine fast identische räumliche Verteilung um die höchsten topographischen Erhebungen. Diese räumliche Verteilung hängt nicht von dem Adsorptionsplatz innerhalb der β -Einheitszelle ab. Diese Beobachtung wird mit einem STM-Messartefakt (Doppelspitze [57,58]) erklärt. Aus diesem Grund wird im Folgenden nur die höchste topographische Erhebung einem Stopper-Molekül zugeschrieben und die Satelliten-Erhebungen werden ignoriert. Ein charakteristisches Maß der höchsten Erhebung ist ihre Breite, die auf 0.7 - 0.8 nm geschätzt² wurde.

Unter den Tunnelmaxima in Abbildung 7.7 (a) lässt sich nur ein Tunnelmaximum an der Stelle der Kavität des mittleren TLM-Moleküls in einem β -Trimer erkennen. Dieses Tunnelmaximum ist im Bild grün markiert. Durch Beobachtung an ähnlichen Positionen in der STM-Aufnahme kann geschlossen werden, dass das hier beobachtete Tunnelmaximum kein STM-Messartefakt darstellt. Es handelt sich hier vermutlich um eine Ausnahme, denn man kann keine weiteren Tunnelmaxima von diesem Typ an ähnlichen Stellen in der Einheitszelle der β -Struktur beobachten. Die fast vollständige Abwesenheit von Stopper-Molekülen an Adsorptionsplätzen auf dem mittleren TLM-Molekül im Trimer (also in der Kavität eines flachliegenden TLM-Moleküls) steht im Kontrast zu der überwiegenden Anzahl der Stopper-Moleküle an gut definierten Adsorptionsstellen an A-Positionen. Das kann durch eine **sterische Hinderung** durch die Au(111)-Oberfläche für die Adsorption (bzw. Durchfädelung) des Stopper-Moleküls in der Kavität des flachliegenden mittleren TLM-Moleküls im Trimer erklärt werden. Dieser Effekt ist in Abbildung 7.8 gezeigt.

In der linearen Konformation des Stopper-Moleküls befindet sich die Amid-Gruppe fast in seiner Mitte (s. Abb. 7.8). Der Abstand³ von dieser Gruppe bis zur Au(111)-Oberfläche wird hier unter Berücksichtigung des van-der-Waals-Radius (0.12 nm) [119] des H-Atoms aus der Amino-Gruppe zu 0.81 nm berechnet. Das ist deutlich mehr als der Abstand der möglichen Stellen der H-Brücken in der Kavität des flachliegenden TLM-Moleküls bis zur Au(111)-Grenzfläche (orange gepunktete Kreise). Folglich kann das Stopper-Molekül in der linearen Konformation nicht durch seine Amid-Gruppe in der TLM-Kavität eines flachliegenden TLM-Moleküls adsorbieren. Es besteht jedoch die Mög-

¹ Die primäre Adsorptionsgeometrie ist die Adsorptionsgeometrie direkt nach dem Bedampfen der Probe mit Stopper-Molekülen. Die sekundäre Adsorptionsgeometrie wird nach Diffusion der Stopper-Moleküle auf der Oberfläche erreicht.

² Die genaue Bestimmung der Breite (bei mittlerer Höhe) ist erschwert durch die inhomogene Verteilung der Satelliten-Erhebungen in der Umgebung der topographischen Erhebung des Stopper-Moleküls.

³ Dieser Abstand stellt die Entfernung vom Mittelpunkt der Amid-Gruppe bis zum Kontakt mit der Au(111)-Oberfläche dar.

lichkeit der Bildung einer H-Brücke zwischen der Amino-Gruppe des Stopper-Moleküls und dem Carbonyl-Sauerstoffatom in der Kavität des flachliegenden Makrocyclus. Inwiefern diese Möglichkeit wirklich realisierbar ist, lässt sich durch die sehr vereinfachten Betrachtungen in Abbildung 7.8 nicht feststellen. Die fast vollständige Abwesenheit von Stopper-Molekülen an einer Position auf der TLM-Kavität des flach liegenden Makrocyclus deutet darauf hin, dass entweder keine oder nur eine sehr schwache H-Brücke an dieser Stelle existieren kann.

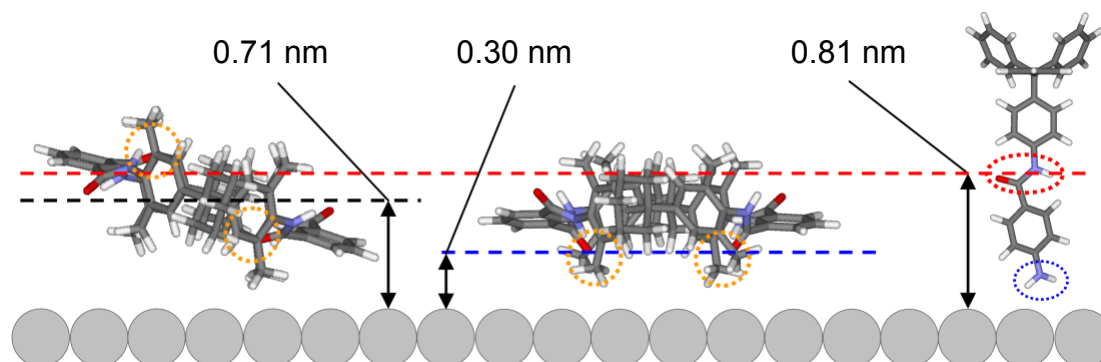


Abbildung 7.8: Mögliche sterische Hinderung durch die Substratoberfläche. Die z-Position der Amid-Gruppe des Stopper-Moleküls ist durch eine rote gestrichelte Linie gezeigt. Die z-Position des geometrischen Mittelpunktes des gekippten Makrocyclus ist durch eine schwarze gestrichelte Linie angedeutet. Die z-Position der möglichen H-Brücken in der Kavität des flach liegenden TLM-Moleküls ist durch eine blaue gestrichelte Linie gezeigt. Die Amid-Gruppe des Stopper-Moleküls ist durch eine rote gepunktete Ellipse markiert. Die Amino-Gruppe des Stopper-Moleküls ist durch eine (kleinere) blaue gepunktete Ellipse markiert. Die räumlichen Bereiche in der Kavitäten der TLM-Moleküle, in welchen H-Brücken mit dem Stopper-Molekül möglich sind, sind durch orangefarbige gepunktete Kreise schematisch gezeigt. Die Au(111)-Oberfläche ist nur schematisch dargestellt. Die z-Positionen der Moleküle relativ zur Grenzfläche ergeben sich bei Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien der Wasserstoffatome.

Bei den gekippten TLM-Molekülen in der geordneten α -Struktur und in den β -Trimeren kann die Amid-Gruppe des Stopper-Moleküls ebenfalls praktisch nicht in die Mitte der TLM-Kavität kommen. Der Abstand von der Mitte der TLM-Kavität bis zur Au(111)-Grenzfläche beträgt ~ 0.71 nm. Das ist weniger als der erforderliche Mindestabstand von 0.81 nm für eine optimale Anbindung durch drei H-Brücken wie in Ref. [83]. Eine Wasserstoffbrücke ist jedoch sicherlich möglich, weil die Hälfte der Amid-Gruppen eines solchen TLM-Moleküls auf fast der gleichen z-Höhe (angedeutet durch eine rote gestrichelte Linie) wie die Amid-Gruppe des Stopper-Moleküls ist. Diese Möglichkeit ist auch in Abbildung 7.1 (Seite 138) schematisch gezeigt, wo die Bindung in der TLM-Kavität durch eine Wasserstoffbrücke illustriert ist. Die dort gezeigten Stopper-TLM-Komplexe sind in der geordneten α -Struktur prinzipiell möglich, denn sie zeigen keine sterische Hinderung für die Adsorption des Stopper-Moleküls in der Kavität in der Anwesenheit der Au(111)-Oberfläche.

Aus den Messungen an den Stopper-Molekülen auf der β -Struktur lässt sich somit schließen, dass es häufiger beobachtete Adsorptionsplätze gibt, die an den Endmolekülen der β -Trimeren sind. Ein Vergleich mit den Adsorptionsstellen auf der α -Struktur zeigt eine näherungsweise identische Geometrie der topographischen Erhebungen an gut definierten Positionen und der Erhebungen an A-Positionen auf der α -Struktur. Gleichzeitig wurden fast keine Stopper-Moleküle auf den mittleren TLM-Molekülen in den β -Trimeren beobachtet. Das wird durch eine sterische Hinderung durch die Au(111)-Oberfläche erklärt.

7.3.2.4 Interpretation der Befunde zu den Adsorptionsstellen

Durch den Vergleich der STM-Bilder bei verschiedenen Tunnelbedingungen wird ersichtlich, dass die Diffusion der Stopper-Moleküle auf der Oberfläche durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze signifikant beeinflusst wird. Folglich muss dieser Einfluss bei der Interpretation der Beobachtungen der gut definierten Adsorptionsstellen berücksichtigt werden.

Eine erste Interpretation ist, dass es thermodynamisch stabile Adsorptionsstellen (A, B) für die Stopper-Moleküle in der TLM-Kavität bei tiefen Temperaturen (90-100 K) des Substrats gibt, die jedoch nicht durch thermisch aktivierte Diffusion der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur alleine erreicht werden, sondern erst durch die Wechselwirkungen mit der Tunnelspitze. Eine präferentielle Adsorption auf den TLM-Ketten (A- und B-Positionen) wurde also nach der Wechselwirkung der Stopper-Moleküle mit der Tunnelspitze bewirkt. Ohne solche Wechselwirkung mit der Tunnelspitze bleiben die Stopper-Moleküle an den Adsorptionsplätzen in ihrer primären Adsorptionsgeometrie. Der A&B-Anteil von $\sim 20\%$ in dem Bereich im STM-Bild in Abbildung 7.5, in welchem die Auswirkung durch Scannen gering war, ist vermutlich nahezu gleich dem A&B-Anteil in der primären Adsorptionsgeometrie. In dieser ersten Interpretation ist die primäre Adsorptionsgeometrie (charakterisiert durch die C-Positionen) also nicht thermodynamisch stabil, sondern nur kinetisch durch Diffusionsbarrieren stabilisiert.

Eine zweite Interpretation berücksichtigt eine unterschiedlich starke Wechselwirkung der Stopper-Moleküle mit der Tunnelspitze abhängig von ihrer Position, die *zwischen* den TLM-Ketten und *auf* den TLM-Ketten sein kann. Die Stopper-Moleküle auf den TLM-Ketten haben die Möglichkeit in den Kavitäten zu adsorbieren. In dieser Position sind sie näher an der Au(111)-Oberfläche und etwas entfernter von der Tunnelspitze (bei identischen Tunnelbedingungen) im Vergleich zu den Stopper-Molekülen zwischen den TLM-Ketten. Die letzteren sind also einer stärkeren Wechselwirkung mit der Tunnelspitze ausgesetzt. Wenn die Adsorption in der TLM-Kavität energetisch gleich mit der Adsorption zwischen den TLM-Ketten wäre, würden die durch Scannen verursachte Unterschiede in der Besetzung der Adsorptionsstellen zwischen und auf den TLM-Ketten den Unterschied in der Wechselwirkung mit der Tunnelspitze in den bei-

den Adsorptionsgeometrien widerspiegeln. Durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze ist das Adsorbatsystem daher nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Außerdem verhindert die niedrige Temperatur bei diesen Messungen zusätzlich die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes durch Diffusionsbarrieren. Beide Interpretationen können an dieser Stelle noch nicht durch theoretische Rechnungen unterstützt werden; deswegen wird keine Interpretation bevorzugt. Damit bleibt die Frage nach der thermodynamischen Stabilität der gut definierten Adsorptionsstellen der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei tiefen Temperaturen offen.

Die Beobachtung der zwei unterschiedlichen Tunnelmaxima an A- und B-Positionen auf den TLM-Ketten bedeutet, dass die Stopper-Moleküle auf zwei unterschiedlichen Weisen in der TLM-Kavität adsorbieren. Das A/B-Verhältnis, das in der Tabelle 7.3 gegeben ist, könnte bei einer ausreichenden Menge an Beobachtungen (STM-Aufnahmen an verschiedenen Stellen auf dem Substrat) Aufschluss darüber geben, ob eine von den beiden Adsorptionsgeometrien der Stopper-Moleküle in der TLM-Kavität bevorzugt ist. Bei diesem Experiment liegen jedoch nur wenige STM-Aufnahmen mit ausreichend guter Auflösung von unterschiedlichen Stellen des Substrats vor, was durch experimentelle Schwierigkeiten bedingt ist. Außerdem unterscheiden sich die einzelnen Messungen in ihren Parametern deutlich voneinander, so dass ein direkter Vergleich auf der Basis des A/B-Verhältnisses nicht möglich ist. Daher lässt sich hier noch keine Aussage darüber treffen, welche von den beiden Adsorptionsgeometrien in der TLM-Kavität bevorzugt ist.

7.3.2.5 Modelle der Adsorptionsstellen in der TLM-Kavität

Zusätzliche Information über die beiden Adsorptionsstellen in der TLM-Kavität lässt sich durch eine genauere Analyse der lateralen A- und B-Positionen relativ zur TLM-Kavität gewinnen, wie das ist in Abbildung 7.9 gezeigt ist. Die Unterschiede zwischen den A- und B-Positionen bestehen sowohl in der Größe der lateralen Verschiebung der entsprechenden Tunnelmaxima relativ zur Mitte der TLM-Kavität als auch in der Richtung der Verschiebung. Für die Tunnelmaxima an A-Positionen ist die Verschiebung 0.2-0.3 nm in der Richtung der TLM-Kette¹, für die Tunnelmaxima an B-Positionen ist die Verschiebung 0.4 - 0.5 nm in der entgegengesetzten Richtung. Außer lateralen Positionsunterschieden zeigen die Tunnelmaxima an A- und B-Positionen Unterschiede in ihrer z-Höhe, z.B. sind die Tunnelmaxima an A-Positionen in Abbildung 7.3 um ca. 0.11 ± 0.03 nm höher als die Tunnelmaxima an B-Positionen. Die STM-Messungen zeigen, dass die z-Höhen-Differenz der Tunnelmaxima an

¹ Die TLM-Kette wurde in Abbildung 7.4 definiert.

A- und B-Positionen von den Tunnelparametern abhängig ist. So beträgt sie z.B. 0.09 ± 0.03 nm bei dem höheren Tunnelwiderstand und dem deutlich höheren Biaspotential in Abbildung 7.5, wobei hier umgekehrt die Tunnelmaxima an B-Positionen die höheren Tunnelmaxima sind. Das kann eine unterschiedlich hohe lokale Zustandsdichte der Stopper-Moleküle in den zwei Adsorptionsgeometrien oder auch Unterschiede der Zustandsdichte der Makrocyclen in der α -Struktur bei den verschiedenen Tunnelbedingungen in beiden STM-Bildern bedeuten. Im letzten Fall bedeutet das, dass auch eine partielle geometrische Überlappung zwischen den Stopper-Molekülen und den Makrocyclen im Bereich unter der Tunnelspitze möglich ist.

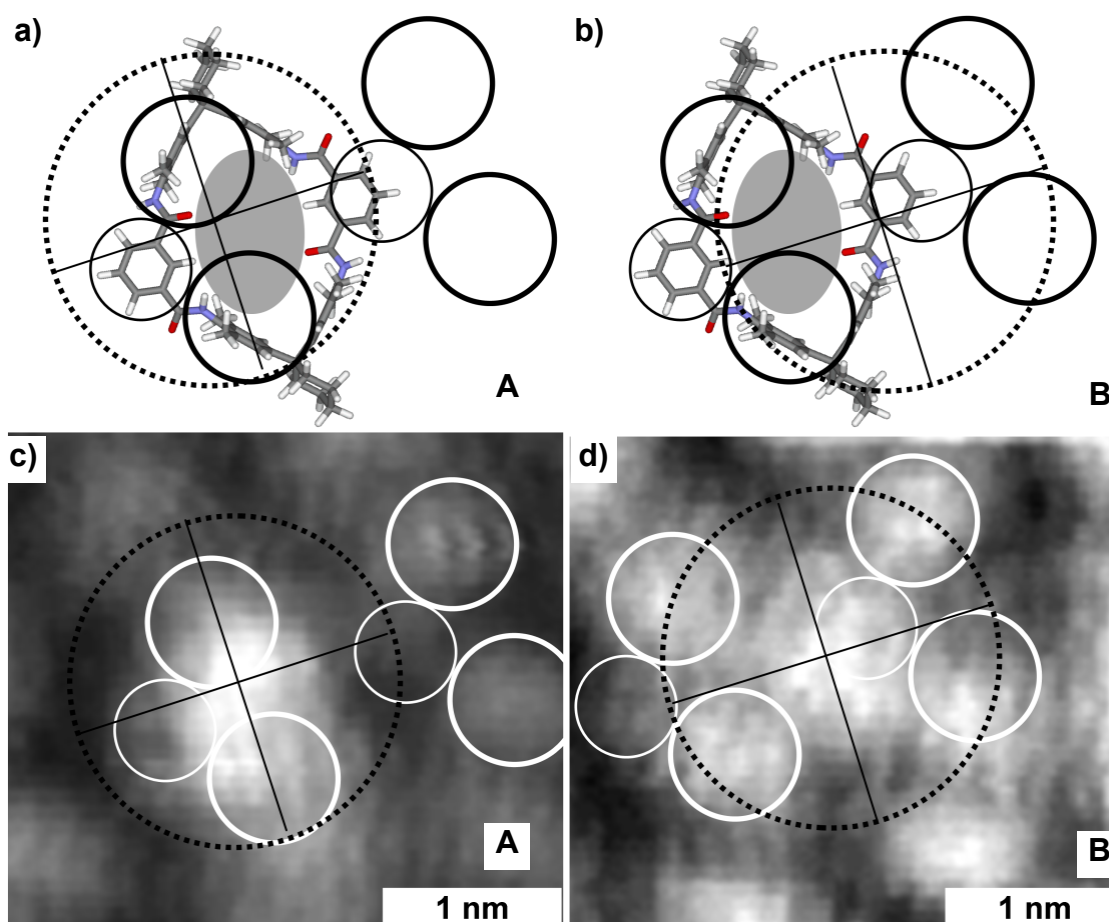


Abbildung 7.9: Adsorptionsstellen der Stopper-Moleküle in der Kavität der TLM-Moleküle in der α -Struktur. a) Lage des Tunnelmaximums an der A-Position relativ zu der TLM-Kavität. b) Lage des Tunnelmaximums an der B-Position relativ zur TLM-Kavität. Die Kavitäten sind durch graue gefüllte Ellipsen markiert. Die Positionen der Tunnelmaxima sind in den Mittelpunkten der gepunkteten Kreise. c) Typisches Aussehen (im STM) des Tunnelmaximums an der A-Position. Bildgröße 3.1 nm x 2.8 nm. d) Typisches Aussehen des Tunnelmaximums an der B-Position. Bildgröße 3.1 nm x 2.7 nm. Die Tunnelmaxima der zwei benachbarten TLM-Moleküle sind durch weiße Kreise entsprechend der Markierung in Abbildung 5.16 angedeutet. Die hier dargestellten Tunnelmaxima sind aus der STM-Aufnahme in Abbildung 7.3 entnommen und die Tunnelbedingungen sind mit den Tunnelbedingungen in dieser STM-Aufnahme identisch.

Für das Verständnis der Adsorptionsgeometrie in der Kavität ist es besonders interessant zu wissen, auf welchen funktionellen Gruppen des Stopper-Moleküls die beobachteten Tunnelmaxima an A- und B-Positionen beruhen und wie der Tunnelkontrast zu erklären ist. Die Untersuchungen der geordneten Monolagen aus Stopper-Molekülen auf Ag(111) bei Raumtemperatur (S3-Struktur, s. Abschn. 6.4.4) zeigen, dass die Trityl-Gruppe des Stopper-Moleküls bei den typischen Tunnelbedingungen dieser Experimente höher als der Rest des Stopper-Moleküls abgebildet wird. Im Gegensatz dazu wurde die Trityl-Gruppe in der S1-Struktur niedriger als der Rest des Stopper-Moleküls abgebildet (s. Abschn. 6.4.2). Das wurde im Abschnitt 6.4.3 durch eine höhere lokale Zustandsdichte des p-Amino-Phenyl-Rests des Stopper-Moleküls aufgrund einer chemisorptiven Bindung der Amino-Gruppe am Ag(111)-Substrat erklärt. Auf der relativ inerten Au(111)-Oberfläche ist vermutlich keine solche chemisorptive Bindung der Amino-Gruppe möglich. Möglich wäre nur eine chemisorptive Au-O-Bindung des Carbonyl-Sauerstoffatoms des Stopper-Moleküls [16]. Die Voraussetzung dafür ist der freie Zugang dieser funktionellen Gruppe zur Au(111)-Oberfläche, der bei der gebogenen Konformation des Stopper-Moleküls gewährleistet ist. Die Schlussfolgerungen über die Abbildung des Stopper-Moleküls sind somit direkt nur auf die Fälle übertragbar, bei welchen die Stopper-Moleküle in direktem Kontakt mit der Au(111)-Grenzfläche sind. Das kann der Fall bei dem Tunnelmaximum an der A-Position sein. Dieses befindet sich sehr nahe an der Mitte der TLM-Kavität, wie das in Abbildung 7.9 (a) und (c) gezeigt ist. Laut des Modells der α -Struktur gibt es keine funktionelle Gruppe des Makrocyclus an dieser Stelle in der TLM-Kavität, die das Tunnelmaximum erklären könnte. Folglich ist dieses Tunnelmaximum einzig durch die Anwesenheit des Stopper-Moleküls bedingt. Wenn der Carbonyl-Sauerstoffatom an die Au(111)-Oberfläche unter der TLM-Kavität chemisorptiv gebunden ist, sollte sich die Trityl-Gruppe räumlich über der TLM-Kavität befinden. Das ist in der Abbildung 7.10 (a) und (c) schematisch dargestellt.

Das Tunnelmaximum an der B-Position befindet sich teilweise über der funktionellen Gruppen der Makrocyclen, wie das in Abbildung 7.9 (b) gezeigt ist. Das bedeutet, dass dieses Tunnelmaximum durch das Tunneln durch mehrere Moleküle bedingt wird. Das könnte durch eine geeignete Orientierung des Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität möglich sein, bei welcher die geometrische Überlappung der funktionellen Gruppen der Makrocyclen und des Stopper-Moleküls (ein Phenyl-Ring aus der Trityl-Gruppe) im Tunnelbereich signifikant wird. Eine solche Möglichkeit ist in Abbildung 7.10 (b) und (d) schematisch gezeigt.

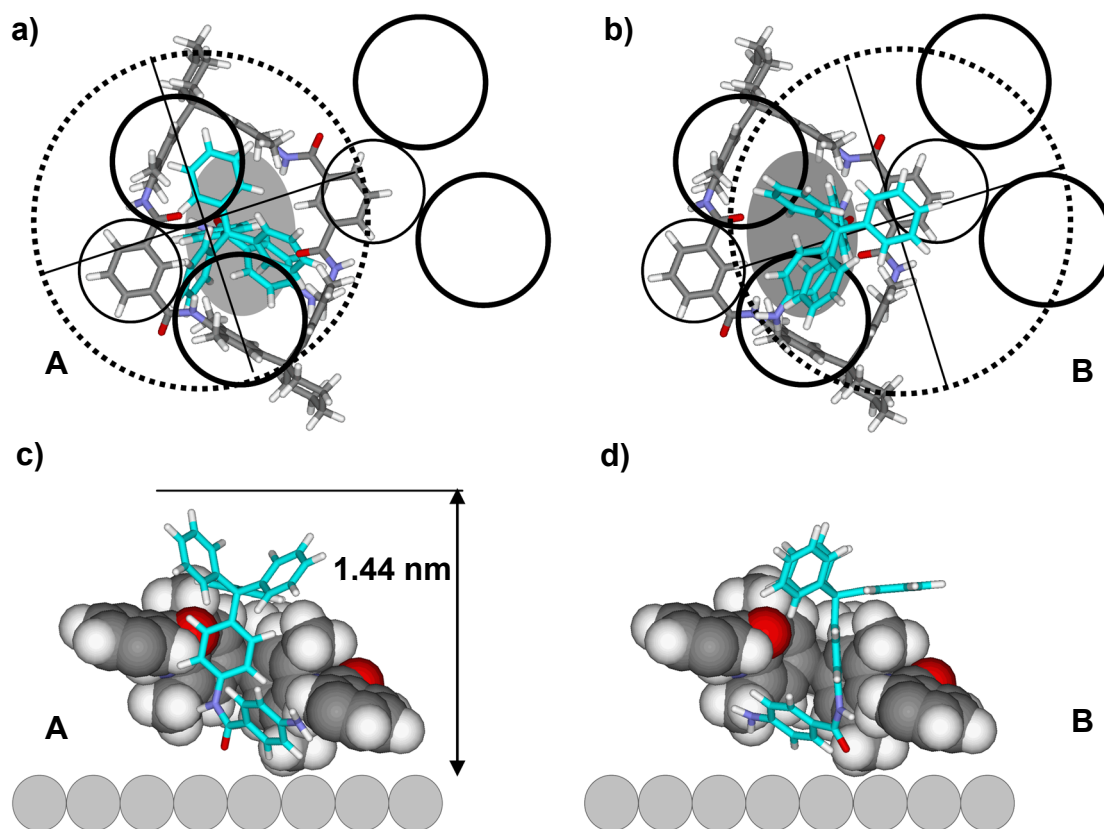


Abbildung 7.10: a) Schematische Darstellung der möglichen Lage des Stopper-Moleküls, dessen Tunnelmaximum sich in der A-Position befindet. Das Stopper-Molekül ist in der gebogenen Konformation. b) Schematische Darstellung der möglichen Lage des Stopper-Moleküls, dessen Tunnelmaximum sich an der B-Position befindet. c) „Schnitt“ durch die TLM-Kavität mit einem Stopper-Molekül in der gebogenen Konformation. Die Au(111)-Oberfläche ist nur schematisch gezeigt. d) Seitliche Ansicht in „Schnitt“ durch die TLM-Kavität. Das Stopper-Molekül liegt teilweise über einem Teil des Makrocyclus.

Eine lineare Konformation des Stopper-Moleküls in der Adsorptionsgeometrie in der TLM-Kavität ist unwahrscheinlich, da sie die verhältnismäßig stabile Abbildung dieses Stopper-Moleküls nicht erklären kann. Das ist begründet durch die folgenden Überlegungen: Die z-Höhe eines gerade stehenden Stopper-Moleküls in der linearen Konformation ist ca. 1.93 nm (s. Abschn. 4.2). Damit müsste ein solches Molekül mindestens 1.0 nm hoch (grob geschätzt) abgebildet werden, damit es durch die Tunnelspitze nicht abgetragen oder verschoben wird. Da dies für das Stopper-Molekül auf der α -Struktur nicht der Fall ist, da es zusammen mit der α -Struktur ca. 0.52 nm hoch abgebildet wird, folgt, dass das Stopper-Molekül nicht gerade stehend in der linearen Konformation in der TLM-Kavität adsorbiert ist. Die gebogene Stopper-Konformation (erhalten durch DFT-Rechnungen, s. Anhang E.1) passt mit einer maximalen Höhe von 1.44 nm deutlich besser, vorausgesetzt dass die Amid-Gruppe mit der Au(111)-Oberfläche im Kontakt ist (adsorbiert ist). Aus diesen Überlegungen resultiert die Auswahl der gebogenen Konformation des Stopper-Moleküls im Stopper-TLM-Komplex, wie das schematisch in Abbildung 7.10 illustriert ist. Eine

Schwachstelle dieses Modells ist, dass es keine direkten Aussagen über das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken zwischen dem adsorbierten Stopper-Molekül und dem Makrocyclen erlaubt. Solche Aussagen wären durch die Anwendung von theoretischen Rechnungen möglich. Wegen der Komplexität des Systems wurden im Rahmen dieser Arbeit keine theoretischen Rechnungen zur Ermittlung der Wechselwirkungen in einer solchen Geometrie durchgeführt.

Die beiden Modelle für den Typ A und B unterscheiden sich hauptsächlich in der Orientierung des Stopper-Moleküls in der Kavität. Obwohl die beiden Modelle hier durch keine theoretischen Rechnungen unterstützt werden können und nur schematisch dargestellt wurden, können sie bei der weiteren Erklärung der experimentellen Beobachtungen behilflich sein.

7.3.3 Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei Raumtemperatur

7.3.3.1 Separation der Stopper-Moleküle von der α -Phase

Nach einem Tempern¹ bei Raumtemperatur des vorher bei tiefen Temperaturen mit Stopper-Molekülen bedampften² Substrats wurden **keine** Stopper-Moleküle auf der α -Struktur beobachtet. Gleichzeitig wurde an den Domänen-grenzen und an den Inselrändern eine Abseparierung (**Phasenseparation**) der Stopper-Moleküle vereinzelt oder in der Form von kleinen Clustern beobachtet. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 7.11 (a) und (b) veranschaulicht. Die Stopper-Moleküle erscheinen als runde Tunnelmaxima, die größer als die Tunnelmaxima der TLM-Moleküle sind und dadurch im STM von den letzten unterscheidbar sind.

Innerhalb der Domänen der α -Phase wurden keine Veränderungen im Vergleich zur regulären α -Struktur beobachtet, die auf einen möglichen Einschluss oder Adsorption von Stopper-Molekülen innerhalb der Domänen der α -Struktur oder auf der α -Struktur hinweisen würden. Die α -Struktur war in der Form von verhältnismäßig kleinen Domänen im Vergleich zur reinen α -Struktur ohne Stopper-Moleküle (s. Abb. 5.2, Seite 54) zu beobachten. Die kleinere Größe der Domänen der α -Struktur deutet darauf hin, dass die Stopper-Moleküle die Diffusion der Makrocyclen an den Inselrändern der α -Struktur unterdrücken. Dadurch wird die Ausbildung von größeren Domänen verhindert.

Nach dem Bedampfen des Substrats mit Stopper-Molekülen bei Raumtemperatur wurde ebenfalls eine Phasenseparation beobachtet. Auch bei einer

¹ Siehe Experimente I.II und I.IV in der Tabelle 7.2.

² Die Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen wurde zu 5-10 % abgeschätzt.

hohen Oberflächenkonzentration¹ beobachtet man nach einer Zeit von einigen (4 - 6) Stunden nach dem Aufdampfen eine Trennung der Stopper- und der TLM-Moleküle. Die Separation der Moleküle in ungeordneten Clustern aus Stopper-Molekülen und geordneten Inseln der α -Struktur ist in Abbildung 7.12 gezeigt.

Die hier beobachteten Cluster verhalten sich wie eine „2D-Flüssigkeit“, weil sie bei Raumtemperatur im Gleichgewicht mit einer hohen Konzentration von Stopper-Molekülen in der 2D-Gasphase existieren. Außerdem zeigen die Stopper-Moleküle keine Ordnung in den Clustern und gleichzeitig sind sie sehr nahe aneinander. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, dass kleine Mengen der TLM-Moleküle in den Clustern aus Stopper-Molekülen eingebaut sind. Die beobachtete Unordnung in den Clustern könnte zum Teil daran liegen. Wenn die Cluster nur aus Stopper-Moleküle bestünden, sollten sie vermutlich eine Ordnung aufweisen, denn bei Raumtemperatur wurde auf dem Ag(111)-Substrat eine geordnete Struktur aus Stopper-Molekülen beobachtet, die vermutlich auf der Bildung von Wasserstoffbrücken zwischen den Stopper-Molekülen beruht.

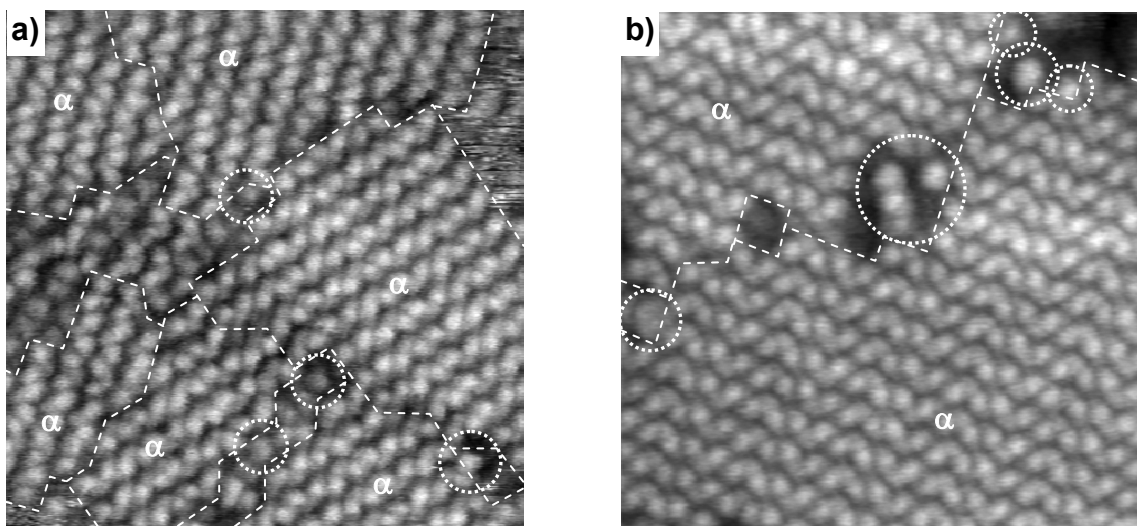


Abbildung 7.11: a) Kleinere Domänen der α -Struktur wurden in Anwesenheit von Stopper-Molekülen nach langem Tempern bei Raumtemperatur beobachtet. Die STM-Messung wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Domänengrenzen sind durch gestrichelte Linien angedeutet. Die Stopper-Moleküle sind durch gepunktete Kreise markiert. Bild-Parameter: 21.9 nm x 21.9 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.77$ V, $I = 1.9$ pA. b) Separation der Stopper-Moleküle an den Domänengrenzen und Inselrändern der α -Struktur, STM-Messung bei ~ 110 K. Bild-Parameter: 20.6 nm x 20.6 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.87$ V, $I = 1.7$ pA.

¹ Die Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen wurde im Experiment IV (s. Tabelle 7.1) zu 30-60 % bestimmt.

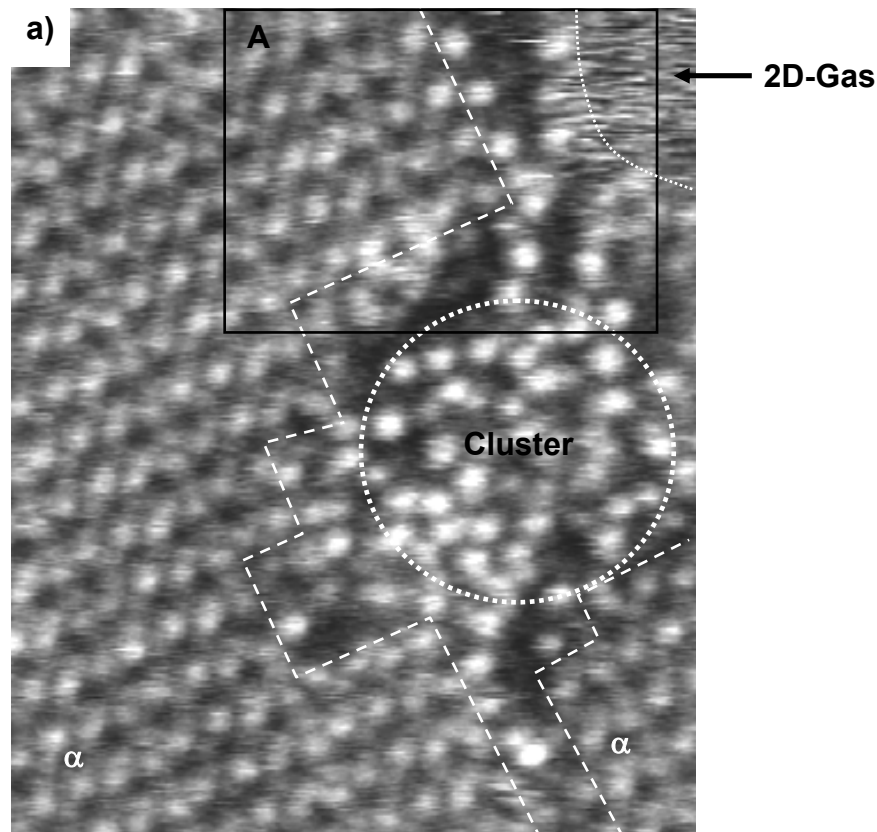


Abbildung 7.12: Phasenseparation der Stopper- und der TLM-Moleküle. Die Stopper-Moleküle bilden ungeordnete Cluster. Die TLM-Moleküle ordnen sich in der α -Struktur. Bild-Parameter: 16.5 nm x 19.4 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.60$ V, $I = 0.8$ pA. Die Phasengrenzen der Domänen der α -Struktur sind durch weiße gestrichelte Linien markiert. Ein Cluster (nicht rund) ist schematisch durch ein gepunktetes Kreis markiert. In der oberen rechten Ecke ist ein Bereich markiert, in dem ein 2D-Gas existiert. Der markierte Bereich A wird in Verbindung mit der Dekoration der Inselränder in der Abbildung 7.14 betrachtet.

7.3.3.2 Dekoration der Inselränder durch Stopper-Moleküle

Bei einer größeren Menge¹ an Stopper-Molekülen auf der Oberfläche wurde außer der kleineren Domänengröße der α -Struktur auch eine Dekoration der Inselränder beobachtet, wie das in der Abbildung 7.13 gezeigt ist. Hier lassen sich periodisch aufgebaute Reihen aus topographischen Erhebungen unterscheiden, die entlang der Inselränder parallel dem Vektor **a** der Einheitszelle der α -Struktur verlaufen. In Abbildung 7.13 (a) sind die Reihen aus hellen Tunnelmaxima durch schwarze Pfeile angedeutet. Drei unterscheidbare Objekte in diesen Reihen sind durch schwarze gepunktete Kreise markiert. Die Reihe oben links in Abbildung 7.13 (a) endet mit einem einzelnen Objekt. Dieses Objekt kann nur ein Stopper-Molekül sein, weil die Größe und die Form der topographischen Erhebung nicht der bekannten Erscheinungsformen der TLM-

¹ Die Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen wurde im Experiment III.III zu 20-30 % abgeschätzt.

Moleküle im STM entspricht. Deswegen wird eine solche topographische Erhebung einem Stopper-Molekül zugeordnet.

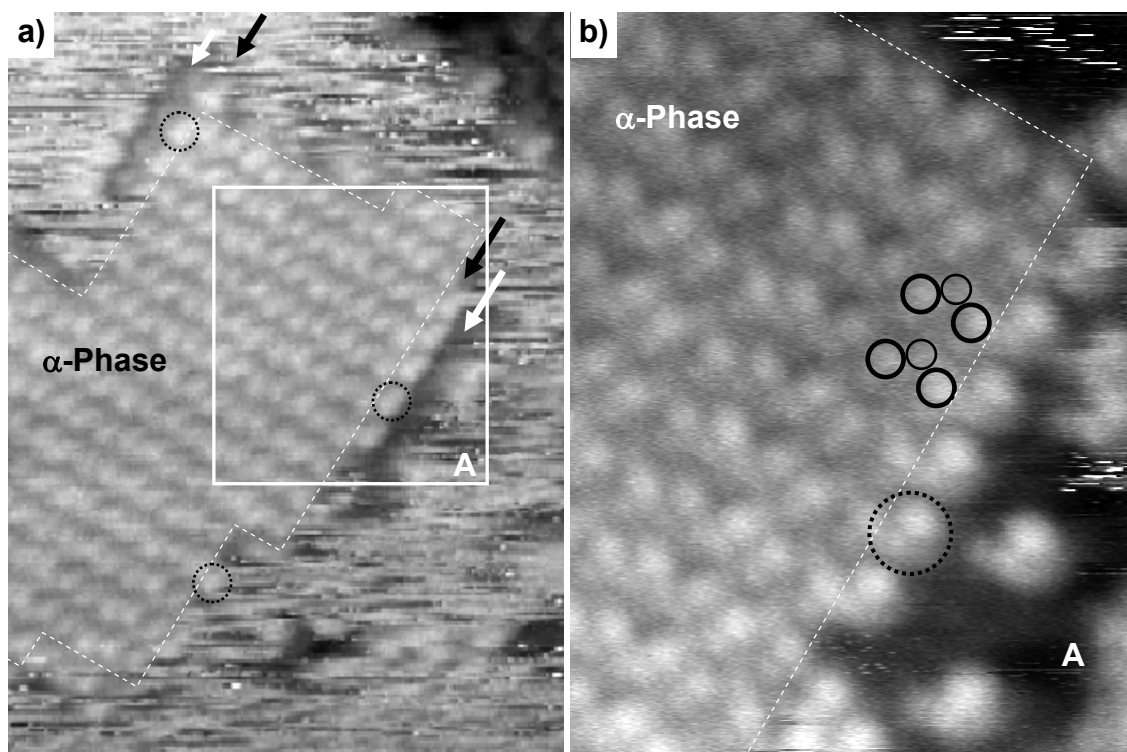


Abbildung 7.13: a) Adsorption der Stopper-Moleküle entlang dem Inselrand der α -Struktur bei Raumtemperatur. Die Inselränder sind durch weiße gestrichelte Linien markiert. Drei Stopper-Moleküle sind durch schwarze gepunktete Kreise markiert. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.61 \text{ V}$, $I = 1.1 \text{ pA}$, $19.3 \text{ nm} \times 25.9 \text{ nm}$. b) Ein STM-Bild aus dem Bereich A in a), aufgenommen ca. 50 min später. Ein Stopper-Molekül ist durch einen gepunkteten Kreis markiert. Zwei TLM-Moleküle in der TLM-Kette am Inselrand sind durch schwarze Kreise markiert. Bild-Parameter: $U_{\text{Probe}} = 1.24 \text{ V}$, $I = 1.2 \text{ pA}$, $12.1 \text{ nm} \times 13.7 \text{ nm}$. Weitere Details sind im Text gegeben.

Direkt neben den Reihen aus hellen Tunnelmaxima sind dunklere Bereiche (Streifen) sichtbar. Im Bild sind sie durch weiße Pfeile angezeigt. An Stellen, wo die hellen Tunnelmaxima der Stopper-Moleküle nicht vorhanden sind oder sehr verrauscht abgebildet werden, ist der dunklere Streifen in der Regel durch die 2D-Gasphase ersetzt (s. Abb. 7.13 (a) unten). Oft grenzen die dunklen Streifen direkt an die 2D-Gasphase. Da die 2D-Gasphase nur auf der freien Au(111)-Oberfläche existieren kann, lässt sich vermuten, dass die dunklen Bereiche mit nicht gut im STM sichtbaren Stopper-Molekülen bedeckt sind. Diese Vermutung wird durch die Anlagerung weiterer Objekte an dem dunklen Bereich von der Seite der 2D-Gasphase unterstützt, was nur dann möglich ist, wenn im dunklen Bereich passende Adsorptionsstellen vorhanden wären. Die Rolle solcher Adsorptionsstellen können die reaktiveren funktionellen Gruppen der Stopper-Moleküle (die Amid- und Amino-Gruppen) erfüllen. Folglich sind Stopper-Moleküle im dunklen Streifen vorhanden. Von der Tatsache, dass die Dekoration in der Anwesenheit einer 2D-Gas-Phase beobachtet werden kann, folgt,

dass diese Dekoration im Gleichgewicht mit frei auf der Oberfläche diffundierenden Stopper- und TLM-Molekülen existiert. Folglich ist die Dekoration bei Raumtemperatur in Anwesenheit von Stopper-Molekülen **thermodynamisch stabil**. Damit kann hier behauptet werden, dass ein gut ausgeprägter Templat-Effekt für die Adsorption der Stopper-Moleküle an den Inselrändern der α -Struktur existiert.

In Abbildung 7.13 (a) sehen die beiden dunklen Streifen unterschiedlich aus. Da in diesem Bild STM-Artefakte (doppelte oder mehrfache Tunnelspitze [57,58]) vorliegen¹, können keine Rückschlüsse auf die Anordnung der Moleküle in den beiden Streifen aus diesen STM-Bildern gezogen werden. Solche Rückschlüsse können dagegen aus dem STM-Bild in Abbildung 7.14 gezogen werden. In diesem wurden keine Doppelspitzenartefakte beobachtet und die Stopper-Tunnelmaxima wurden als Einzel-Tunnelmaxima abgebildet.

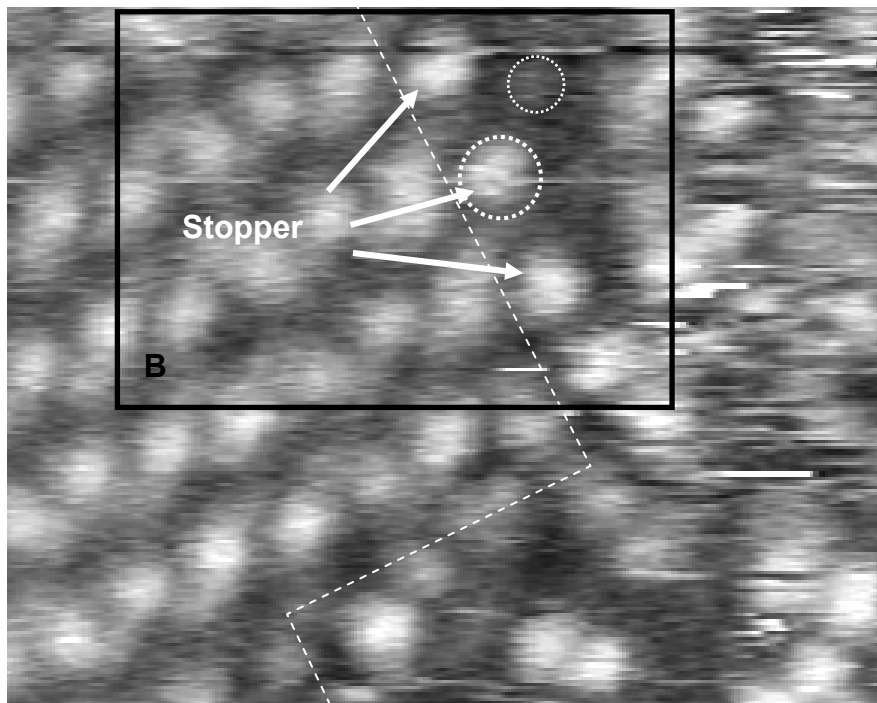


Abbildung 7.14: Dekoration des Inselrands der α -Struktur, STM-Messung bei Raumtemperatur. Das STM-Bild ist an der Stelle im Bereich A in der Abbildung 7.12 aufgenommen. Der Bereich B wird in Abbildung 7.15 in Verbindung mit dem Modell der Dekoration betrachtet. Bild-Parameter: 9.5 nm x 7.6 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.60$ V, $I = 1.6$ pA.

Die topographische Erhebung eines Stopper-Moleküls ist in Abbildung 7.14 durch einen größeren gepunkteten Kreis markiert. Die Breite² dieser Erhe-

¹ Solche Möglichkeit wird durch die Beobachtung der Form der Stopper-Tunnelmaxima in den hellen Reihen und der TLM-Tunnelmaxima unterstützt. Die höchsten TLM-Tunnelmaxima erscheinen in Abbildung 7.13 (b) als orientierte doppelte Tunnelmaxima, d.h. sie sind im STM-Bild in einer bestimmten Richtung von kleineren Satelliten-Tunnelmaxima begleitet.

² Da die Messung bei halber Höhe (~ 0.185 nm) wegen der umgebenden Tunnelmaxima nicht möglich war, wurde dieser Wert durch Messung bei einer anderen z-Höhe und nachfolgende Extrapolation ermittelt.

bung beträgt 1.2-1.3 nm. Relativ zu der α -Struktur ist eine solche Erhebung um ca. 0.02 nm höher. Das entspricht einer maximalen Höhe über die Au(111)-Oberfläche von ~ 0.37 nm. Der Vergleich mit der gemessenen z-Höhe der flachliegenden Stopper-Moleküle in der S1-Struktur auf Ag(111) (0.18-0.22 nm, s. Tabelle 6.5) bei vergleichbaren Tunnelparametern spricht für ein nicht flach liegendes Stopper-Molekül an dem Inselrand der α -Struktur. Ein flach liegendes Stopper-Molekül sollte deutlich kleinere z-Höhe aufweisen, da die schwächere Wechselwirkung des Stopper-Moleküls mit der Au(111)-Oberfläche im Vergleich zur Ag(111)-Oberfläche zu einer niedrigeren lokalen Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Kante bzw. zu einer kleineren z-Höhe auf der Au(111)-Oberfläche führen würde. Daraus folgt, dass die an dem α -Inselrand beobachtete topographische Erhebung zu einem **nicht flachliegenden** Stopper-Molekül gehört. In Analogie zu den Beobachtungen auf Ag(111) bei Raumtemperatur, bei welchen die höchsten Tunnelmaxima im STM der Trityl-Gruppen zugeschrieben wurden, kann geschlossen werden, dass die topographischen Erhebungen der Stopper-Moleküle an dem α -Inselrand auch zu den Trityl-Gruppen gehören.

7.3.3.3 Modell der Stopper-Dekoration

Da die Dekoration der Inselränder der α -Struktur durch Stopper-Moleküle mit einem gut ausgeprägten Templateffekt verbunden ist, kann an dieser Stelle ein Modell für die Anordnung der Stopper-Moleküle in der Dekoration für das Verständnis der Beobachtungen in diesem Kapitel behilflich sein. Abbildung 7.15 zeigt ein Modell für die mögliche Anordnung der Stopper-Moleküle an dem α -Inselrand. Für die gezeigte Anordnung wurde die gebogene Konformation (s. Abschn. 4.2) der Stopper-Moleküle benutzt. Das Stopper-Molekül an dem Inselrand der α -Struktur muss in der gebogenen, stehenden Konformation vorliegen (s. Abb. 4.4 c). Ein senkrecht zur Au(111)-Oberfläche stehendes Stopper-Molekül in der linearen Konformation ist ein zu hohes Objekt auf der Oberfläche (1.93 nm, s. Abb. 4.4 b). Bei einer sehr schwachen Anbindung an der Au(111)-Oberfläche durch Physisorption würde es durch die Wechselwirkung mit der Tunnelspitze leicht abgetragen. Dies wurde jedoch bei den Tunnelbedingungen in Abbildung 7.14 nicht beobachtet.

In Abbildung 7.15 wird eine Anordnung der Stopper-Moleküle vorgeschlagen, bei welcher die Bildung von Wasserstoffbrücken vom Typ $O\cdots H-N$ zwischen den Stopper- und den TLM-Molekülen möglich ist. Die Stellen, an denen die Bildung der Wasserstoffbrücken vermutet wird, sind im Bild durch orange-farbige gepunktete Kreise angedeutet. Ein solcher Bereich liegt in der Form einer Inselrand-Kavität vor, die in ihrer tiefsten Stelle durch ein Carbonyl-Sauerstoff (in rot dargestellt) und eine sekundäre Amino-Gruppe (NH-Gruppe,

im Bild nicht sichtbar) aus den Amid-Gruppen der Makrocyclen funktionalisiert ist. Weitere Merkmale dieser Kavität sind ein hydrophober „Eingang“¹, bestehend aus zwei Cyclohexyl-Gruppen und jeweils einer methyl-substituierten Phenyl-Gruppe aus jedem Makrocyclus, die evtl. fähig ist an π - π -Wechselwirkungen teilzunehmen. Die Wasserstoffbrücke, durch die das Stopper-Molekül in der Kavität vermutlich gebunden wird, muss sich zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom und der Amino-Gruppe (NH₂-Gruppe, Stickstoffatom in blau dargestellt) aus dem Stopper-Molekül bilden. Der Stopper-Molekülrest, an dem die Amino-Gruppe gebunden ist, ist unter der großen Trityl-Gruppe verborgen und ist daher in Abbildung 7.15 nicht sichtbar.

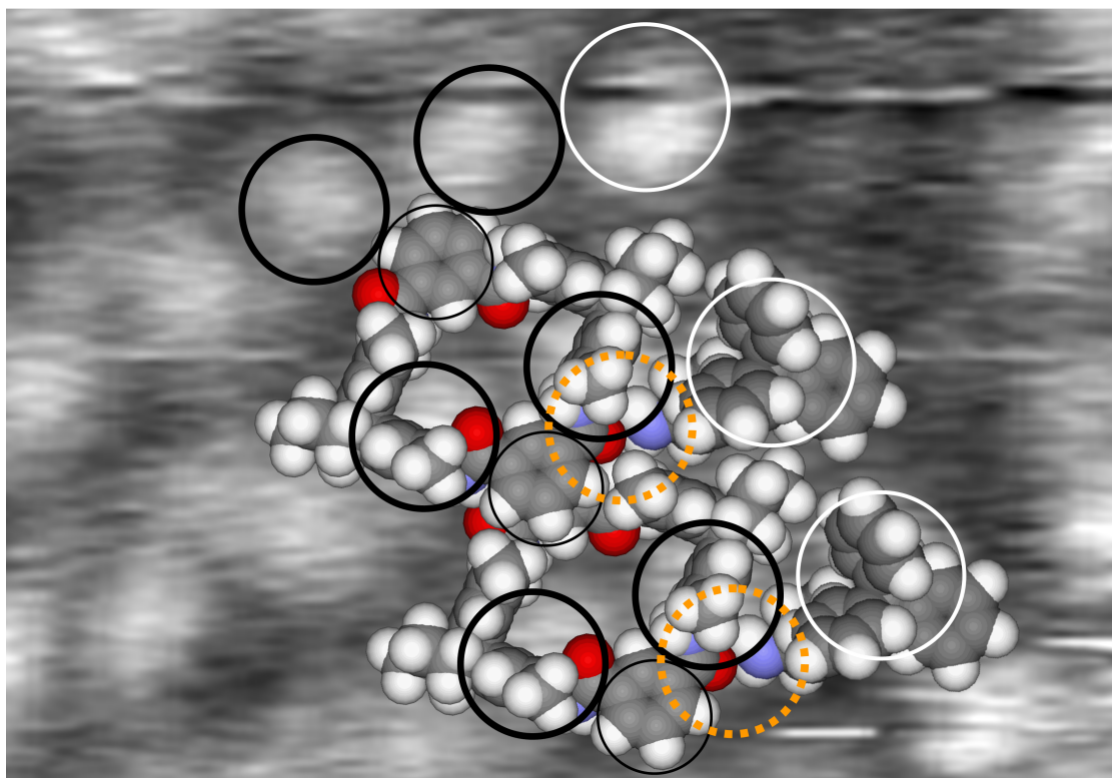


Abbildung 7.15: Modell der Stopper-Dekoration am α -Inselrand durch H-Brücken, van-der-Waals-Wechselwirkungen und π - π -Wechselwirkungen. Die Tunnelmaxima der TLM-Moleküle sind durch schwarze Kreise markiert. Die Tunnelmaxima der Stopper-Moleküle sind durch weiße (größere) Kreise markiert. Die schwarzen Kreise zeigen die TLM-Tunnelmaxima an der Inselgrenze entsprechend der im Modell der α -Struktur benutzten Markierung durch Kreise (s. Abb. 5.16). Bild-Parameter: 6.1 nm x 4.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.60$ V, $I = 1.6$ pA. Das STM-Bild ist im Bereich B in Abbildung 7.14 aufgenommen.

Eine solche H-Brücke ist aus geometrischen Überlegungen prinzipiell möglich, wie in Abbildung 7.15 zu sehen ist. Ihre Existenz setzt voraus, dass ein passender Abstand zwischen dem Carbonyl-Sauerstoffatom als Akzeptor und dem Amino-Stickstoffatom als Donor vorliegt. Eine weitere Voraussetzung für

¹ Wenn die Stopper-Moleküle die Kavität durch Diffusion auf der Au(111)-Oberfläche erreichen.

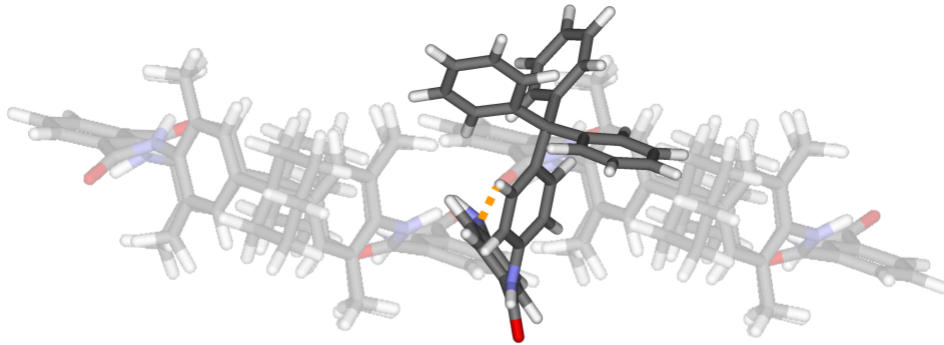
die H-Brücke ist die lineare Ausrichtung der **NH**-Verbindungsachse in der Amino-Gruppe des Stoppers auf das Sauerstoffatom des Makrocyclus, weil die Wasserstoffbrücke eine gerichtete Bindung ist [88]. Eine schematische Ansicht der H-Brücke ist in Abbildung 7.16 (a) und (b) gezeigt. Für die Erfüllung der ersten Voraussetzung darf hauptsächlich keine sterische Hinderung vorliegen. Diese Bedingung wird von der Geometrie der Inselrand-Kavität der α -Struktur gut erfüllt. Das ist erkennbar in Abbildung 7.15, in der Hartkugel-Modelle der Moleküle mit van-der-Waals-Radien für die entsprechenden Atome dargestellt sind. Außer an der Stelle der H-Brücke zeigen sie keine oder eine vernachlässigbare Überlappung zwischen den Stopper- und den TLM-Molekülen in der 2D-Darstellung. Das bedeutet, dass in der gezeigten Adsorptionsgeometrie der Stopper-Moleküle keine oder vernachlässigbare repulsive Wechselwirkungen durch sterische Hinderung auftreten. Die zweite Voraussetzung ist ebenso relativ leicht erfüllbar, denn die Amino-Gruppe des Stopper-Moleküls kann sich um die C-N-Bindung drehen und die entsprechende Rotationsbarriere ist relativ niedrig. Außerdem gibt es laut dem Modell in Abbildung 7.15 keine Einschränkung bezüglich der genauen z-Höhe der NH_2 -Gruppe relativ zum Carbonyl-Sauerstoffatom des Makrocyclus. Das Vorhandensein von drei Freiheitsgraden (zwei Translationsfreiheitsgraden und ein Rotationsfreiheitsgrad) für die Bewegung der NH_2 -Gruppe in der Inselrand-Kavität und die Abwesenheit von einer sterischen Hinderung kann eine optimale Ausrichtung¹ der **NH**-Verbindungsachse in der Richtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms ermöglichen. Das Modell der Adsorption der Stopper-Moleküle an dem α -Inselrand beruht auf der Erfüllung dieser zwei Voraussetzungen.

Die Stopper-Moleküle sind nicht nur durch eine H-Brücke in der Kavität gehalten, sondern vermutlich auch durch van-der-Waals- und π - π -Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen können z.B. erklären, warum das Stopper-Molekül nicht flach (in der linearen Konformation) in der Inselrand-Kavität liegt. Geometrisch wäre die geradlinige Stopper-Konformation wahrscheinlicher wegen einer kleineren räumlichen Hinderung durch die Wände der Inselrand-Kavität, da in diesem Fall die Distanz der Trityl-Gruppe von der Inselrandkavität größer wäre. Dass keine flachliegenden Stopper-Moleküle an dieser Stelle beobachtet wurden, kann daran liegen, dass die gebogene Stopper-Konformation hier energetisch bevorzugt wird. Das ist nur möglich, wenn zusätzliche Wechselwirkungen einen ausreichenden Energiebeitrag leisten. Als solche kommen die π - π - und van-der-Waals-Wechselwirkungen mit den TLM-

¹ In Abbildung 7.16 ist die NH-Verbindungsachse nicht in der Richtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms ausgerichtet, da in diesem Modell der Grundzustand der gebogenen Konformation des Stopper-Moleküls benutzt wurde, die im Dimer aus zwei Stopper-Molekülen vorliegt (s. Abb. 4.5 a). Aus zeitlichen Gründen wurde die in der Kavität am Inselrand der α -Struktur vermuteten Geometrie des Stopper-Moleküls, bei welcher die NH-Verbindungsachse in der Richtung des Carbonyl-Sauerstoffatoms ausgerichtet ist, nicht berechnet.

Molekülen in Betracht, aber auch eine mögliche physisorptive Bindung der Amid-Gruppe des Stoppers zum Substrat in der gebogenen Konformation.

a)



b)

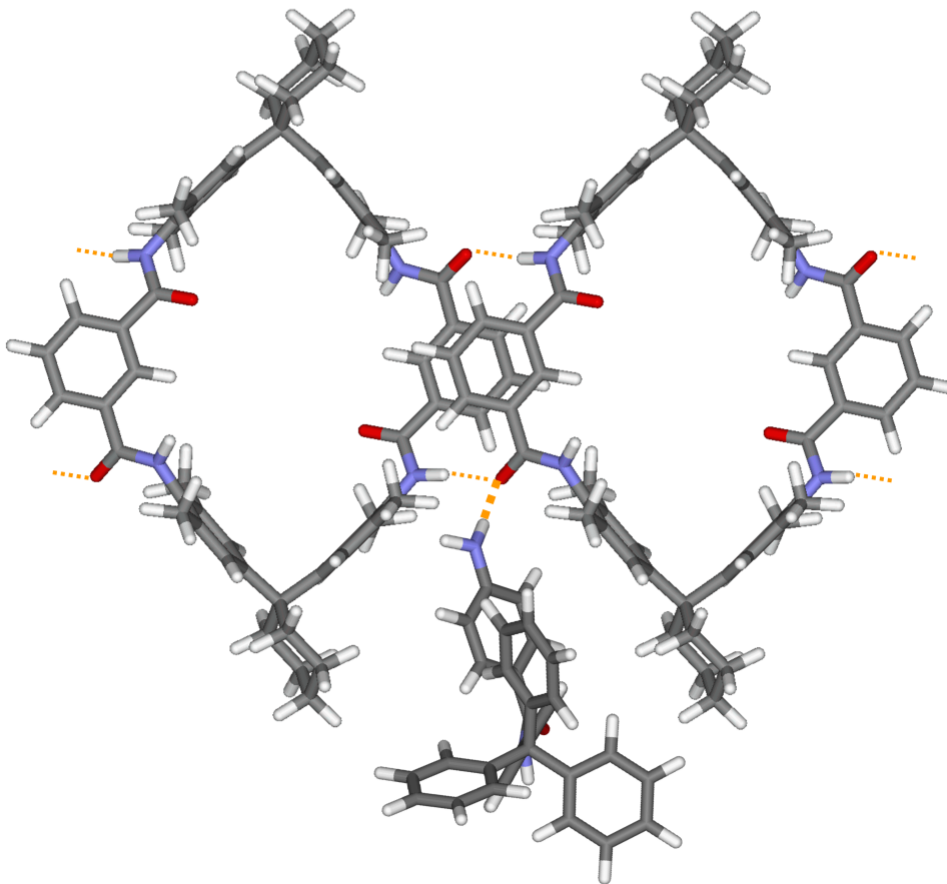


Abbildung 7.16: a) Modell für die mögliche H-Brücken-Bildung des Stopper-Moleküls in der Inselrand-Kavität der α -Struktur, seitliche Ansicht. Das Stopper-Molekül ist in seiner gebogenen Konformation dargestellt. Die H-Brücke zwischen dem N-Atom aus der Amino-Gruppe des Stopper-Moleküls und dem O-Atom aus der Carbonyl-Gruppe des TLM-Moleküls ist durch eine dicke orange-farbige gepunktete Linie angedeutet. b) Ansicht von oben. Das Stopper-Molekül ist in seiner gebogenen Konformation dargestellt, so dass die Amid-Gruppe unter der Trityl-Gruppe teilweise verdeckt ist. Hier sind auch die Wasserstoffbrücken in der α -Struktur durch dünnere orange-farbige Linien gezeigt. Dadurch ist erkennbar, dass das Carbonyl-Sauerstoffatom in diesem Modell an zwei H-Brücken gleichzeitig beteiligt ist.

Die Amid-Gruppe des Stoppers aus der Dekoration ist zugänglich für weitere Stopper-Moleküle, die eine zweite „Lage“ bilden können. Für diese weiteren Stopper-Moleküle ist kein passendes Templat an dem dekorierten Inselrand der α -Struktur vorhanden, durch dessen Hilfe sie in die gebogene Konfiguration übergehen können. Das würde bedeuten, dass der dunkle Streifen, der in Abbildung 7.13 beobachtet wurde, aus flach liegenden Stopper-Molekülen besteht.

7.3.3.4 Zersetzung der Inselränder durch Stopper-Moleküle

Das Aufdampfen von Stopper-Molekülen auf die α -Struktur bei Raumtemperatur (Experiment IV, s. Tabelle 7.1) war mit der Ausbildung von **metastabilen** Strukturen verbunden, die in dem kurz nach dem Aufdampfen aufgenommenen STM-Bild in Abbildung 7.17 (a) und (b) gezeigt sind. Die in der Abbildung 7.17 (b) durch weiße Kreise markierten Strukturen, die im Folgenden als „Stopper- η -Komplexe“¹ bezeichnet sind, wurden hier als metastabil betrachtet, weil sie nach einigen (4-6) Stunden nach dem Aufdampfen nicht mehr gefunden wurden, sondern nur das gewöhnliche Bild (Stopper-Cluster und die reguläre α -Struktur, s. Abb. 7.12 a) beobachtet wurde. Die metastabilen Strukturen waren in ihrer Form und Größe ähnlich der η -Einheiten (s. Abschn. 5.3). Der Unterschied von den η -Einheiten besteht in einem zusätzlichen Tunnelmaximum in der Mitte von dem Stopper- η -Komplex. Solche Tunnelmaxima wurden in der η -Struktur, die nur TLM-Moleküle enthält, nicht beobachtet (vgl. mit Abb. 5.13). Aus diesem Grund lässt sich dieses Tunnelmaximum einem Stopper-Molekül zuschreiben. In Abbildung 7.17 (b) sind zum Vergleich einige Stopper- η -Komplexe durch weiße gepunktete Kreise und eine η -Einheit durch einen schwarzen gepunkteten Kreis angedeutet. Die Beobachtung der Stopper- η -Komplexe zeigt, dass es kleine Unterschiede in der z-Höhe des mittleren Tunnelmaximums relativ zum Rest der η -Einheit gibt. Diese verschiedene topographische z-Höhe des mittleren Tunnelmaximums ist unabhängig davon, ob eine links- oder rechtshändige Geometrie der zugrunde liegenden η -Einheiten vorliegt (s. Abschn. 5.3).

In der Abbildung 7.17 (b) ist eine einzige reguläre η -Einheit sichtbar, die durch einen schwarzen gepunkteten Kreis markiert ist. Diese η -Einheit ist von weiteren Stopper-Molekülen umgeben, und ist vermutlich durch den Mangel an freier Au(111)-Oberfläche stabilisiert. Eine solche Stabilisierung von einzelnen η -Einheiten durch den Mangel an freier Au(111)-Oberfläche wurde auch in Abschnitt 5.3 vermutet. Die Beobachtung von deutlich mehr Stopper- η -Komplexen als reinen η -Einheiten bei Raumtemperatur kann bedeuten, dass die Anwesenheit der Stopper-Moleküle stabilisierend auf die Stopper- η -Komplexe wirkt. Möglicherweise beruht diese erhöhte Stabilität auf der Anwesenheit eines Stop-

¹ D. h. Komplexe aus Stopper-Molekülen und η -Einheiten (s. Abschn. 5.3).

per-Moleküls in der Mitte des Stopper- η -Komplexes, in der das zusätzliche Tunnelmaximum beobachtet wird.

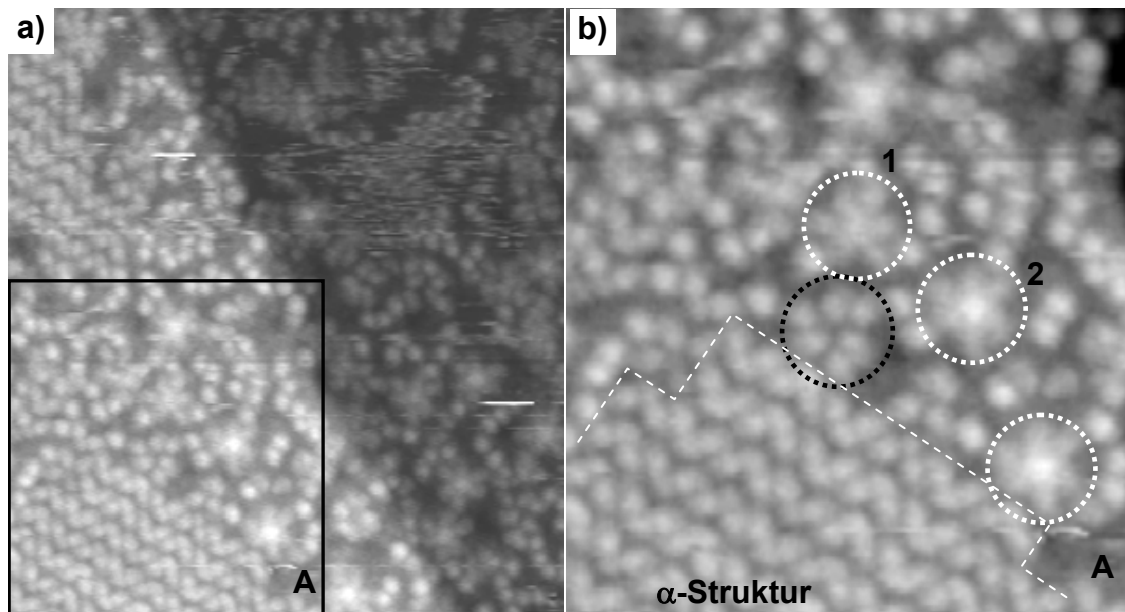


Abbildung 7.17: a) Metastabile TLM-Stopper-Strukturen auf zwei aufeinander folgenden Au(111)-Terrassen nach Aufdampfen bei Raumtemperatur, STM-Messung bei Raumtemperatur ca. 2 Stunden nach dem Aufdampfen. Bild-Parameter: 28.6 nm x 31.2 nm, $U_{\text{Probe}} = 1.90$ V, $I = 1.5$ pA. b) Vergrößerte Ansicht aus dem Bereich A, in der die metastabile Stopper- η -Komplexe 1 und 2 (angedeutet durch weiße gepunktete Kreise) unterscheidbar sind. Der Unterschied besteht in der z-Höhe des mittleren Tunnelmaximums. Eine η -Einheit (s. Abschn. 5.3) ist durch einen schwarzen gepunkteten Kreis markiert. Der Inselrand der α -Struktur ist durch eine weiße gestrichelte Linie markiert. Bild-Größe: 16.2 nm x 17.2 nm.

Die Entstehung der metastabilen Strukturen lässt sich durch eine vorhergehende Zersetzung der α -Struktur an ihren Inselrändern erklären. Bei dieser Zersetzung werden Gruppen aus maximal drei TLM-Moleküle von dem Inselrand der α -Struktur, der parallel dem Vektor **b** der Einheitszelle verläuft, abgetrennt. Damit kann erklärt werden, warum Gruppen aus je drei TLM-Molekülen (s. g. η -Einheiten) in der Nähe des Inselrandes beobachtet werden. Die Erklärung, dass sie sich aus einzelnen TLM-Molekülen erst später nach der Trennung von der α -Struktur gebildet haben, ist unwahrscheinlich, da sonst solche Strukturen auch nach längerer Zeit in den Clustern entstehen würden. Das wurde jedoch nicht beobachtet.

Eine Interpretation der Tatsache, dass die metastabilen Strukturen direkt nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur entstehen und bereits einigen (4 - 6) Stunden danach komplett abwesend sind, besteht in dem Vorhandensein von Barrieren für die Diffusion der Stopper-Moleküle auch bei Raumtemperatur. Diese Barrieren beziehen sich jedoch auf die Diffusion der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur und über ihre Inselränder. Diese Interpretation erklärt die Beobachtungen wie folgt:

- Direkt nach dem Aufdampfen gibt es Stopper-Moleküle auf den Inseln der α -Phase. Durch Diffusion erreichen diese Stopper-Moleküle die Inselränder. Dort sind sie in der Lage durch Wechselwirkungen mit den TLM-Molekülen am Inselrand ihre Abspaltung vom Letzten zu bewirken.
- Sind die Stopper-Moleküle einmal von der Insel der α -Struktur weg gekommen, spielt der Inselrand für sie die Rolle einer Diffusionsbarriere, die bei Raumtemperatur nicht überwunden werden kann. Somit können die Stopper-Moleküle nicht wieder auf der Insel der α -Struktur kommen und können nicht an einer weiteren Abspaltung von TLM-Molekülen teilnehmen.
- Die metastabilen Strukturen zerfallen mit der Zeit, weil die dafür erforderliche freie Au(111)-Oberfläche durch lokale Fluktuationen der Oberflächenkonzentration der Moleküle bei Raumtemperatur geschaffen wird. Sind einmal die metastabilen Strukturen zerstört, ist es eine Frage der Diffusion, wann die TLM-Moleküle wieder den Inselrand der α -Struktur erreichen. TLM-Moleküle, die in den Clustern verbleiben, führen zu einer lokalen Unordnung in den Clustern.

7.4 Diskussion der Adsorptionsgeometrie

Bei den Untersuchungen bei Raumtemperatur konnte keine Adsorption von Stopper-Molekülen auf der α -Struktur nachgewiesen werden. Von den gefundenen Adsorptionsgeometrien ist bei Raumtemperatur nur die Dekoration der Inselränder der α -Struktur durch Stopper-Moleküle thermodynamisch stabil und somit kann geschlossen werden, dass diese Adsorptionsgeometrie an den Inselrändern der α -Struktur mit einem gut ausgeprägten Templat-Effekt verbunden ist. Die gemischten Cluster aus Stopper- und TLM-Molekülen kommen bei Raumtemperatur vermutlich nur durch eine hohe Belegung der Oberfläche mit Stopper-Molekülen zustande. Sie können als eine 2D-Flüssigkeit angesehen werden. Die thermodynamische Stabilität der Adsorptionsplätze in der Kavität der Makrocyclen in der α -Struktur bei tiefen Temperaturen konnte nicht bestimmt werden. Das liegt zum einen an der nicht vernachlässigbaren Wechselwirkung der Stopper-Moleküle mit der Tunnelspitze und zum anderen an der Anwesenheit von kinetischen Barrieren bei tiefen Temperaturen. Die Abwesenheit solcher Adsorptionsplätze bei Raumtemperatur deutet darauf hin, dass die Adsorption der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei tiefen Temperaturen nur mit einem sehr schwachen Templat-Effekt verbunden ist.

Die Ursachen für die beobachteten Unterschiede der Templat-Effekte in Lösung und auf der Oberfläche bestehen in kinetischen und sterischen Effekten. Die sterischen Effekte bestehen in Einschränkungen der Adsorptionsgeometrie (sterische Hinderung) in der TLM-Kavität, die aus der Nähe der Au(111)-

Oberfläche resultieren. Die sterische Hinderung kann sich so auswirken, dass nur weniger oder schwächere Wasserstoffbrücken in der TLM-Kavität im Vergleich zu dem theoretisch möglichen Fall ohne eine Substratoberfläche möglich sind. Die kinetischen Effekte bei der Adsorption der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bestehen in den aus der Anordnung und den Wechselwirkungen der TLM-Moleküle innerhalb der α -Struktur resultierenden höheren Aktivierungsbarrieren für Änderungen der Konformation der TLM-Moleküle. Diese Effekte werden im Folgenden im Detail betrachtet.

7.4.1 Thermodynamik der Stopper-TLM-Komplexbildung

Die Bildung von einem Prerotaxan-Komplex aus dem Stopper-Molekül und dem tbTLM-Molekül (s. Abschn. 4.1.2) in Lösung ist in Ref. [25] durch die Bildung einer zweifachen Wasserstoffbrücke in der Makrocyclus-Kavität erklärt worden. Die beiden NH-Gruppen zeigen in diesem Fall in das Innere der Kavität (s. Abb. 7.2 b). Bei dem sehr ähnlichen TLM muss folglich derselbe Mechanismus für diese Komplexbildung in Lösung möglich sein, denn seine Kavität ist identisch mit der Kavität des tbTLM-Moleküls. Die tert.-Butyl-Gruppe des tbTLM-Moleküls zeigt nach außen vom Reif und kann somit bei der Durchfädung des Stopper-Moleküls keine Auswirkung durch eine sterische Hinderung oder Blockierung von bestimmten Molekül-Konformationen ausüben.

Bei Raumtemperatur konnte keine Templatwirkung der α -Struktur auf die Adsorption von Stopper-Molekülen in den TLM-Kavitäten festgestellt werden. Bei tiefen Temperaturen (90 - 100 K) wurde hingegen eine sehr schwache Templatwirkung der TLM-Kavitäten nachgewiesen. Die Rotaxansynthese aus dem Stopper und dem sehr ähnlichen tbTLM in Lösung [25] wurde ebenfalls bei möglichst niedrigen in Lösung erreichbaren Temperaturen (268 K) durchgeführt. Damit ist eine hohe Ausbeute von 69 % erzielt worden, die durch einen Templat-Effekt erklärt wurde. Folglich begünstigt eine möglichst niedrige Temperatur die Adsorption des Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität.

Thermodynamisch gesehen ist die Adsorption der Stopper-Moleküle in der TLM-Kavität (im Vakuum) eine chemische Reaktion, die durch eine Entropieabnahme ($\Delta S < 0$) und eine Enthalpieabnahme ($\Delta H < 0$) charakterisiert ist. Die Entropie nimmt ab, weil die Anzahl der Freiheitsgrade im System mit der Adsorption der Stopper-Moleküle abnimmt. Die Enthalpie nimmt ab, weil sich z.B. Wasserstoffbrücken bilden. Damit die Reaktion stattfinden kann ($\Delta G < 0$), muss $\Delta H < T\Delta S$ gelten. Diese Bedingung wird bei tieferen Temperaturen erfüllt, was im Einklang mit den experimentellen Daten ist. Je kleiner der Betrag von ΔH ist, desto niedriger muss die Temperatur T sein, damit das Gleichgewicht in Richtung der Adsorption verschoben wird.

Die Adsorption des Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität in Lösung wurde bei einer deutlich höheren Temperatur (268 K, s. Ref. [25]) beobachtet, als auf der α - oder β -Struktur auf der Au(111)-Oberfläche. Das bedeutet, dass die Adsorption der Stopper-Moleküle in den TLM-Kavitäten in den geordneten α - und β -Strukturen auf der Au(111)-Oberfläche mit einer kleineren Abnahme der Enthalpie ΔH im Vergleich zur Reaktion in Lösung verbunden ist. Da die Enthalpieänderung bei der Durchfädelung im Vakuum hauptsächlich auf der Bildung von Wasserstoffbrücken und auf π - π -Wechselwirkungen beruht, lässt sich vermuten, dass weniger oder schwächere Wasserstoffbrücken in der TLM-Kavität in der α -Struktur im Vergleich zur Lösung gebildet werden.

7.4.2 Kinetische Effekte durch die Wechselwirkungen in der α -Struktur

Die zwei benachbarten NH-Gruppen in der Kavität eines TLM-Moleküls in der α -Struktur zeigen in verschiedene Richtungen relativ zum Inneren der TLM-Kavität (s. Abb. 5.17 und Abb. 7.2 a). Das ist ein wichtiger Unterschied im Vergleich zu der in Ref. [25] gezeigten Geometrie des Prerotaxan-Komplexes in Lösung. Es gibt daher zwei grundsätzlich verschiedene Möglichkeiten, die auftreten können, wenn ein Stopper-Molekül in der Kavität adsorbiert wird. Wenn die Barriere für eine Konformationsänderung¹ des TLM-Moleküls ausreichend niedrig ist, können die Amid-Gruppen in der α -Struktur ihre Richtung ändern. Dieser Fall ist ähnlich dem Fall in Lösung in Ref. [25], bei dem diese Barriere $\sim 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt [83]. Dann könnte auf der Oberfläche durch ein Umklappen einer Amid-Gruppe ein Prerotaxan-Komplex entstehen, und das würde eine starke Anbindung der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bedeuten. Wenn die Barriere für diese Konformationsänderung deutlich höher ist, wird eine schwache Adsorption der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur durch eine H-Brücke in der TLM-Kavität möglich sein. Das würde mit einem schwachen oder mit keinem Templat-Effekt für die Adsorption in der TLM-Kavität verbunden sein, denn es kann prinzipiell mehrere unterschiedliche Stopper-TLM-Komplexe geben, bei welchen das Stopper-Molekül auch außerhalb der TLM-Kavität durch eine H-Brücke am TLM-Molekül gebunden sein kann. Folglich reicht eine einzige H-Brücke nicht aus, damit ein Templat-Effekt bei der Bildung eines Stopper-TLM-Komplexes vorhanden ist.

Die Umorientierung einer der NH-Gruppen des TLM-Moleküls nach innen erfordert den Bruch einer relativ starken H-Brücke in der α -Struktur und evtl. die Änderung der Konformation des TLM-Moleküls. Das ist mit einer großen Akti-

¹ Bei der Rotation einer Amid-Gruppe muss der Bruch von den in den geordneten Strukturen bestehenden Wasserstoffbrücken berücksichtigt werden.

vierungsbarriere von $\sim 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die Änderung der Konformation verbunden [83], und mit einem Energieaufwand von $\geq 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für den Bruch einer Wasserstoffbrücke (s. Abschn. 5.5.1). Der maximale nur auf die Entstehung von Wasserstoffbrücken bezogene Energiegewinn bei der Adsorption eines dem Stopper ähnlichen Moleküls durch seine Amid-Gruppe in der TLM-Kavität wurde zu $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ berechnet (s. Ref. [83], Seite 4780). Dieser Wert setzt voraus, dass diese Amid-Gruppe drei Wasserstoffbrücken (s. Ref. [83], Abb. 2, Komplex mit der Bezeichnung 10-9.5) in der Kavität bei der so veränderten Konformation bildet. Somit folgt, dass wenn ein Stopper-Molekül in der TLM-Kavität adsorbiert, das Stopper-TLM-System max. um $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (d.h. $70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} - 20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei Trennung einer H-Brücke zum Nachbar-Makrocyclus) oder max. $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (bei Trennung von zwei H-Brücken zum Nachbar-Makrocyclus) energetisch tiefer liegt. Die Trennung von zwei Wasserstoffbrücken zum Nachbar-Makrocyclus ist mit einer erhöhten Wahrscheinlichkeit für die Zerstörung der TLM-Schicht an dieser Stelle verbunden. Aus diesen sehr vereinfachten Überlegungen wird ersichtlich, dass von der thermodynamischen Seite keine Hindernisse für die Adsorption der Stopper-Moleküle in die TLM-Kavität und die Ausbildung von drei H-Brücken existieren. Aus thermodynamischer Sicht ist ein gut ausgeprägter Templat-Effekt zu erwarten. Die geordneten TLM-Strukturen müssten dadurch allerdings lokal zerstört werden, weil die für ihre Stabilität wichtigen Wasserstoffbrücken getrennt würden.

Experimentell wurde bei tiefen Temperaturen keine solche Zerstörung beobachtet. Erst bei Raumtemperatur und bei einer hohen Oberflächenkonzentration von Stopper-Molekülen wurde beobachtet, dass die α -Struktur an ihren Inselrändern in kleinen Gruppen aus TLM-Molekülen zerfällt (metastabile Strukturen, s. Abb. 7.17). Möglicherweise bedeutet das, dass die oben beschriebene Änderung der TLM-Konformation nur an bestimmten Inselrändern möglich ist, bei welchen die TLM-Moleküle durch weniger Wasserstoffbrücken im Vergleich zu den TLM-Molekülen im Inneren der α -Insel gebunden sind. D.h. die erforderliche Änderung der Konformation bei einem TLM-Molekül im Inneren der α -Struktur ist durch eine **deutlich höhere Aktivierungsbarriere** im Vergleich zu der in Ref. [83] für ein freies TLM-Molekül berechnete Aktivierungsbarriere von $\sim 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ charakterisiert. Diese deutlich höhere Aktivierungsbarriere lässt sich dadurch erklären, dass ein TLM-Molekül im Inneren der α -Struktur durch vier Wasserstoffbrücken an seine Nachbarn gebunden ist (s. Abschn. 5.5.1) und somit nicht unabhängig von seiner Umgebung seine Konformation ändern kann. Diese höhere Aktivierungsenergie enthält somit Beiträge für das Lösen von Wasserstoffbrücken zu den benachbarten TLM-Molekülen sowie für die Änderungen ihrer Konformation. Die tiefere Temperatur und diese höhere Aktivierungsenergie wirken einer Spaltung von Wasserstoffbrücken oder einer möglichen Änderung der TLM-Konformation entgegen. Deshalb ist in diesem Fall nur eine H-Brücke bei der Durchfädelung des Stopper-Moleküls in die Kavität

eines TLM-Moleküls in der geordneten α -Struktur möglich. Folglich resultiert die schwache Anbindung der Stopper-Moleküle auf der α -Struktur bei tiefen Temperaturen aus einer sehr hohen Aktivierungsbarriere für die Änderung der Konformation des TLM-Moleküls, d.h. der beobachtete schwache Templat-Effekt ist kinetisch bedingt. Bei Raumtemperatur ist die Aktivierungsbarriere für die Änderung der Konformation der TLM-Moleküle, die an den α -Inselrändern durch weniger als 4 H-Brücken gebunden sind, leichter zu überwinden. Daraus resultiert mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Änderung der TLM-Konformation an dieser Stelle. An solchen Stellen kann sich die α -Struktur in Anwesenheit ausreichender Mengen an Stopper-Molekülen zersetzen, wie das experimentell beobachtet wurde.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die Selbstorganisation von Tetralactam-Makrocyclen (TLM) auf Einkristallobereflächen sowie die molekulare Erkennung ausgewählter organischer Moleküle in den selbstorganisierten TLM-Schichten mittels Rastertunnelmikroskopie (STM) untersucht. Das Ziel der Untersuchungen dieser großen Amid-funktionalisierten Makrocyclen war die Aufklärung der zugrunde liegenden Mechanismen ihrer Selbstorganisation auf Oberflächen wie z.B. die Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken sowie ein besseres Verständnis der Rolle der oberflächenbedingten Templat-Effekte für die Strukturbildung und die molekulare Erkennung. Die Tetralactam-Makrocyclen spielen eine wichtige Rolle in der Synthese mechanisch gebundener Moleküle wie z.B. Rotaxanen und Catenanen. Ein besseres Verständnis der Mechanismen bei ihrer Synthese auf Oberflächen kann für zukünftige technologische Anwendungen oberflächengebundener molekularer Maschinen wichtig sein und ist auch ein Ziel dieser Arbeit. Zum Erreichen der gestellten Ziele mussten zwei experimentelle Aufgaben bearbeitet werden. Die erste Aufgabe bestand in der STM-Untersuchung von Monolagen aus den Tetralactam-Makrocyclen auf der Au(111)-Oberfläche im Ultrahochvakuum. Die Untersuchungen zeigten, dass die TLM-Moleküle geordnete Strukturen für Submonolagen- und Monolagenbedeckungen bilden. Die zweite Aufgabe war die Untersuchung der molekularen Erkennung organischer Moleküle in den so erhaltenen geordneten Schichten aus TLM-Molekülen. Die wichtigsten Ergebnisse der durchgeführten Untersuchungen werden im Folgenden zusammengefasst.

Selbstorganisation der TLM-Moleküle auf der Au(111)-Oberfläche

In den letzten Jahren wurde über eine Vielzahl von zweidimensionalen geordneten Strukturen auf Oberflächen berichtet, bei welchen die Moleküle durch Wasserstoffbrücken zusammengehalten werden [120,121]. Allerdings waren diese Moleküle kleiner im Vergleich zu den hier untersuchten Makrocyclen und hauptsächlich planar, und die Wasserstoffbrücken wurden in der Ebene der Moleküle, bzw. parallel zur Oberfläche, gebildet. Auch die Selbstorganisation der in der vorliegenden Arbeit untersuchten großen und nicht planaren Tetralactam-Makrocyclen (TLM) in zweidimensionalen Strukturen auf der Oberfläche beruht auf der Bildung von intermolekularen Wasserstoffbrücken. Die Bildung von Wasserstoffbrücken ist die treibende Kraft für die Entstehung von zwei der beobachteten geordneten Strukturen aus TLM-Molekülen, der s.g. α - und β -Struktur. Die Selbstorganisation der TLM-Moleküle in der α - und β -Struktur erfolgt durch Paare von Wasserstoffbrücken zwischen benachbarten

Makrocyclen, was zusammen mit einer passenden Konformation der Makrocyclen zur Ausbildung von Dimeren, Trimeren und linearen Polymeren (nur in der α -Struktur) aus Makrocyclen führt. Die Anordnung der Trimere bzw. der linearen Polymere auf der Oberfläche resultiert in der Ausbildung der zweidimensionalen geordneten β - bzw. α -Struktur. Diese Ergebnisse wurden aus STM-Aufnahmen bei sehr niedrigen Tunnelströmen in Kombination mit quantenchemischen Berechnungen gewonnen.

Eine wichtige Eigenschaft der TLM-Moleküle, die zur Ausbildung der geordneten Strukturen beiträgt, ist die sterische Abschirmung ihrer reaktiven funktionellen Gruppen von der Au(111)-Oberfläche durch jeweils vier Methylgruppen von jeder Seite der Makrocyclusebene. Dadurch sind die näherungsweise flach liegenden Makrocyclen nur schwach an der Oberfläche durch Physisorption gebunden. Die Beobachtung einer dritten geordneten Struktur (die s.g. η -Struktur) war nur nach Tempern der TLM-Schichten bei hohen Temperaturen möglich. Diese Struktur zeigt eine Anordnung von drei TLM-Molekülen in zyklischen Trimeren und kann chirale Domänen bilden. Es lässt sich vermuten, dass sie durch eine schwache physisorptive Bindung der Makrocyclen auf der Au(111)-Oberfläche in Kombination mit schwachen intermolekularen Wasserstoffbrücken oder auch π - π -Wechselwirkungen zustande kommt. Die vermutete schwache physisorptive Bindung der η -Struktur zur Au(111)-Oberfläche kann bei der α -Struktur wegen der sterischen Abschirmung der reaktiven funktionellen Gruppen (Carbonyl-Gruppen) von der Oberfläche nicht existieren. Bei der η -Struktur wird daher eine veränderte Molekülkonformation vermutet, bei welcher die sterische Abschirmung teilweise aufgehoben wird. Sie lässt sich auf das Tempern bei hohen Temperaturen (400 K) zurückführen, da es bekannt ist, dass das TLM-Molekül sehr flexibel ist, d.h. es besitzt im Bereich bis ca. $60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehrere Konformationen einschließlich solcher, die eine signifikante Deformation des Makrocyclus darstellen.

Zwischen den verschiedenen geordneten Strukturen existieren strukturelle Zusammenhänge. Aufgrund der Beobachtungen in den STM-Bildern kann geschlossen werden, dass sich die β - und die η -Struktur bei einer Erhöhung der Temperatur aus der α -Struktur bilden. Für die β -Struktur existiert vermutlich noch ein zweiter Bildungsweg, nämlich der Zerfall der zyklischen Trimeren der η -Struktur. Allen geordneten Strukturen ist es allerdings gemeinsam, dass sie in der Kristallstruktur des Festkörpers nicht beobachtet werden. Daraus wurde auf die wichtige Rolle des Au(111)-Substrats für die Strukturbildung geschlossen. Im Fall der am meisten untersuchten α -Struktur kann man die Au(111)-Oberfläche als ein strukturloses, planares Templat betrachten, das eine für die Strukturbildung wichtige Planarisierung der TLM-Moleküle auf der Oberfläche bewirkt.

Molekulare Erkennung organischer Moleküle in den TLM-Schichten

Zum Zweck der Untersuchung der molekularen Erkennung wurde eine Substanz (hier auch „Stopper“ genannt) verwendet, die in der Synthese der Rotaxane die Rolle einer Halbachse spielt. Für diese Substanz war bereits aus der Literatur bekannt, dass ein gut ausgeprägter Templat-Effekt bei ihrer Durchfädung in die Kavität der Makrocyclen vom Tetralactam-Typ in Lösung vorhanden ist. Bei der Durchfädung entsteht ein s.g. Prerotaxan-Komplex, der aus einem Makrocyclus und einer Halbachse zusammengesetzt ist.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Untersuchungen der Stopper-Moleküle auf Ag(111) und Cu(111) durchgeführt. Es hat sich herausgestellt, dass direkt nach dem Aufdampfen eine schwache Wechselwirkung zwischen dem Stopper-Molekül und diesen Oberflächen zustande kommt. Nach einem Tempern entstehen geordnete Strukturen aus Stopper-Molekülen. Die geordneten Strukturen aus Stopper-Molekülen auf der Ag(111)- und auf der Cu(111)-Oberfläche können durch einen Zusammenspiel von intermolekularen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen erklärt werden. Das Stopper-Molekül wird dabei auf Ag(111) schwach und auf Cu(111) etwas stärker als auf Ag(111) chemisorbiert. Es lässt sich daher vermuten, dass das Stopper-Molekül auf der noch weniger reaktiven Au(111)-Oberfläche physisorptiv oder nur schwach chemisorptiv (durch die Amid-Gruppe [16]) gebunden wird und die intermolekularen Wechselwirkungen die stärksten Wechselwirkungen des Stopper-Moleküls auf der Au(111)-Oberfläche bilden.

Die Stopper-Moleküle wurden durch Aufdampfen im Ultrahochvakuum auf die TLM-Schichten bei verschiedenen Substrattemperaturen aufgebracht und im STM untersucht. Die gefundenen gut definierten Adsorptionsplätze der Stopper-Moleküle in den Kavitäten der TLM-Moleküle bei niedrigen Temperaturen erwiesen sich als kinetisch stabilisiert, konnten jedoch nicht als thermodynamisch stabil bestimmt werden. Sie wurden außerdem bei Raumtemperatur nicht beobachtet. Stattdessen wurden die TLM-Schichten bei Raumtemperatur an ihren Rändern durch die Stopper-Moleküle teilweise zerstört. Es wurde geschlossen, dass die geordneten TLM-Schichten nur einen schwachen Templat-Effekt hinsichtlich der Durchfädung der Stopper-Moleküle aufweisen. Zwischen diesem Templateffekt und dem gut ausgeprägten Templat-Effekt hinsichtlich der Durchfädung der Stopper-Moleküle in Lösung existiert ein **signifikanter Unterschied**. Eine genauere Analyse der Situation in den geordneten TLM-Schichten hat gezeigt, dass die Ursache für die schwache Templatwirkung vermutlich in der Konformation der TLM-Kavität besteht, die sich von der Konformation der TLM-Kavität im Prerotaxan-Komplex in Lösung [25] durch die Orientierung der NH-Gruppen des Makrocyclus unterscheidet. Im Prerotaxan-Komplex in Lösung zeigen zwei der benachbarten NH-Gruppen ins Innere der TLM-Kavität, während sie beim TLM-Molekül in der geordneten α -Struktur in

fast entgegengesetzten Richtungen zeigen, d.h. nur eine NH-Gruppe zeigt ins Innere der TLM-Kavität.

Eine weitere wichtige Ursache für den beobachteten signifikanten Unterschied in den Templat-Effekten beruht auf einer erhöhten erforderlichen Energie für die Konformationsänderungen der Makrocyclen, die in der geordneten α -Struktur eingebaut sind, gegenüber der für Makrocyclen in Lösung. Die internen Bewegungsfreiheitsgrade jedes TLM-Moleküls im Inneren der α -Struktur sind durch seine Wechselwirkungen (vier Wasserstoffbrücken) mit den Nachbarmolekülen stark reduziert. Eine interne Bewegung wie etwa das Umklappen einer Amid-Gruppe braucht deutlich mehr Energie als dieselbe Bewegung in einem freien TLM-Molekül, da dadurch Wasserstoffbrücken zu den Nachbarn gelöst werden müssen. Diese zusätzliche erforderliche Energie kann als eine Erhöhung der Aktivierungsenergie für die Konformationsänderung des TLM-Moleküls, das in der geordneten Schicht der Makrocyclen gebunden ist, angesehen werden. Die Durchfädelung des Stopper-Moleküls in der TLM-Kavität in den geordneten Schichten ist somit durch eine deutlich höhere Aktivierungsenergie im Vergleich zur Durchfädelung in den TLM-Molekülen in Lösung charakterisiert. Eine zusätzliche Rolle spielt vermutlich auch die Substratoberfläche, die zu einer sterischen Hinderung bei der Durchfädelung des Stopper-Moleküls in der Kavität des Makrocyclus führen kann.

Ausblick

Unter Berücksichtigung der Ursachen für die Unterschiede im Durchfädelungsverhalten der Stopper-Moleküle auf der Oberfläche und in Lösung können die folgenden Richtlinien für zukünftige Untersuchungen der Adsorption von Gast-Molekülen auf den Makrocyclus-Monolagen vorgeschlagen werden: das Gast-Molekül muss in der Makrocyclus-Kavität ohne eine signifikante Änderung ihrer Konformation durch zwei oder drei Wasserstoffbrücken und evtl. auch durch π - π -Wechselwirkungen adsorbieren. Die Adsorptionsgeometrie darf dabei keiner sterischen Hinderung seitens der Substratoberfläche unterliegen. Wenn das Molekül im STM untersucht werden soll, dann soll es eine passende funktionelle Gruppe besitzen, die im STM von den Makrocyclen leicht unterscheidbar ist, und gleichzeitig ausreichend elektrisch leitfähig oder nicht zu groß für die normale zerstörungsfreie Abbildung im STM ist.

Anhang

A Rastertunnelmikroskopieanlage

Die in dieser Arbeit eingesetzte Rastertunnelmikroskopieanlage besteht aus drei UHV-Kammern: Schleuse, Präparationskammer und STM-Kammer. Direkt an der Schleuse ist eine UHV-Magnet-Dreh-Schiebe-Durchführung (hier auch Magnetschiebedurchführung genannt) der Firma VAb (VAb Vakuum-Anlagebau GmbH, Elmshorn, Deutschland) eingebaut. Der Hub der Magnetschiebedurchführung beträgt 1000 mm. In der Präparationskammer steht ein Manipulator zur Verfügung. Dieser Manipulator besteht aus einer Dreh-Schiebe-Durchführung und einem XYZ-Manipulator der Firma VAb. Der Probenhalter dieses Manipulators ist eine hauseigene Entwicklung und erlaubt das Laden und Entladen von Proben- und Spitzenhaltern der Firma RHK, Kühlung mit flüssigem Stickstoff, Heizen mit einem heißen Wolfram-Filament und auch Elektro-nenstoßheizung für die Probenpräparation. Die STM-Kammer ist eine kommerzielle Konstruktion vom Typ UHV300 der Firma RHK Technology, Inc., USA. Übersichten der gesamten Anlage sind in Abbildung A.1 und Abbildung A.2 gezeigt.

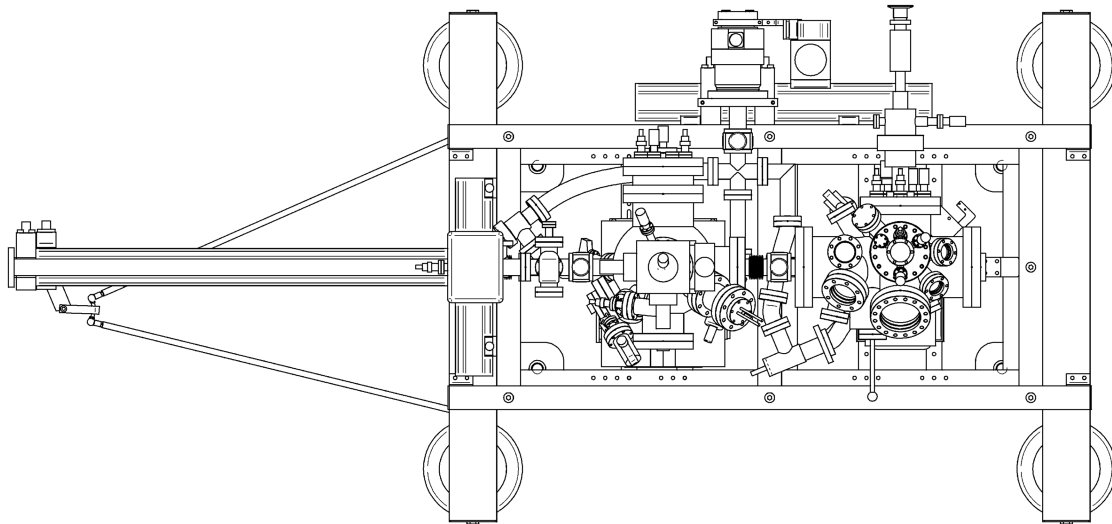


Abbildung A.1: Ansicht der UHV-Anlage von oben. Abmessungen: Breite 1310 mm, Länge 2800 mm (vgl. Abb. 3.7, Seite 32).

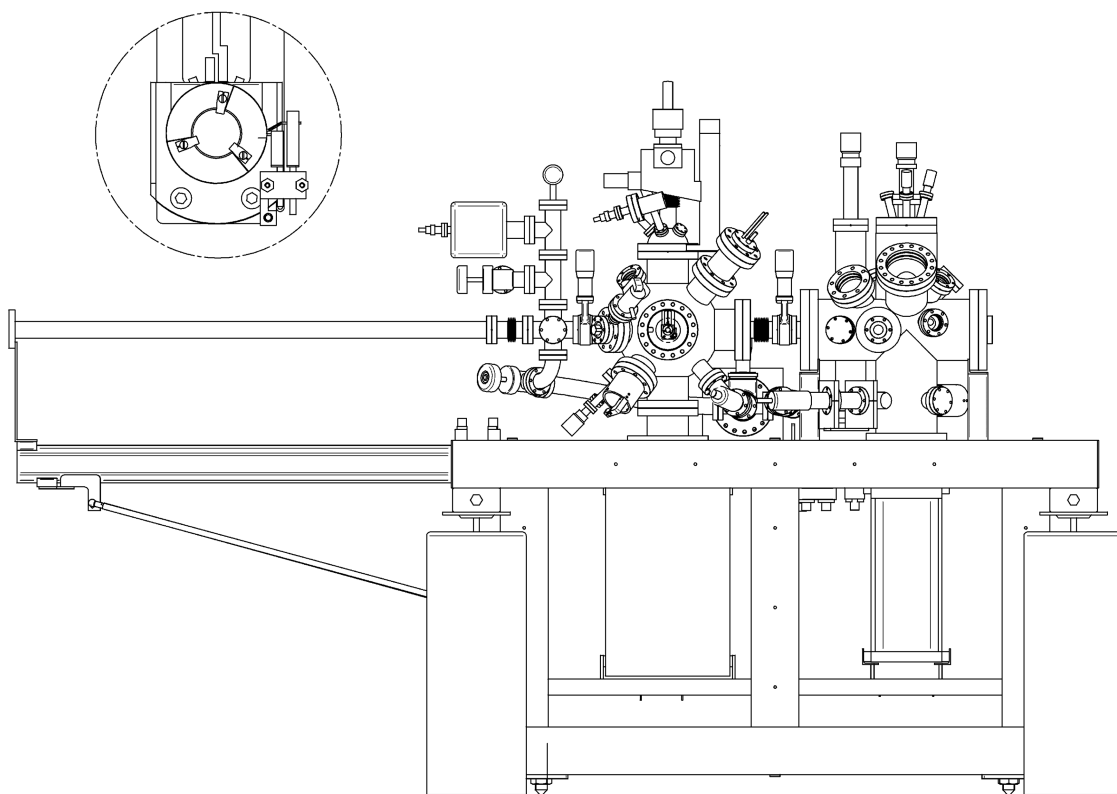


Abbildung A.2: a) Ansicht der UHV-Anlage von vorne. Die Höhe beträgt ca. 1800 mm.
b) Teilweise Ansicht des Probenhalters des Manipulators in der Präparationskammer.

B Piezoaktuatoren

In dieser Arbeit wurden Verfahren zur Kalibrierung des STMs und zur Ermittlung von lateralen Informationen (wie z.B. die Parameter der Einheitszelle einer periodischen Struktur auf der Oberfläche) benutzt. Ein Ziel dieses Abschnitts ist eine Darlegung der für diese Arbeit relevanten Grundlagen der Abstandsmessungen mithilfe von Piezoaktuatoren. Darauf aufbauend werden im Abschn. 3.3 und im Anhang C, D und H die Kalibrierung des STMs und die in dieser Arbeit benutzten Verfahren zur Datengewinnung aus den STM-Daten erläutert.

Die Piezoaktuatoren, die aus PZT-Keramik hergestellt sind, sind grundsätzlich nichtlinear in ihrer Deformation bei angelegtem elektrischen Feld, weil die PZT-Keramik ferroelektrisch ist [61]. Die Nichtlinearität drückt sich in zwei Erscheinungen aus: in der Hysterese der Auslenkung beim Anlegen von elektrischen Feldern und in der Drift der Auslenkung bei konstantem elektrischen Feld als Funktion der Zeit, welche auch als Piezokriechen bezeichnet wird. Generell kann man das Piezokriechen durch eine logarithmische Funktion der Zeit darstellen [61]:

$$L(t) = L_0 \left(1 + \Gamma \log_{10} \left(\frac{t}{0.1 \text{ s}} \right) \right) \quad (\text{B-1})$$

Hier ist $L(t)$ die Auslenkung des Piezoaktuators für eine konstante Spannung U , L_0 ist die Auslenkung 0.1 Sekunden nach dem Anlegen der Spannung U und Γ ist der Kriechfaktor, der die Auswirkung des logarithmischen Anteils bestimmt. Es ist bekannt, dass der Kriechfaktor zwischen 0.01 und 0.02 liegt, und er ist spannungsabhängig [61]. Sowohl L_0 als auch Γ besitzen eine spannungsabhängige Hysterese [61]. Außerdem kann die Gl. (B-1) den beobachteten Verlauf der Auslenkung des Piezoaktuators in den ersten Millisekunden nach dem Anlegen der Spannung nicht korrekt beschreiben. Das ist der s.g. Bereich der dynamischen Reaktion [61]. Daraus folgt, dass die STM-Bilder nur bei niedrigeren Scangeschwindigkeiten unverzerrt sind. Die Verzerrung durch das Piezokriechen ist nicht linear. Im Folgenden wird nur das lineare Verhalten der Piezoaktuatoren betrachtet. Die Ungenauigkeiten der lateralen Abstände in den STM-Bildern, die aus dem Piezokriechen resultieren, werden allgemein als Messfehler betrachtet.

Wenn eine Spannung U_Z zwischen der Innen- und Außenelektrode eines Piezoaktuators vom Rohrscannertyp der Länge L angelegt wird, dann ändert sich seine Länge um ΔL :

$$\Delta L = d_{31} \frac{L}{d_w} U_Z. \quad (\text{B-2})$$

Hier ist d_{31} (s. Ref. [31], S. 215 für Details) der relevante piezoelektrische Koeffizient und d_w ist die Wandstärke des Röhrchens [28]. Wenn die Außenelektro-

de des Röhrenchenscanners in vier Segmente aufgeteilt ist, dann sind Verbiegungen des Piezoelementes in den Richtungen senkrecht zu seiner Achse realisierbar. Sie sind durch Anlegen von antisymmetrischen Spannungen an den gegenüberliegenden Segmenten erreichbar. Die Auslenkung ΔX in X -Richtung ist gegeben durch [50]:

$$\Delta X = 2\sqrt{2}d_{31} \frac{L^2}{\pi D d_w} U_X. \quad (\text{B-3})$$

D ist der Innendurchmesser des Röhrenchens und U_X ist die angelegte Spannung, die an einem von den Segmenten angelegt ist. „Antisymmetrisch“ bedeutet, dass am gegenüberliegenden Segment dieselbe Spannung mit umgekehrter Polarität angelegt ist. Da in diesem Fall die innere Elektrode gleichzeitig für alle äußeren Elektroden als Spannungsreferenz dient, ist sie auf Erdpotential gelegt.

Der Radius der Verbiegung in X -Richtung ist entsprechend der Ref. [50] durch die Gleichung:

$$R_X = \frac{\pi D d_w}{4\sqrt{2}d_{31}U_X} \quad (\text{B-4})$$

gegeben. Aus Gl. (B-3) werden die lateralen Piezokonstanten k_X und k_Y für ein Rohrscanner definiert [50]:

$$k_X = \frac{\Delta X}{\Delta U_X} = \frac{2\sqrt{2}d_{13}L^2}{\pi D d_w} \quad (\text{B-5})$$

und

$$k_Y = \frac{\Delta Y}{\Delta U_Y} = \frac{2\sqrt{2}d_{13}L^2}{\pi D d_w}, \quad (\text{B-6})$$

wobei ΔX bzw. ΔY hier die Änderungen der Auslenkungen bei einer Änderung der angelegten Spannung U_X um ΔU_X bzw. U_Y um ΔU_Y sind. Obwohl die Ausdrücke in Gl. (B-5) und Gl. (B-6) identisch sind, können sich die Piezokonstanten k_X und k_Y praktisch unterscheiden, wenn die technische Ausführung des Scanners mit Ungenauigkeiten verbunden ist. Dabei können verschiedene Ursachen eine Rolle spielen, z.B. nicht symmetrisch gebaute Segmente, unregelmäßige Wandstärke und inhomogen polarisierte Piezokeramik. Das erfordert die experimentelle Bestimmung von k_X und k_Y (siehe Abschnitt 3.3.1).

Die Piezokonstante in der Z -Richtung des Scanners ist entsprechend definiert:

$$k_Z = \frac{\Delta Z}{\Delta U_Z} = \frac{d_{13}L}{d_w}. \quad (\text{B-7})$$

Somit sind diese Piezokonstanten in der Einheit $\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$. Aus praktischen Gründen wird stattdessen die Einheit $\text{\AA}\cdot\text{V}^{-1}$ verwendet.

Die Übersprechung der X - und Y -Richtungen des Scanners kann durch die Piezokonstanten k_{XY} und k_{YX} charakterisiert werden:

$$k_{XY} = \left(\frac{\Delta X}{\Delta U_Y} \right)_{U_X} \quad (\text{B-8})$$

und

$$k_{YX} = \left(\frac{\Delta Y}{\Delta U_X} \right)_{U_Y}. \quad (\text{B-9})$$

Diese Piezokonstanten haben dieselbe Einheit ($\text{m}\cdot\text{V}^{-1}$, bzw. $\text{\AA}\cdot\text{V}^{-1}$). Die Piezokonstante k_{XY} zeigt, wie groß die Auslenkung ΔX bei konstanter Spannung U_X ist, wenn sich U_Y um ΔU_Y ändert. Analoges gilt auch für k_{YX} . Für einen idealen Rohrscanner sind die Piezokonstanten k_{XY} und k_{YX} gleich Null und sein XY -Koordinatensystem ist orthogonal. Bei dem realen Rohrscanner ist die Abweichung dieser Piezokonstanten vom Null ein Maß für die Nichtorthogonalität seines Koordinatensystems.

Die Piezokonstanten können in Matrixform zusammengefasst werden:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_X & k_{XY} \\ k_{YX} & k_Y \end{pmatrix}. \quad (\text{B-10})$$

Für eine Änderung $\Delta \mathbf{U}$ der Spannung \mathbf{U} ergibt sich dann eine Auslenkung $\Delta \mathbf{r}$ des Piezos:

$$\Delta \mathbf{r} = \mathbf{k} \Delta \mathbf{U}, \quad (\text{B-11})$$

bzw.

$$\Delta \mathbf{r} = \begin{pmatrix} \Delta X \\ \Delta Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_X & k_{XY} \\ k_{YX} & k_Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix}. \quad (\text{B-12})$$

Im Idealfall können die Piezokonstanten k_{XY} und k_{YX} vernachlässigt werden und dann gilt:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_X & 0 \\ 0 & k_Y \end{pmatrix}. \quad (\text{B-13})$$

Da die Piezokonstanten der Übersprechung jedoch nicht vernachlässigbar sind, sind die STM-Daten mit einer Verzerrung behaftet und das wurde bei ihrer Auswertung berücksichtigt. Zu diesem Zweck wurde die Nichtorthogonalität des Scanners durch die Piezokonstante k_{XY} ausgedrückt:

$$\mathbf{k} = \begin{pmatrix} k_X & k_{XY} \\ 0 & k_Y \end{pmatrix}. \quad (\text{B-14})$$

Hier wurde die Annahme getroffen, dass k_{YX} gleich 0 ist. Damit wurde angenommen, dass beim Scannen in der X -Richtung keine Auslenkung in der Y -Richtung erfolgt. Diese Annahme ist durch die Wahl¹ der X -Richtung als Referenzrichtung in dieser Arbeit begründet, da es bei dieser technischen Ausführung des Scanners keine präzise Möglichkeit zur Bestimmung der Abweichung der physikalischen X -Richtung des Scanners von der in der Software definierten

¹ Diese Wahl ist willkürlich, denn die Y -Richtung könnte genauso als Referenzrichtung gewählt werden.

X-Richtung ($\Delta U_Y = 0$ V) gibt. Jede andere Richtung beim Scannen, die mit $\Delta U_Y \neq 0$ V charakterisiert ist, lässt sich somit bezüglich der X-Richtung definieren.

Die effektive Länge des Scanners L_{eff} , die als der Abstand vom Rand der Segmente des Scanners bis zum vordersten Atom der Tunnelspitze definiert werden kann (s. Abb. B.1), bestimmt die effektive Größe der Auslenkung ΔX_{eff} bei einem bestimmten Radius der Verbiegung.

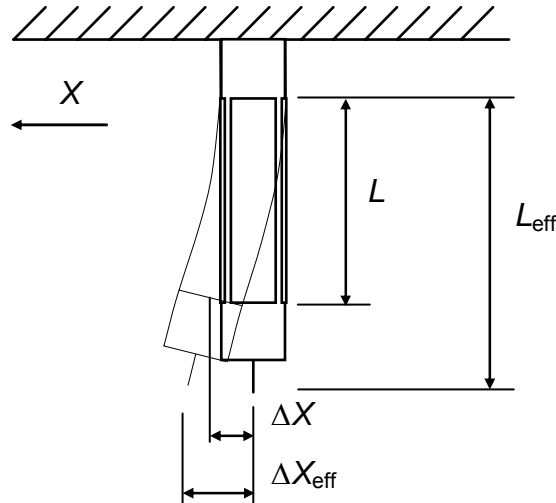


Abbildung B.1: Zusammenhang zwischen der Auslenkung ΔX_{eff} der Tunnelspitze und der effektiven Länge des Scanners L_{eff} bei der Verbiegung des Scanners.

Aus einfachen geometrischen Überlegungen folgt:

$$\frac{L}{L_{\text{eff}}} \approx \frac{\Delta X}{\Delta X_{\text{eff}}}, \quad (\text{B-15})$$

und

$$\Delta X_{\text{eff}} \approx \frac{L_{\text{eff}} \Delta X}{L} = k_{\text{eff}} \Delta X. \quad (\text{B-16})$$

Entsprechend gilt:

$$\Delta Y_{\text{eff}} \approx \frac{L_{\text{eff}} \Delta Y}{L} = k_{\text{eff}} \Delta Y. \quad (\text{B-17})$$

Hier ist k_{eff} eine (temperaturabhängige) Konstante, die für jede Tunnelspitze wegen der unterschiedlichen Länge des Tunneldrahts unterschiedlich ist. Aus Gl. (B-16) folgt, dass für jede Spitze eine unterschiedliche effektive Auslenkung resultiert. Unter Berücksichtigung dieses Effektes kann man analog der Gleichungen (B-5), (B-6), (B-8) bis (B-14) effektive Piezokonstanten und effektive Auslenkungen einführen. Z.B. aus Gl. (B-14) folgt:

$$\mathbf{k}_{\text{eff}} = k_{\text{eff}} \mathbf{k} = k_{\text{eff}} \begin{pmatrix} k_X & k_{XY} \\ 0 & k_Y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{X\text{eff}} & k_{XY\text{eff}} \\ 0 & k_{Y\text{eff}} \end{pmatrix}. \quad (\text{B-18})$$

Die effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ und $k_{Y\text{eff}}$ werden in der in dieser Arbeit benutzten STM-Software zur Ermittlung der gemessenen Abstände verwendet (siehe Tabelle C.2). Bei der Datengewinnung wurden von der STM-Software

SPM32 jedoch etwas verzerrte laterale Abstände in den STM-Bildern ausgegeben, da die Nichtorthogonalität des Scanners nicht berücksichtigt wurde:

$$\Delta \mathbf{r}_{m, \text{verzerrt}} = \begin{pmatrix} \Delta X_{m, \text{verzerrt}} \\ \Delta Y_{m, \text{verzerrt}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{X \text{eff}} & 0 \\ 0 & k_{Y \text{eff}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix}, \quad (\text{B-19})$$

Der Index „m“ (von engl. „measured“) bezeichnet hier den gemessenen Wert, d.h. von der STM-Software ausgegebenen Wert. Die Verzerrung wurde bei der Auswertung der lateralen Abstände durch eine Koordinatentransformation zur Entzerrung (mit dem Koeffizient S für die Nichtorthogonalität) berücksichtigt:

$$\Delta \mathbf{r}_{m, \text{verzerrt}} = \begin{pmatrix} \Delta X_{m, \text{verzerrt}} \\ \Delta Y_{m, \text{verzerrt}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_m. \quad (\text{B-20})$$

In dieser Gleichung werden die im STM-Bild erhaltenen Abstände als durch eine Scherung des unverzerrten Bildes entlang der X -Richtung verzerrt betrachtet. Daraus ergibt sich:

$$\begin{aligned} \Delta \mathbf{r}_m &= \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & S \\ 0 & 1 \end{pmatrix}^{-1} \Delta \mathbf{r}_{m, \text{verzerrt}} \\ &= \begin{pmatrix} 1 & -S \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{X \text{eff}} & 0 \\ 0 & k_{Y \text{eff}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix} \\ &= \begin{pmatrix} k_{X \text{eff}} & S k_{Y \text{eff}} \\ 0 & k_{Y \text{eff}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix} = \mathbf{k}_{\text{eff}} \Delta \mathbf{U} \end{aligned} \quad (\text{B-21})$$

Durch ein Vergleich dieser Gleichung mit Gl. (B-18) sieht man, dass $k_{XY \text{eff}}$ als equivalent von dem Produkt $S \cdot k_{Y \text{eff}}$ angesehen werden kann, daher kann man schreiben:

$$\mathbf{k}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} k_{X \text{eff}} & S k_{Y \text{eff}} \\ 0 & k_{Y \text{eff}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{X \text{eff}} & k_{XY \text{eff}} \\ 0 & k_{Y \text{eff}} \end{pmatrix}, \quad (\text{B-22})$$

bzw.

$$\Delta \mathbf{r}_m = \mathbf{k}_{\text{eff}} \Delta \mathbf{U}. \quad (\text{B-23})$$

Die effektiven Piezokonstanten in Gl. (B-22) werden im Folgenden bei der Ermittlung der Korrekturfaktoren (auch Kalibrierungsfaktoren genannt) für die Kalibrierung verwendet.

C Laterale Kalibrierungsfaktoren bei nicht gedrehtem Scanbereich

Die vom Programm SPM32 ausgegebenen Werte der gemessenen lateralen Abstände ΔX_m bzw. ΔY_m sind in der Regel von den tatsächlichen ΔX_t und ΔY_t verschieden. Der Index „t“ (von engl. „true“) bezeichnet hier den wirklichen Wert. Die wirklichen Werte können ähnlich der Gl. (B-11) zusammengefasst werden:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix}. \quad (\text{C-1})$$

Die Unterschiede beruhen im Idealfall, in dem keine Drift und kein Piezokriechen vorliegen, auf der unzureichenden Genauigkeit der im Programm angegebenen Werte der effektiven Piezokonstanten $k_{X\text{eff}}$ bzw. $k_{Y\text{eff}}$ und evtl. auf einer nicht vernachlässigbaren Nichtorthogonalität des Scanners, die durch die effektive Piezokonstante der Übersprechung $k_{XY\text{eff}}$ beschrieben wird. Zur Charakterisierung und Korrektur dieser Unterschiede können entsprechende Korrekturfaktoren K_X , K_Y und auch Faktoren K_{XY} und K_{YX} der Übersprechung eingeführt werden. Ihre Definition lautet:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \mathbf{K} \Delta \mathbf{r}_m, \quad (\text{C-2})$$

bzw.

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_X & K_{XY} \\ K_{YX} & K_Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix}. \quad (\text{C-3})$$

Die Korrekturfaktoren K_X und K_Y sind im Idealfall gleich 1. Praktisch können sie Abweichungen von Eins im Prozentbereich aufweisen. Es gilt $K_{YX} = 0$ aus denselben Gründen wie bei der Begründung der Annahme ($k_{YX} = 0$) in Gl. (B-14). Folglich lässt sich die Korrekturfaktormatrix \mathbf{K} wie folgt schreiben:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_X & K_{XY} \\ 0 & K_Y \end{pmatrix}. \quad (\text{C-4})$$

Die Korrekturfaktormatrix stellt eine eindeutige Relation zwischen den gemessenen und den wirklichen Abstände auf der Oberfläche dar, wenn die nichtlinearen Verzerrungen durch Piezokriechen und Drift nicht vorhanden wären¹. Man kann Gl. (C-2) benutzen, um Vorschriften für die Extraktion von oberflächenbezogenen Informationen (Abständen) zu bekommen, bei denen die Einflüsse der Drift und des Piezokriechens minimal sind. Wenn man die Gl. (C-4) berücksichtigt, kann man schreiben:

¹ Da aber solche Effekte in der Regel nicht vernachlässigt werden können, wirken sie sich in einer erhöhten Unsicherheit der experimentell bestimmten Korrekturfaktoren aus.

$$\begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix}. \quad (\text{C-5})$$

Wegen der Wahl der X-Richtung als Referenzrichtung lassen sich aus Gl. (C-5) die folgenden wichtigen Schlussfolgerungen über die Messungen von lateralen Abständen bei nicht gedrehtem Scanbereich ziehen:

- Auswirkung bei einem X-Scan

Diese kann man mit dem folgenden Versuch veranschaulichen. Es wird zunächst auf einer Oberfläche mit einer orthogonalen Einheitszelle wie z.B. Cu(100) in einem schnellen Scan in X-Richtung genau entlang der Atomreihen gescannt. Dann gilt:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ 0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ 0 \end{pmatrix}, \quad (\text{C-6})$$

bzw.

$$\Delta X_t = K_x \Delta X_m. \quad (\text{C-7})$$

Die Gesamtlänge $|\Delta \mathbf{r}_t|$ bei dem X-Scan ist von der Übersprechung unbeeinträchtigt. Folglich kann man Abstände, die in X-Richtung gemessen werden, mittels Gl. (C-7) korrigieren.

- Auswirkung bei einem Y-Scan

Beim nächsten Scan (gleicher Versuch) wird in der schnellen Y-Richtung ohne Drehung des Scan-Bereichs gescannt. Wenn dieser Scan nicht genau entlang der Atomreihen verläuft, bedeutet das, dass eine Nichtlinearität des Scanners vorliegt. Die gemessenen und die wirklichen Abstände werden jedoch in der Y-Richtung gemessen. Der gemessene Abstand im nichtorthogonalen XY-Koordinatensystem¹ (siehe Abschn. 3.1.4) in der schnellen Y-Richtung lässt sich so bestimmen:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta Y_m \end{pmatrix}. \quad (\text{C-8})$$

Die wirkliche Verschiebung in Y-Richtung ist von der Übersprechung unbeeinträchtigt:

$$\Delta Y_t = K_y \Delta Y_m, \quad (\text{C-9})$$

die Gesamtlänge $|\Delta \mathbf{r}_t|$ bei dem Y-Scan ist auch unbeeinträchtigt:

$$|\mathbf{r}_t| = |\Delta Y_t| = |\Delta Y_m| K_y. \quad (\text{C-10})$$

Folglich muss man die Korrektur des gemessenen Abstandes ΔY_m nach der Gl. (C-9) durchführen.

- Winkelfehler durch die Übersprechung

¹ Zusätzliche Nichtorthogonalität kann aus Einstellungen in der Software SPM32 resultieren. Das muss durch sorgfältige Überprüfung der Einstellungen der Software und der SPM100 Steuerungseinheit ausgeschlossen werden.

Im selben Versuch kann der Winkelfehler φ bestimmt werden, der durch die Nichtorthogonalität zustande kommt. Dazu wird der Scanbereich in der Software (bzw. das xy-Koordinatensystem) um einen θ -Winkel (typischerweise 1° - 2°) gedreht, bis die schnelle Y-Scanrichtung mit den Atomreihen der Cu(100)-Oberfläche möglichst genau übereinstimmt. Im Rahmen der experimentellen Genauigkeit von $\pm 0.2^\circ$ gilt:

$$\varphi = 90^\circ - \theta. \quad (\text{C-11})$$

Der wirkliche Vektors $\Delta \mathbf{r}_t$ lässt sich durch einer Näherung in Gl. (D-24), die für **kleine** θ -Winkeln (1° - 2°) gilt, aus einer Messung in der schnellen y-Scanrichtung wie folgt ausdrücken:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} \approx \Delta \mathbf{r}_{xyt} \approx \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \Delta y_m \end{pmatrix}. \quad (\text{C-12})$$

D.h. dieser Vektor $\Delta \mathbf{r}_t$ (definiert in dem XY-Koordinatensystem) schließt wegen des Übersprechens einen Winkel ($90^\circ - \varphi$) mit der X-Richtung ein. Der Vektor $\Delta \mathbf{r}_t$ besitzt zwei Komponenten (ΔX_t und ΔY_t). Diese Komponenten kann man so ausdrücken:

$$\Delta Y_t \approx K_y \Delta y_m, \quad (\text{C-13})$$

und

$$\Delta X_t \approx K_{xy} \Delta y_m. \quad (\text{C-14})$$

Der φ -Winkel der Verzerrung (der Nichtlinearität) lässt sich aus geometrischen Überlegungen wie folgt bestimmen:

$$\varphi \approx \arctan \left(\frac{\Delta X_t}{\Delta Y_t} \right) = \arctan \left(\frac{K_{xy}}{K_y} \right). \quad (\text{C-15})$$

Hier ist eine Näherung des Winkelfehlers gegeben. Ein genauer Ausdruck ist in Gl. (D-35) gegeben. Wenn also das STM-Bild wegen der Übersprechung entzerrt werden muss, muss aus dem 90° -Winkel zwischen den x- und y-Richtungen im Bild der Winkel φ subtrahiert werden. Dabei hängt das Vorzeichen des φ -Winkels vom Vorzeichen des Korrekturfaktors der Übersprechung K_{xy} ab.

Der hier beschriebene Versuch ist praktisch sehr schwierig realisierbar, weil eine dazu passende Ausrichtung des Substrats nicht immer vorliegt. Die Gl. (C-15) lässt sich somit nicht direkt zur experimentellen Bestimmung des Korrekturfaktors der Übersprechung K_{xy} verwenden. Dazu eignen sich besser die STM-Messungen bei gedrehtem Scanbereich, die im Anhang D betrachtet werden.

Die Korrekturfaktoren können unter Berücksichtigung der Gl. (B-22), (C-2) und (C-5) zur Ermittlung eines geräteunabhängigen Parameters des Scanners benutzt werden, indem sie auf den effektiven lateralen Piezokonstanten angewendet werden, wie folgt:

$$\begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_X & K_{XY} \\ 0 & K_Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{X\text{eff}} & k_{XY\text{eff}} \\ 0 & k_{Y\text{eff}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix} = \mathbf{Kk}_{\text{eff}} \Delta \mathbf{U}. \quad (\text{C-16})$$

Das Produkt dieser Matrizen ist:

$$\mathbf{Kk}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} K_X & K_{XY} \\ 0 & K_Y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_{X\text{eff}} & k_{XY\text{eff}} \\ 0 & k_{Y\text{eff}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_X k_{X\text{eff}} & K_X k_{XY\text{eff}} + K_{XY} k_{Y\text{eff}} \\ 0 & K_Y k_{Y\text{eff}} \end{pmatrix}. \quad (\text{C-17})$$

Somit kann man die Korrekturmatrix \mathbf{k}_t definieren:

$$\mathbf{k}_t = \mathbf{Kk}_{\text{eff}} = \begin{pmatrix} K_X k_{X\text{eff}} & K_X k_{XY\text{eff}} + K_{XY} k_{Y\text{eff}} \\ 0 & K_Y k_{Y\text{eff}} \end{pmatrix}. \quad (\text{C-18})$$

Diesen Ausdruck kann man weiter so schreiben:

$$\mathbf{k}_t = \begin{pmatrix} k_{Xt} & k_{XYt} \\ 0 & k_{Yt} \end{pmatrix} \quad (\text{C-19})$$

Somit folgt:

$$\mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} k_{Xt} & k_{XYt} \\ 0 & k_{Yt} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta U_X \\ \Delta U_Y \end{pmatrix} = \mathbf{k}_t \Delta \mathbf{U}. \quad (\text{C-20})$$

Dieser Ausdruck zeigt die Bedeutung der wirklichen Piezokonstanten k_{Xt} und k_{Yt} sowie der wirklichen Piezokonstante der Übersprechung k_{XYt} . Diese stellen eine eindeutige Relation zwischen der Oberflächengeometrie und den Scansignalen dar.

Unter Berücksichtigung der Gl. (B-18) kann man das Verhältnis definieren:

$$\vartheta_{XY} = \frac{k_{Xt}}{k_{Yt}} = \frac{k_{X\text{eff}} K_X}{k_{Y\text{eff}} K_Y} = \frac{k_X k_{\text{eff}} K_X}{k_Y k_{\text{eff}} K_Y} = \frac{k_X K_X}{k_Y K_Y} \quad (\text{C-21})$$

Dieses Verhältnis ist unabhängig von der Länge des eingesetzten Tunneldrahts und folglich eine spezifische Konstante des Scanners. Im Idealfall, in dem K_X und K_Y gleich 1 sind und somit $k_{X\text{eff}}$ bzw. $k_{Y\text{eff}}$ genau gleich der entsprechenden Piezokonstanten sind, kann man Gl. (C-21) so schreiben:

$$\vartheta_{XY} = \frac{k_{X\text{eff}}}{k_{Y\text{eff}}} = \frac{k_X}{k_Y} = \frac{\left(\frac{d_{13} I^2}{D d_w} \right)_X}{\left(\frac{d_{13} I^2}{D d_w} \right)_Y}. \quad (\text{C-22})$$

Im letzten Term dieser Gleichung sind nur Parameter des Scanners aufgeführt, wobei die Indizes X und Y die Gültigkeit der Parameter im XY -Koordinatensystem des Scanners bezeichnen und auf die eventuelle Anisotropie der Eigenschaften des Scanners in beiden Richtungen hinweisen. Da diese Parameter des Scanners in der Regel nicht oder nur ungenau bekannt sind, kann auch ϑ_{XY} aus diesen Werten nicht berechnet werden. Stattdessen kann man ϑ_{XY} aus Gl. (C-21) berechnen:

$$\vartheta_{XY} = \frac{k_{X\text{eff}} K_X}{k_{Y\text{eff}} K_Y}. \quad (\text{C-23})$$

Die entsprechenden Werte für $k_{X\text{eff}}$ und $k_{Y\text{eff}}$ sind in der Tabelle C.2 und für K_X

und K_Y in der Tabelle C.3 gegeben. Die resultierenden Werte von ϑ_{XY} sind in der Tabelle C.1 gegeben. Die Kenntnis dieses Faktors kann die Bestimmung des K_X -Korrekturfaktors bei Messungen ermöglichen, bei welchen aus experimentellen Gründen nur K_Y bekannt ist und umgekehrt. Wie man aus der Tabelle C.1 ablesen kann, unterscheiden sich die Mittelwerte des geräteabhängigen Parameters ϑ_{XY} bei den zwei Gruppen von Experimenten um 0.6 %, während die 5%-igen Konfidenzbereiche 3-6 % betragen. Es lässt sich somit aufgrund der experimentellen Genauigkeit vermuten, dass das Parameter ϑ_{XY} bei den Experimenten in dieser Arbeit konstant gewesen ist.

Tabelle C.1: Geräteabhängiger Parameter ϑ_{XY} bei verschiedenen Experimenten. KB 5% bedeutet, dass die Abweichungen als 5%-ige Konfidenzbereiche angegeben sind. Diese Konfidenzbereiche wurden aus den Konfidenzbereichen der Korrekturfaktoren K_X und K_Y durch die Gaußsche Fehlerfortpflanzung ermittelt.

| Experiment | ϑ_{XY} | KB 5 % von ϑ_{XY} |
|------------|------------------|-----------------------------|
| 1-5 | 0.968 | 0.024 |
| 6-9 | 0.963 | 0.057 |

Tabelle C.2: Werte der effektiven Piezokonstanten bei den verschiedenen Experimenten. Die entsprechenden Bezeichnungen im Programm SPM32 sind in der untersten Spalte der Tabelle gegeben.

| Experiment | effektive Piezokonstanten ($\text{nm}\cdot\text{V}^{-1}$) | | |
|-------------------------------|---|-------------------------|-------------------------|
| | $k_{X\text{eff}}$ | $k_{Y\text{eff}}$ | $k_{Z\text{eff}}$ |
| Bezeichnung im Programm SPM32 | X motion per piezo volt | Y motion per piezo volt | Z motion per piezo volt |
| 1-5 | 22.0 | 22.0 | 3.03 |
| 6-9 | 21.72 | 24.44 | 2.60 |

Tabelle C.3: Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} bei den verschiedenen Experimenten. KB 95% bedeutet ein Konfidenzbereich mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5%. VB 95% bedeutet ein Vertrauensbereich von 95% [122].

| Exp. № | K_X | KB 95% von K_X | K_Y | KB 95% von K_Y | K_{XY} | KB 95% von K_{XY} | K_Z | VB 95% von K_Z |
|--------|--------|------------------|-------|------------------|----------|---------------------|-------|------------------|
| 1-5 | 0.9780 | 0.0041 (VB 95%) | 1.010 | 0.026 | -0.020 | 0.023 | 1.019 | 0.013 |
| 6-9 | 1.0061 | 0.0095 | 0.928 | 0.055 | -0.009 | 0.025 | 1.170 | 0.021 |

D Laterale Kalibrierungsfaktoren bei gedrehtem Scanbereich

Die wichtigste Anwendung der STM-Messungen bei gedrehtem Scannbereich ist die möglichst genauere Bestimmung der Parameter der Einheitszelle der untersuchten geordneten Schicht. In diesem Abschnitt werden die Grundlagen dieser Bestimmung betrachtet. Die Schlussfolgerungen erlauben eine bessere Genauigkeit bei der Bestimmung von Winkeln aus den STM-Messungen (s. Abschn. 3.3.3) sowie eine einfachere experimentelle Bestimmung der EZ-Parameter (s. Verfahren III, Anhang H.3).

Die Drehung des Scanfensters um den Winkel θ ist mit einer Drehung seines xy -Koordinatensystems um den gleichen Winkel relativ zum XY -Koordinatensystem identisch. Ausgehend von Gl. (C-2) kann man für das xy -Koordinatensystem ähnlich formulieren:

$$\Delta \mathbf{r}_{xyt} = \mathbf{K}_{xy}(\theta) \Delta \mathbf{r}_{xym}. \quad (\text{D-1})$$

Hier bedeutet der Index „ xy “, dass die Anwendbarkeit der entsprechenden Variablen auf dem gedrehten xy -Koordinatensystem beschränkt ist. Der Vektor $\Delta \mathbf{r}_{xym}$ ist als ein Vektor in einem gemessenen STM-Bild definiert, welches verzerrt sein kann. Durch eine geeignete Koordinatentransformation mithilfe der Matrix $\mathbf{K}_{xy}(\theta)$ kann das gemessene STM-Bild entzerrt werden. Der Vektor $\Delta \mathbf{r}_{xyt}$ entspricht somit dem Vektor $\Delta \mathbf{r}_{xym}$ in dem so entzerrten STM-Bild.

Die Matrix $\mathbf{K}_{xy}(\theta)$ enthält die Information über die Koordinatentransformation in der Form von Korrekturfaktoren, die weiter unten in diesem Abschnitt betrachtet werden. Die folgenden Überlegungen führen zu Ausdrücken für diese Korrekturfaktoren: Man kann durch Koordinatentransformation die Koordinaten eines Vektors $\Delta \mathbf{r}_{xyt}$ im gedrehten xy -Koordinatensystem im XY -Koordinatensystem berechnen, in dem diesem Vektor ein Vektor $\Delta \mathbf{r}_t$ entspricht:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_t \\ \Delta y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_{xyt} \quad (\text{D-2})$$

und umgekehrt

$$\Delta \mathbf{r}_{xyt} = \begin{pmatrix} \Delta x_t \\ \Delta y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_t \\ \Delta Y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_t. \quad (\text{D-3})$$

Entsprechendes gilt für den Vektor $\Delta \mathbf{r}_{xym}$:

$$\Delta \mathbf{r}_m = \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_m \\ \Delta y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_{xym}, \quad (\text{D-4})$$

bzw.

$$\Delta \mathbf{r}_{xy_m} = \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta X_m \\ \Delta Y_m \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_m. \quad (\text{D-5})$$

Aus den Gleichungen (D-1), (D-3) und (D-5) folgt:

$$\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_t = \mathbf{K}_{xy}(\theta) \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_m. \quad (\text{D-6})$$

Hier ist \mathbf{K}_{xy} die gesuchte Matrix mit den Korrekturfaktoren für das gedrehte xy-Koordinatensystem. Durch Umformung ergibt sich:

$$\Delta \mathbf{r}_t = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^{-1} \mathbf{K}_{xy}(\theta) \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \Delta \mathbf{r}_m \quad (\text{D-7})$$

und somit folgt aus Gl. (C-2):

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^{-1} \mathbf{K}_{xy}(\theta) \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix}. \quad (\text{D-8})$$

Diesen Ausdruck kann man so umformen:

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix}, \quad (\text{D-9})$$

bzw.

$$\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^T \mathbf{K}_{xy}^T(\theta) = \left(\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \right)^T, \quad (\text{D-10})$$

und

$$\mathbf{K}_{xy}^T(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^{-1} \left(\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \right)^T, \quad (\text{D-11})$$

$$\mathbf{K}_{xy}^T(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^T \left(\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \right)^T, \quad (\text{D-12})$$

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \left(\begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}^T \left(\begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \right)^T \right)^T. \quad (\text{D-13})$$

Durch Umformung bekommt man:

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & -\sin(\theta) \\ \sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix}, \quad (\text{D-14})$$

bzw.

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos(\theta)K_x & \cos(\theta)K_{xy} - \sin(\theta)K_y \\ \sin(\theta)K_x & \sin(\theta)K_{xy} + \cos(\theta)K_y \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (\text{D-15})$$

und

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \begin{pmatrix} \cos^2(\theta)K_x + \sin^2(\theta)K_y - \cos(\theta)\sin(\theta)K_{xy} & \\ \sin(\theta)\cos(\theta)(K_x - K_y) - \sin^2(\theta)K_{xy} & \\ & \cos(\theta)\sin(\theta)(K_x - K_y) + \cos^2(\theta)K_{xy} \\ & \sin^2(\theta)K_x + \cos^2(\theta)K_y + \cos(\theta)\sin(\theta)K_{xy} \end{pmatrix}. \quad (\text{D-16})$$

Das kann man so zusammenfassen:

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \begin{pmatrix} K_x(\theta) & K_{xy}(\theta) \\ K_{yx}(\theta) & K_y(\theta) \end{pmatrix}. \quad (\text{D-17})$$

Gl. (D-1) lässt sich folglich so schreiben:

$$\Delta \mathbf{r}_{xyt} = \begin{pmatrix} \Delta x_t \\ \Delta y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x(\theta) & K_{xy}(\theta) \\ K_{yx}(\theta) & K_y(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_m \\ \Delta y_m \end{pmatrix} = \mathbf{K}_{xy}(\theta) \Delta \mathbf{r}_{xym}. \quad (\text{D-18})$$

Die Korrekturfaktoren $K_x(\theta)$ und $K_y(\theta)$ sind abhängig vom Drehwinkel θ und von den Korrekturfaktoren K_x , K_y und K_{xy} :

$$K_x(\theta) = \cos^2(\theta)K_x + \sin^2(\theta)K_y - \cos(\theta)\sin(\theta)K_{xy} \quad (\text{D-19})$$

und

$$K_y(\theta) = \sin^2(\theta)K_x + \cos^2(\theta)K_y + \cos(\theta)\sin(\theta)K_{xy}. \quad (\text{D-20})$$

Eine Eigenschaft der Korrekturfaktoren ergibt sich, wenn man Gl. (D-19) und Gl. (D-20) summiert. Für einen gegebenen θ -Winkel ergibt sich:

$$K_x(\theta) + K_y(\theta) = K_x + K_y. \quad (\text{D-21})$$

Somit ist die Bestimmung eines von den Korrekturfaktoren in dieser Gleichung möglich, wenn die anderen drei Korrekturfaktoren bekannt sind.

Die gemischten Komponenten $K_{xy}(\theta)$ und $K_{yx}(\theta)$ lassen sich unter Berücksichtigung der Gl. (D-16) und (D-17) so ausdrücken:

$$K_{xy}(\theta) = \cos(\theta)\sin(\theta)(K_x - K_y) + \cos^2(\theta)K_{xy} \quad (\text{D-22})$$

und

$$K_{yx}(\theta) = \sin(\theta)\cos(\theta)(K_x - K_y) - \sin^2(\theta)K_{xy}. \quad (\text{D-23})$$

Die gemischten Komponenten $K_{xy}(\theta)$ und $K_{yx}(\theta)$ sind in der Regel von der Größenordnung von K_{xy} und sind daher evtl. nicht vernachlässigbar. Bei kleinen θ -Winkeln (1° - 2°) gilt jedoch:

$$\mathbf{K}_{xy}(\theta) = \begin{pmatrix} K_x(\theta) & K_{xy}(\theta) \\ K_{yx}(\theta) & K_y(\theta) \end{pmatrix} \approx \begin{pmatrix} K_x & K_{xy} \\ 0 & K_y \end{pmatrix} = \mathbf{K}. \quad (\text{D-24})$$

Bei $K_x \neq K_y$ ergibt sich eine Verzerrung der bei gedrehtem Scanbereich aufgenommenen STM-Bilder, auch wenn keine Nichtorthogonalität des Scanners vorliegen würde. Im Folgenden wird gezeigt, wie der Winkel der Verzerrung φ von dem Winkel θ abhängig ist und wie die gemessenen Abstände in einem x- oder y-Scan entlang der schnellen Scanrichtung mithilfe der Korrekturfaktoren bei gedrehtem Scanbereich korrigiert werden. Dazu betrachtet man die Vektoren $\Delta \mathbf{r}_{xyt}$ und $\Delta \mathbf{r}_{xym}$ in Gl. (D-18). In einem x-Scan bei einem Winkel $\theta \neq 0^\circ$ gilt $\Delta y_m = 0$ nm. Wenn eine Verzerrung des Bildes vorliegt, dann ist die wirkliche

Verschiebung durch $\Delta y_t \neq 0$ nm charakterisiert. Dann kann man Gl. (D-18) so schreiben:

$$\Delta \mathbf{r}_{xyt} = \begin{pmatrix} \Delta x_t \\ \Delta y_t \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_x(\theta) & K_{xy}(\theta) \\ K_{yx}(\theta) & K_y(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta x_m \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{D-25})$$

Daraus ergibt sich für Δx_t und Δy_t :

$$\Delta x_t = K_x(\theta) \Delta x_m \quad (\text{D-26})$$

und

$$\Delta y_t = K_{yx}(\theta) \Delta x_m. \quad (\text{D-27})$$

Damit erhält man für beide Vektoren $\Delta \mathbf{r}_{xyt}$ und $\Delta \mathbf{r}_{xym}$:

$$\Delta \mathbf{r}_{xyt} = \begin{pmatrix} K_x(\theta) \Delta x_m \\ K_{yx}(\theta) \Delta x_m \end{pmatrix} \quad (\text{D-28})$$

und

$$\Delta \mathbf{r}_{xym} = \begin{pmatrix} \Delta x_m \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (\text{D-29})$$

Der Winkel zwischen den beiden Vektoren ist der Winkel φ der Verzerrung bei einem bestimmten Drehwinkel (θ). Den Winkel zwischen diesen Vektoren kann man aus ihrem Skalarprodukt berechnen:

$$\cos(\varphi) = \frac{\Delta \mathbf{r}_{xyt} \cdot \Delta \mathbf{r}_{xym}}{|\Delta \mathbf{r}_{xyt}| \cdot |\Delta \mathbf{r}_{xym}|}. \quad (\text{D-30})$$

Es ergibt sich somit:

$$\cos(\varphi) = \frac{K_x(\theta)}{\sqrt{K_x^2(\theta) + K_{yx}^2(\theta)}}. \quad (\text{D-31})$$

Diese Gleichung kann man weiter umformen und man bekommt:

$$\tan(\varphi_x) = \frac{K_{yx}(\theta)}{K_x(\theta)}. \quad (\text{D-32})$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (D-23) und Gl. (D-19) erhält man für φ_x :

$$\varphi_x = \arctan \left(\frac{\sin(\theta) \cos(\theta) (K_x - K_y) - \sin^2(\theta) K_{xy}}{\cos^2(\theta) K_x + \sin^2(\theta) K_y - \cos(\theta) \sin(\theta) K_{xy}} \right). \quad (\text{D-33})$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass der Winkel φ_x der Verzerrung desto kleiner sein wird, je kleiner der Drehwinkel θ ist. Der Index „x“ soll hier verdeutlichen, dass diese Gleichung für den Winkel der Verzerrung in einem x-Scan gilt. Analog bekommt man bei einem y-Scan für den Winkel φ_y :

$$\tan(\varphi_y) = \frac{K_{xy}(\theta)}{K_y(\theta)}. \quad (\text{D-34})$$

Unter Berücksichtigung der Gl. (D-22) und Gl. (D-20) erhält man für φ_y :

$$\varphi_y = \arctan\left(\frac{\sin(\theta)\cos(\theta)(K_x - K_y) + \cos^2(\theta)K_{xy}}{\sin^2(\theta)K_x + \cos^2(\theta)K_y + \cos(\theta)\sin(\theta)K_{xy}}\right). \quad (\text{D-35})$$

Diese Zusammenhänge kann man zur Entzerrung benutzen, wenn die Werte der Korrekturfaktoren mit ausreichender Genauigkeit bekannt sind. Aus geometrischen Überlegungen ergibt sich der wirkliche Winkel θ_t , der relativ zur X-Richtung definiert ist, wie folgt:

$$\theta_t = \theta - \varphi. \quad (\text{D-36})$$

Der Winkel θ_t zeigt die wirkliche Verdrehung des xy-Koordinatensystems gegenüber dem XY-Koordinatensystem. Das kann man benutzen, um Winkeln zwischen Richtungen auf der untersuchten Oberfläche mit einer deutlich besseren Genauigkeit im Vergleich zur Genauigkeit bei der direkten Messung in den STM-Bildern zu bestimmen. Die Details zu dieser Winkelbestimmung sind im Abschnitt 3.3.3 gegeben.

Bei einer Auswertung von STM-Daten (Abständen), die in einem gedrehten Scan entlang der schnellen Scanrichtung gewonnen sind, ist vor allem der Zusammenhang zwischen den gemessenen und den wirklichen Längen durch die so ermittelten Korrekturfaktoren von einem Interesse. Diese Längen lassen sich aus Gl. (D-28) und (D-29) berechnen:

$$|\Delta \mathbf{r}_{xyt}| = \Delta x_m \sqrt{K_x^2(\theta) + K_{yx}^2(\theta)}, \quad (\text{D-37})$$

bzw.

$$|\Delta \mathbf{r}_{xym}| = \Delta x_m. \quad (\text{D-38})$$

Daraus ergibt sich eine Vorschrift, wie solche Abstände korrigiert werden:

$$|\Delta \mathbf{r}_{xyt}| = |\Delta \mathbf{r}_{xym}| \sqrt{K_x^2(\theta) + K_{yx}^2(\theta)} = |\Delta \mathbf{r}_{xym}| \cdot K_{x,yx}(\theta). \quad (\text{D-39})$$

Der hier eingeführte Korrekturfaktor $K_{x,yx}(\theta)$ wird im Folgenden als Gesamtkorrekturfaktor für die gemessenen Abstände entlang der schnellen Scanrichtung in einem x-Scan bezeichnet:

$$K_{x,yx}(\theta) = \sqrt{K_x^2(\theta) + K_{yx}^2(\theta)}. \quad (\text{D-40})$$

Dieser Korrekturfaktor wird bei der Ermittlung der wirklichen Abstände aus den gemessenen benutzt. Bei bekannten Substraten muss er zur Bestimmung der einfachen Korrekturfaktoren K_x , K_y und K_{xy} benutzt werden, falls die Kalibrierungsmessungen im gedrehten Scanbereich durchgeführt wurden. Analog bekommt man einen Gesamtkorrekturfaktor für den y-Scan im gedrehten Scanbereich:

$$K_{y,xy}(\theta) = \sqrt{K_y^2(\theta) + K_{xy}^2(\theta)}. \quad (\text{D-41})$$

E Theoretische Berechnungen zu den Strukturmodellen

E.1 TLM und Stopper

Diese Rechnungen wurden von Dr. Barbara Kirchner¹ und Dr. Werner Reckien¹ durchgeführt.

Die Berechnungen der TLM-Aggregate und der Stopper-Moleküle (in der linearen und in der gebogenen Konformation) sind für isolierte Aggregate und Moleküle ohne zusätzliche Beschränkungen gemacht worden. Die Ergebnisse für die TLM-Aggregate sind zum Teil in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ohne Berücksichtigung der Effekte der Au(111)-Oberfläche, was im Einklang mit einer schwachen physisorptiven Bindung steht. Die berechneten Dimere und Trimere aus TLM-Molekülen, welche in Abbildung 5.16 (b) und Abbildung 5.20 gezeigt sind, sind die Bausteine der α -, bzw. β -Struktur. Zum Zweck der effektiven Nutzung der Rechenzeit ist eine schrittweise Prozedur benutzt worden. Zuerst wurden die Strukturen durch molekularmechanischen Rechnungen mit der Implementierung des OPLS-AA-Kraftfeldes [123] in der MacroModel 8.0 Suite [124,125] optimiert. Diese Strukturen sind dann auf dem semiempirischen AM1-Niveau [126] der Theorie unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 98 [127] optimiert worden. Die Endstrukturen sind durch DFT-Rechnungen mit dem gradient-korrigierten reinen Dichtefunktional BP86 von Becke und von Perdew [128,129] in Kombination mit der "resolution-of-the-identity"-Technik [130-132] generiert worden, wie das in der TURBOMOLE 5.6 Suite [133] implementiert ist. Für diese Rechnungen wurde der Basisatz SV(P) [134] aus der TURBOMOLE-Bibliothek angewendet. Die durch DFT ermittelte intermolekulare Abstände (bzw. die Länge $|\mathbf{a}|$ in der α -Struktur) ist etwas kleiner (5%) als der experimentell bestimmte Wert. Das beruht wahrscheinlich auf kleine zusätzliche Einflüsse der Au(111)-Oberfläche und der zusätzlichen Nachbarmoleküle innerhalb der sich zweidimensional erstreckenden α -Struktur. Diese zusätzlichen Einflüsse sind in den Berechnungen nicht berücksichtigt worden. Deswegen wurden die intermolekularen Abstände in den in Abbildung 5.16 (a) und Abbildung 5.17 gezeigten Modellen der Einheitszelle um 5% in der Richtung des Vektors $|\mathbf{a}|$ vergrößert. Für den Trimer in der β -Struktur wird dieselbe Übereinstimmung zwischen DFT- und experimentellen Daten vermutet. Das konnte jedoch experimentell nicht überprüft werden, denn der intermolekulare Abstand ist ein interner Abstand in der β -Einheitszelle, welcher eine höhere experimentelle Unsicherheit hat.

¹ Adresse: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 1, 53115 Bonn (DE).

Die Stopper-Moleküle und die Dimere aus Stopper-Molekülen wurden zuerst durch molekularmechanischen Rechnungen mit der Implementierung des OPLS-AA-Kraffteldes [123] in der MacroModel 8.0 Suite [124,125] optimiert, danach wurden sie auf dem semiempirischen AM1-Niveau [126] der Theorie unter Verwendung des Programmpakets Gaussian 98 [127] optimiert. Die Endstrukturen wurden durch DFT-Rechnungen mit dem gradient-korrigierten reinen Dichtefunktional BP86 von Becke und von Perdew [128,129] in Kombination mit der "resolution-of-the-identity"-Technik [130-132] generiert, wie das in der TURBOMOLE 5.6 Suite [133] implementiert ist. Für diese Rechnungen wurde der Basis-Satz SV(P) [134] aus der TURBOMOLE-Bibliothek angewendet. Bei den Stopper-Dimeren, die aus Stopper-Molekülen in der linearen Konformation bestehen, gab es keinen sicheren Nachweis ihrer Existenz auf den untersuchten Oberflächen zur Beurteilung der Abweichungen. Dimere aus Stopper-Molekülen in der gebogenen Konformation wurden auf die Cu(111)-Oberfläche in der K1-Struktur vermutet (s. Abschn. 6.4.7). Die Geometrie dieser Dimere ist möglicherweise durch ihre chemisorptive Bindung auf der Cu(111)-Oberfläche gestört. Es lässt sich jedoch qualitativ feststellen, dass die K1-Struktur relativ gut mit Hilfe der berechneten Molekülgeometrie dieser Stopper-Dimere erklärt werden kann (s. Abb. 6.14).

E.2 tbTLM

Die theoretischen Rechnungen wurden von Dr. Hieringer¹ und Prof. Dr. Görling² durchgeführt.

Die quanten-chemischen Rechnungen des freien Moleküls sind als DFT Rechnungen (B3LYP [135,136] und lokalisierte Hartree-Fock-Rechnungen [137] mit dem Dunning's cc-pVDZ Basis Satz [138]) mithilfe der Programmpakete GAUSSIAN03 [136] und TURBOMOLE 5.7 [139] durchgeführt worden [21]. Die Struktur des Reifs in Abbildung 4.3 (b) beruht auf einer B3LYP-Geometrieoptimierung. Die anfängliche Geometrie für diese Optimierung wurde durch eine grobe Analyse der potentiellen Energie auf dem semiempirischen Niveau erhalten. Zur Bestimmung von physikalisch sinnvollen Energien der HOMO- und LUMO-Zustände wurden lokalisierte Hartree-Fock-Rechnungen der tbTLM-Molekülstruktur durchgeführt. Die Rechnungen der HOMO- und LUMO-Zustände zeigen Eigenwerte für HOMO und LUMO von -7.86 eV und -4.78 eV. Somit ergibt sich eine Bandlücke von 3.08 eV [21].

¹ Adresse: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 1, 53115 Bonn (DE).

² Adresse: Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Erlangen, Egerlandstraße 3, 91058 Erlangen (DE)

F Tunnelspitzenpräparation durch elektrochemisches Ätzen

In der Literatur sind mehrere Experimente zur Herstellung von Pt/Ir-Tunnelspitzen durch elektrochemisches Ätzen vorhanden [140-142]. Die hier verwendete Methode unterscheidete sich von diesen durch die chemische Zusammensetzung der Lösung. Außerdem wurde hier die Lösung in Form von einer dünnen Lamelle zwischen der zu ätzenden Pt/Ir-Draht (s. Abschn. 3.1.6) und einer ringförmigen Elektrode (Innendurchmesser ca. 7-8 mm) gehalten, die aus demselben Typ von Pt/Ir-Draht gemacht war. Eine schematische Darstellung des Aufbaus zum Spitzenätzen ist in Abbildung F.1 gezeigt. Die Lamelle bildet sich infolge der Einstellung eines Gleichgewichts der Kräfte, die aus der Oberflächenspannung der Lösung und der Benetzung der metallischen Elektroden mit der Lösung resultieren. Die Lösungszusammensetzung¹ war: 0.1 bis 0.2 g KSCN (Kalium Thiocyanat), 1 bis 2 g NaOH (Natrium Hydroxid) auf ca. 50 g H₂O (destilliertes Wasser). Für den Ätzprozess wurde AC Spannung (Rechtecksignal, ca. 1 kHz) mit einer Amplitude von ± 5 V verwendet. Nach dem Abbruch der Spitze von dem Draht fiel sie in einen passenden Halter. Anschließend wurde die so präparierte Spitze mit Azeton gereinigt.

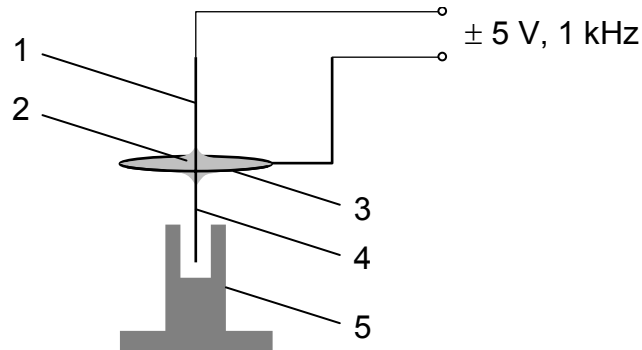


Abbildung F.1: Schematische Darstellung des Aufbaus zum Spitzenätzen. Bezeichnungen: 1 - oberer Teil des Tunneldrahts, dessen Tunnelspitze nach dem Ende des Prozesses nicht verwendbar ist; 2- Elektrolyt-Lamelle; 3 - ringförmige äußere Elektrode; 4 - unterer Teil des Tunneldrahts, dessen Tunnelspitze verwendet werden kann; 5 - Tunneldrahtfänger, d.h. ein Gefäß, in dem der fallende Teil des Tunneldrahts (4) ohne mechanisches Berühren der Tunnelspitze aufgenommen wird. Bemerkung: Der Tunneldraht hat eine Länge von 5 - 10 mm. Unter Tunnelspitze versteht man hier nur den sehr kleinen Bereich an einem Ende des Tunneldrahts, der am Tunnelprozess beteiligt ist.

¹ Die Zusammensetzung wurde freundlicherweise durch D. Friebel aus der Arbeitsgruppe Wandelt (Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Bonn, Wegelerstr. 12, 53115, Bonn) mitgeteilt.

G Angaben zu den verwendeten Substanzen

G.1 TLM

Abkürzung von „Tetralactam Makrocyclus“

Formel: $C_{60}H_{64}N_4O_4$

Mittlere Molekülmasse: 905.05 amu;

Kristallstrukturanalyse: siehe Abbildung G.1

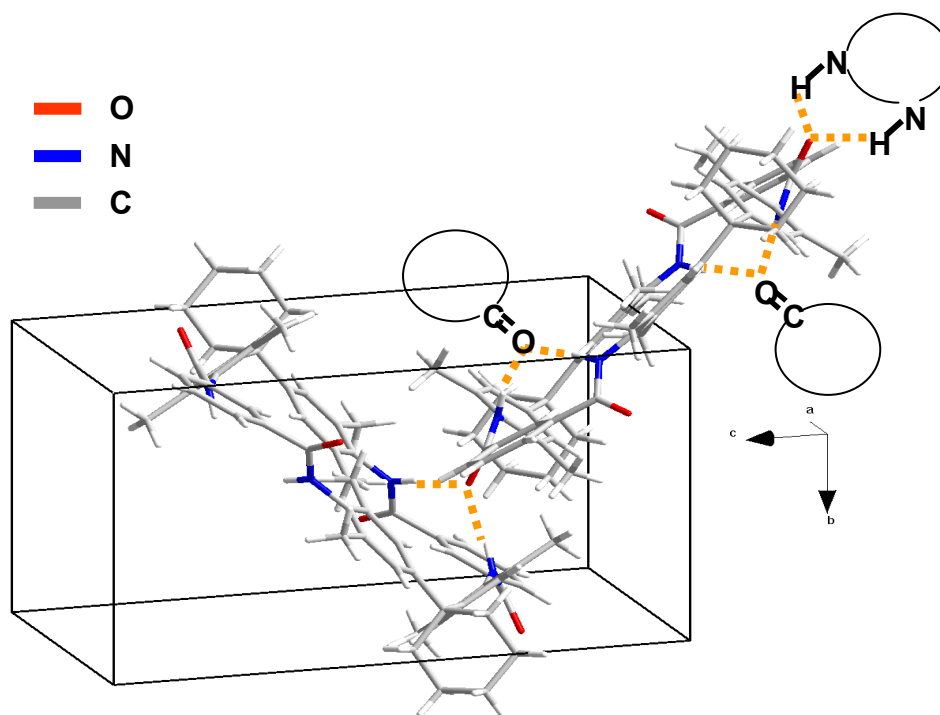


Abbildung G.1: Graphische Darstellung der Einheitszelle der Festkörperstruktur vom TLM-Makrocyclus. Raumgruppe: P21/c (Nr. 14); Parameter der Einheitszelle: $a = 15.0288(2) \text{ \AA}$, $b = 9.5142(1) \text{ \AA}$, $c = 18.3963(2) \text{ \AA}$, $\beta = 108.25(0)^\circ$; Dichte: $1.24 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$. Die Analyse wurde von Dr. M. Nieger durchgeführt.

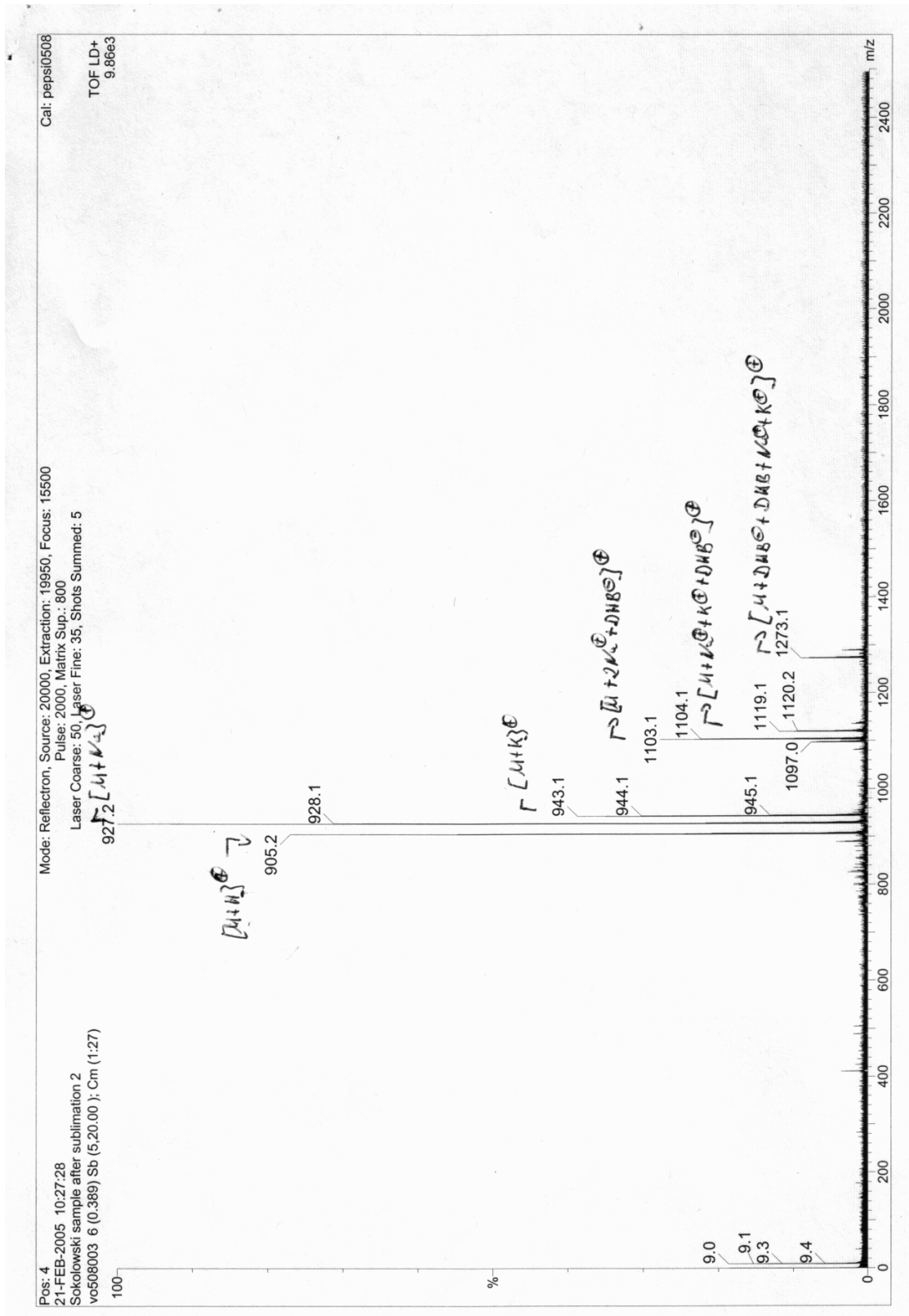


Abbildung G.2: MALDI-TOF Massenspektrum der TLM Substanz nach der Sublimation. (Analyse durchgeführt von Dr. T. Felder)

G.2 tbTLM

tbTLM ist eine Abkürzung von: „tert.-Butyl funktionalisierter Tetralactam Makrocyclus“.

Formel: $C_{64}H_{72}N_4O_4$

Mittlere Molekülmasse: 961.3 amu

Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck nach [143]: oberhalb von 573 K

G.3 Stopper

Formel: $C_{32}H_{26}N_2O$

IUPAC-Bezeichnung: 4-amino-N-(4-trityl-phenyl)-benzamide

Mittlere Molekülmasse: 454.56 amu

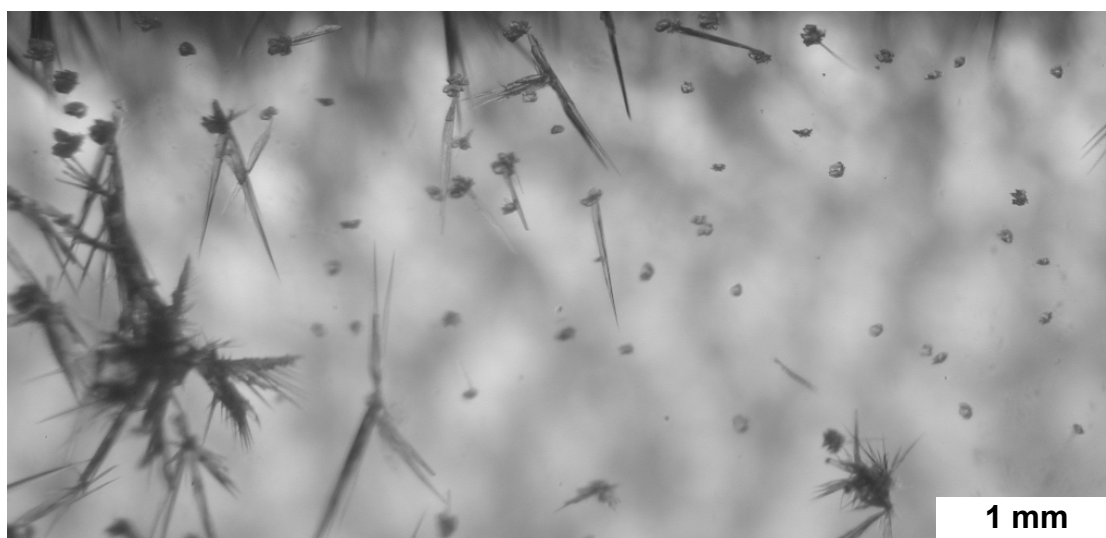


Abbildung G.3: Lichtmikroskopische Aufnahme der durch Sublimation gereinigten Substanz Stopper. Es werden lange nadelförmige Kristalle im Sublimat an der Innenwand des Sublimationsrohrs beobachtet.

G.4 Substrate

Tabelle G.4: Allgemeine Angaben zu den verwendeten Substraten. Bemerkungen:
⁽¹⁾ Bei Raumtemperatur, ⁽²⁾ theoretisch berechnet aus der Geometrie der Einheitszelle.

| Eigenschaft | Cu | Ag | Au |
|---|-------------------------------------|---------------------------------------|--|
| rel. Atommasse [144] | 63.546 | 107.87 | 196.97 |
| Kristallstruktur (Daten aus Ref. [145]) | fcc | fcc | fcc |
| Schmelzpunkt (K) (Daten aus Ref. [34]) | 1357 | 1234 | 1336 |
| Gitterkonstante ⁽¹⁾ (nm) (Daten aus Ref. [145]) | 0.361 | 0.409 | 0.408 |
| (111)-Oberfläche: Stufenhöhe (nm) | 0.21 [146] 0.2084 ⁽²⁾ | 0.2359 [147] 0.2361 ⁽²⁾ | ~ 0.25 [36,90] 0.24 [91] 0.235 [92] 0.2356 ⁽²⁾ |
| (111)-Oberfläche: Abstand benachbarter Atome (nm) | 0.256 [148] | 0.2889 [147] | s. Abschn. 4.3.1 wegen der Rekonstruktion |
| Austrittsarbeit der (111)- Oberfläche (eV) (Daten aus Ref. [149]) | 4.94 | 4.56 | 5.31 |

H Bestimmung der Einheitszelle mit STM

Die Einheitszellen der geordneten periodischen Strukturen, von denen STM-Aufnahmen vorliegen, wurden in dieser Arbeit auf verschiedene Weisen bestimmt, die im Folgenden beschrieben sind. Sie werden als Verfahren bezeichnet.

H.1 Verfahren I (Verfahren für direkte Messungen der EZ-Parameter)

Die Ermittlung der Einheitszellengeometrie aus den STM-Bildern durch direkte Messung in den Bildern ist hier das s.g. direkte Verfahren. Dazu wurde in dieser Arbeit die im Abschn. 3.1.8 beschriebene Software verwendet. Im Cursor-Modus „Angle/Lattice“ lässt sich eine geometrische Darstellung der Einheitszelle manuell an die Topographie im STM-Bild anpassen. Daraus ergeben sich die Parameter der Einheitszelle. Diese Bestimmung ist oft mit erheblichen Ungenauigkeiten verbunden, die auf Drift und Piezokriechen beruhen, wie anhand eines Beispiels in der Abbildung H.1 gezeigt ist.

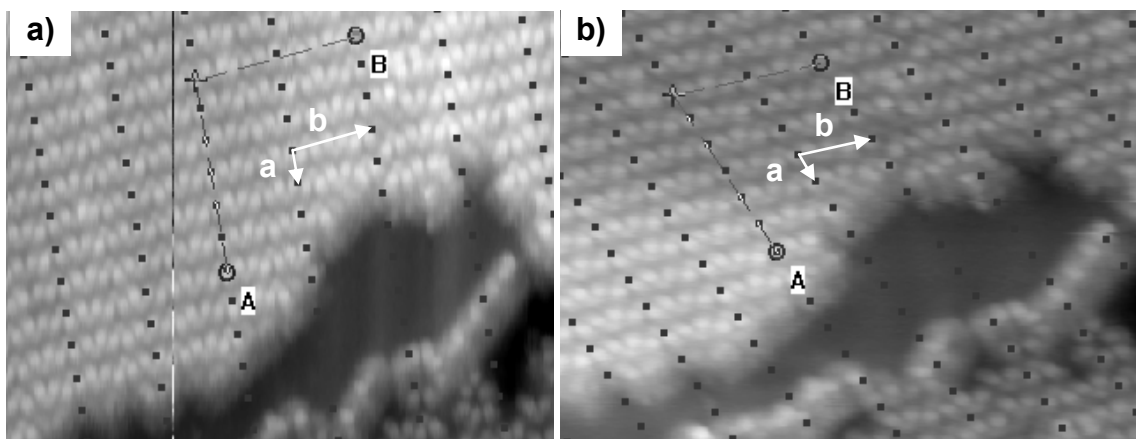


Abbildung H.1: Auswertung der Geometrie der Einheitszelle der α -Struktur vom TLM nach dem (direkten) Verfahren I, STM-Messung bei ~ 90 K. Die großen Unterschiede zwischen den gemessenen Einheitszelle-Parameter resultieren aus der Verzerrung der Bilder durch thermische Drift. a) Ein STM-Bild in der schnellen Scanrichtung Y. Parameter: $|\mathbf{a}| = 1.42$ nm, $|\mathbf{b}| = 3.61$ nm, γ (Winkel zwischen \mathbf{a} und \mathbf{b}) = 96.2° . b) Ein STM-Bild an derselben Stelle in der schnellen Scanrichtung X. Parameter: $|\mathbf{a}| = 1.36$ nm, $|\mathbf{b}| = 3.28$ nm, $\gamma = 68.6^\circ$.

Der Unterschied zwischen den so bestimmten Parametern ist relativ groß. Bezogen auf die Mittelwerte beträgt er für den Winkel γ 33.4 %, für die Vektoren \mathbf{a} und \mathbf{b} entsprechend 3.7 % und 9.7 %. Dieses Verfahren ist nur dann vorzuziehen, wenn die Verzerrungen der STM-Messungen durch Drift und Piezokriechen vernachlässigbar sind. Eine zusätzliche Quelle für Messfehler ist die Nichtorthogonalität des Scanners.

Zur Bestimmung der Parameter der Einheitszelle werden Bilder bei unterschiedlichen schnellen Scanrichtungen unter Berücksichtigung der möglichen Wege zur Beseitigung oder Reduktion der Messfehler (s. Abschn. 3.2) aufgenommen. Für die Parameter der Einheitszelle werden die Mittelwerte und die Standardabweichungen s bestimmt. Die Ergebnisse werden mit durch 95%-igen Vertrauensbereichen angegeben, die mithilfe der Student-Verteilung bestimmt werden [122]. Eine Voraussetzung für die Bestimmung der korrekten Werten ist eine sehr genaue Kalibrierung des STMs (d.h. die Korrekturfaktoren sind gleich 1.000 ± 0.000). Anderenfalls ist vor der Auswertung des STM-Bildes eine Entzerrung¹ erforderlich. Diese Entzerrung besteht in einer Änderung der Abmessungen des Bildes in solcher Weise, so dass die um den entsprechenden Korrekturfaktor korrigierten Abmessungen erreicht sind.

H.2 Verfahren II (bei einem Drehwinkel $\theta = 0^\circ$)

Hier werden die im Abschn. 3.2.1 erwähnten Methoden zur Vermeidung der Drift angewendet. Die Messung von lateralen Abständen im STM-Bild erfolgt in der schnellen Scanrichtung². Ein Beispiel ist in Abbildung H.2 gegeben.

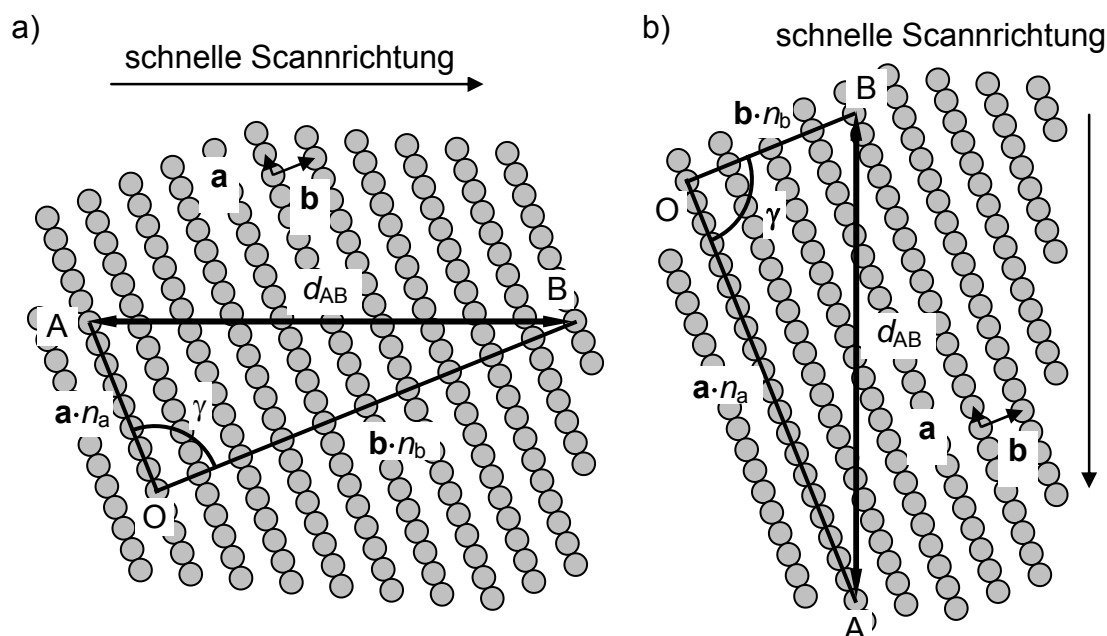


Abbildung H.2: Messung von Abständen im Verfahren II. d_{AB} ist die gemessene Länge der Strecke AB. \mathbf{a} und \mathbf{b} sind die Vektoren der Einheitszelle, γ ist der Winkel zwischen \mathbf{a} und \mathbf{b} . n_a bzw. n_b ist die Anzahl der Wiederholungen von \mathbf{a} entlang OA bzw. von \mathbf{b} entlang OB im Dreieck AOB. a) Die schnelle Scanrichtung ist die X-Richtung. b) Die schnelle Scanrichtung ist die Y-Richtung.

¹ Die Verzerrung durch thermische Drift bei den Bildern in Abbildung H.1 ist viel höher im Vergleich mit den Abweichungen durch die Korrekturfaktoren, deswegen wurde keine Entzerrung der Bilder mit Hilfe der Korrekturfaktoren vorgenommen.

² Kleine Abweichungen der gemessenen Strecken von der Scanrichtung im Bild (bis ca. 2°) sind zulässig, können jedoch zu einer höheren Unsicherheit der EZ-Parameter führen.

In der Abbildung H.2 wird der laterale Abstand d_{AB} gemessen, der gleich der Länge der Strecke AB im Dreieck AOB ist. Der gemessene Abstand d_{AB} entspricht einem theoretisch durch den Kosinussatz berechneten Abstand D_{AB} :

$$D_{AB} = \sqrt{(n_a|\mathbf{a}|)^2 + (n_b|\mathbf{b}|)^2 - 2n_a n_b |\mathbf{a}||\mathbf{b}|\cos(\gamma)}. \quad (\text{H-1})$$

In der Gl. (H-1) ist n_a die Anzahl der Wiederholungen des Vektors \mathbf{a} entlang der Strecke OA und n_b bzw. entlang OB. In Abbildung H.2 (a) sind die Vektoren \mathbf{OA} , bzw. \mathbf{OB} gleich gerichtet mit \mathbf{a} , bzw. mit \mathbf{b} . Die Zahlen n_a und n_b sind in diesem Fall positiv. In Abbildung H.2 (b) sind die Vektoren \mathbf{OB} und \mathbf{b} gleich gerichtet, aber die Vektoren \mathbf{OA} und \mathbf{a} entgegen gerichtet. In diesem Fall ist n_b positiv und n_a negativ.

Bei diesem Verfahren kann man zwei Fälle unterscheiden. Im ersten Fall, bei dem die Korrekturfaktoren bekannt sind, kann man die Einheitszelle einer Oberfläche mit unbekannter Geometrie bestimmen. Im zweiten Fall kann man ausgehend von einer Oberfläche mit bekannter Geometrie die Korrekturfaktoren des STMs bestimmen. Im Folgenden werden die zwei Fälle separat betrachtet.

Bestimmung der Einheitszelle einer unbekanntem Struktur

Im ersten Fall (einer unbekanntem Struktur) hat man in der Gleichung (H-1) drei Unbekannten - $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ . Für die Ermittlung der Unbekannten sind folglich mindestens drei unabhängigen STM-Messungen an der gleichen Struktur erforderlich. Außerdem sollen die Korrekturfaktoren K_X und K_Y bekannt sein, damit die gemessenen Werte d_{AB} aus jeder solchen Messung durch Gl. (3-4) und Gl. (3-5) korrigiert werden, bevor das Gleichungssystem gelöst wird. Bei N STM-Messungen (davon mindestens drei unabhängigen) des Abstandes d_{AB} kann man den Zusammenhang zwischen d_{AB} und D_{AB} durch das folgende Gleichungssystem ausdrücken:

$$d_{AB,i} = D_{AB,i}(\mathbf{P}) + e_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{H-2})$$

In diesem Gleichungssystem sind die korrigierten d_{AB} -Abstände verwendet. Hier sind e_i die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten. In dieser Schreibweise ist \mathbf{P} der Vektor der Unbekannten, dessen Komponenten P_1 , P_2 und P_3 die EZ-Parameter $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ sind:

$$\mathbf{P} = (P_1 \quad P_2 \quad P_3) = (|\mathbf{a}| \quad |\mathbf{b}| \quad \gamma). \quad (\text{H-3})$$

Zur vereinfachten Darstellung kann man das Gleichungssystem (H-2) so schreiben:

$$\mathbf{d}_{AB} = \mathbf{D}_{AB}(\mathbf{P}) + \mathbf{e}, \quad (\text{H-4})$$

wobei \mathbf{d}_{AB} , \mathbf{D}_{AB} und \mathbf{e} N -dimensionalen Vektoren sind:

$$\mathbf{d}_{AB} = \begin{pmatrix} d_{AB,1} \\ \vdots \\ d_{AB,N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{D}_{AB} = \begin{pmatrix} D_{AB,1} \\ \vdots \\ D_{AB,N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_N \end{pmatrix}.$$

Damit man eine Schätzung des Modellparameters \mathbf{P} bekommt, muss man das Gleichungssystem (H-2) lösen. Da die einzelnen Gleichungen jedoch nicht-linear in den Parametern $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ sind, wird eine nichtlineare Regression entsprechend der Ref. [150] verwendet. Durch die in Ref. [150] durchgeführten Umformulierungen erhält man das folgende nichtlineare Gleichungssystem:

$$\mathbf{M}_N^T(\mathbf{P}) \cdot \mathbf{D}_{AB}(\mathbf{P}) = \mathbf{M}_N^T(\mathbf{P}) \cdot \mathbf{d}_{AB}. \quad (\text{H-5})$$

In diesem Gleichungssystem ist $\mathbf{M}_N^T(\mathbf{P})$ die transponierte Matrix der Matrix $\mathbf{M}_N(\mathbf{P})$:

$$\mathbf{M}_N(\mathbf{P}) = \begin{pmatrix} \frac{dD_{AB,1}}{dP_1} & \frac{dD_{AB,1}}{dP_2} & \frac{dD_{AB,1}}{dP_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{dD_{AB,N}}{dP_1} & \frac{dD_{AB,N}}{dP_2} & \frac{dD_{AB,N}}{dP_3} \end{pmatrix}. \quad (\text{H-6})$$

Die Lösung des Gleichungssystems (H-5) erfolgt iterativ nach der Methode der kleinsten Quadrate. Das Gleichungssystem (H-5) enthält drei Gleichungen, weil der Vektor \mathbf{P} dreidimensional ist. Die beiden Seiten jeder Gleichung werden für den bei der entsprechenden Iteration gegebenen Wert des Vektors \mathbf{P} berechnet und die Differenz (d.h. der Fehler) zwischen ihnen wird gebildet. Die Summe der Quadrate der Fehler dieser drei Gleichungen wird gebildet. Sie wird iterativ durch Änderungen des Vektors \mathbf{P} (d.h. durch Änderungen der Parameter $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ) minimiert. Zu diesem Zweck wurde in dieser Arbeit das Modul „Solver“ in der Software Microsoft® Excel 2002 verwendet. Einige der wichtigsten Einstellungen dieses Moduls waren: Algorithmus „Newton“, Schätzung „Tangent“. Alle Zahlenwerte und Formeln für die Berechnungen wurden in Tabellen für die jeweilige Auswertung in dieser Software eingetragen. Die Ableitungen in der Matrix $\mathbf{M}_N(\mathbf{P})$ wurden analytisch ermittelt und ihre Formeln wurden in die entsprechenden Felder in den Tabellen eingetragen. Alle mathematischen Operationen mit Matrizen und Vektoren, die in diesem Verfahren verwendet werden, wurden durch die entsprechenden Funktionen in der Software Microsoft® Excel 2002 ausgeführt. Als Anfangswerte der EZ-Parameter für die erste Iteration wurden die Werte aus vorläufigen Bestimmungen der EZ-Parameter durch das Verfahren I (s. Abschn. H.1) übernommen. Die Minimierung wurde jedoch 5-10 Mal wiederholt und bei jeder Wiederholung wurden verschiedene Anfangsparameter verwendet. Damit sollte überprüft werden, dass die Minimierung nicht bei lokalen Minima gestoppt hat, ohne das niedrigste Minimum zu erreichen.

Wegen der experimentell bedingten Ungenauigkeiten der gemessenen Abstände d_{AB} sowie der Korrekturfaktoren selbst führt die Lösung des Gleichungssystems (H-5) zu Werten der Einheitszelle-Parameter, die mit Fehlern verbunden sind. Zur Abschätzung der Fehler ergeben sich aus der nichtlinearen Regressionsanalyse Konfidenzbereiche für die Parameter $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ . Dabei wurde in dieser Arbeit eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% [150] ausgewählt. Bei einer Anzahl der anpassbaren Parameter $p = 3$ (die Parameter der Ein-

heitszelle: $|\mathbf{a}|$, $|\mathbf{b}|$ und γ) und einer Anzahl N der d_{AB} -Messwerte¹ ($N > p$, mit mindestens 3 unabhängigen Messungen) hat das nichtlineare Regressionsmodell $N-p$ Freiheitsgrade. Die Bestimmung der Konfidenzbereiche der einzelnen Parameter ist in Ref. [150] beschrieben. Hier werden die wichtigsten Details beschrieben.

Eine Schätzung der Standardabweichung s_N wird aus der Summe der quadratischen Differenzen zwischen den N berechneten D_{AB} -Werten und den N entsprechenden gemessenen d_{AB} -Werten unter Berücksichtigung der Freiheitsgrade berechnet:

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (d_{AB,i} - D_{AB,i}(\mathbf{P}))^2}. \quad (\text{H-7})$$

Bei der Berechnung des Konfidenzbereichs des j -ten Parameter ($j=1..p$) verwendet man das j -te Diagonalelement v_{Nj} der Matrix:

$$|\mathbf{M}_N^T(\mathbf{P}) \mathbf{M}_N(\mathbf{P})|^{-1}. \quad (\text{H-8})$$

Die Konfidenzbereiche für jeden Parameter berechnet man nach Ref. [150] wie folgt:

$$P_j - u_{1-\alpha/2} s_N \sqrt{v_{Nj}} \leq P_j \leq P_j + u_{1-\alpha/2} s_N \sqrt{v_{Nj}}, \quad (\text{H-9})$$

wobei $u_{1-\alpha/2}$ der Quantil [150] (genannt auch Schranke [122]) der Standardnormalverteilung ist und ist gleich 1.96 bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit α von 0.05 und doppelseitiger Fragestellung [151].

Bestimmung der Korrekturfaktoren

Im zweiten Fall (eines bekannten Substrates) können durch dieses Verfahren die Korrekturfaktoren gewonnen werden. In dieser Arbeit wurde auf diese Weise ein Korrekturfaktor K_X gewonnen, der bei einem Teil der Experimente (s. Tabelle C.3, Experimente 6-9) gültig war. Bei der Bestimmung des K_X -Korrekturfaktors waren 4 STM-Messungen in der schnellen X -Scannrichtung auf der rekonstruierten Au(111)-Oberfläche (s. Abschn. 4.3.1) vorhanden. Aus jeder von diesen Messungen wurde ein Wert d_{AB} (unkorrigiert) gewonnen und ein Wert D_{AB} durch die Gl. (H-1) berechnet. Daraus wurden 4 K_X -Werte berechnet, indem die d_{AB} - und D_{AB} -Werte in Gl. (3-4) entsprechend eingesetzt wurden:

$$K_X = \frac{\Delta X_t}{\Delta X_m} = \frac{D_{AB}}{d_{AB}}. \quad (\text{H-10})$$

Aus diesen 4 Werten für K_X wurde ein Mittelwert berechnet. Der Vertrauensbereich von 95% wurde durch die Student-Verteilung ermittelt [122].

¹ Diese Werte müssen durch die entsprechenden Korrekturfaktoren korrigiert sein.

Hinweise für die Benutzung des Verfahrens II

Eine sehr wichtige Voraussetzung für den Erfolg dieses Verfahrens ist die detaillierte Kenntnis der typischen topographischen Merkmale der Einheitszelle im STM, damit eine richtige Bestimmung der Zahlen n_a und n_b möglich ist. Dadurch kann auch vermieden werden, dass verschiedene Strukturen, die jedoch im STM sehr ähnlich aussehen, als eine Struktur betrachtet werden, was zu großen Fehlern bei der Regressionsanalyse führen könnte. Es ist außerdem darauf zu achten, dass das Gleichungssystem nicht unterbestimmt ist. Das kann auch bei Vorhandensein von mehreren Messungen passieren, wenn alle Messungen an Stellen auf der Oberfläche aufgenommen sind, die durch gleiche Orientierung der untersuchten Struktur relativ zum physikalischen XY-Koordinatensystem des Scanners charakterisiert sind. Unabhängige Messungen werden am besten an verschiedenen orientierten Domänen der untersuchten Struktur an der gleichen (makroskopisch) Stelle auf der Oberfläche durchgeführt.

Dieses Verfahren ist mit besonderer Vorsicht bei Tieftemperaturmessungen anzuwenden, bei denen die Korrekturfaktoren wegen der Temperaturabhängigkeit der Piezokonstanten [31] nicht mehr mit den bei Raumtemperatur bestimmten Korrekturfaktoren übereinstimmen. In solchen Fällen sind zuerst entsprechende Messungen an bekannten Substraten erforderlich, aus denen im Verfahren II die Korrekturfaktoren bei niedrigen Temperaturen des Scanners bestimmt werden können.

H.3 Verfahren III (bei gedrehtem Scanbereich, d.h. Drehwinkel $\theta \neq 0^\circ$)

Dieses Verfahren kann bei bekannten Substraten zur Bestimmung der Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} benutzt werden. Diese Korrekturfaktoren werden benutzt, wenn dieses Verfahren für die Bestimmung der Einheitszelle eines unbekanntes Substrates (einer unbekanntes Struktur) verwendet wird. Im Folgenden werden diese zwei Anwendungen des Verfahrens III betrachtet. Sie wurden bei den Auswertungen in dieser Arbeit benutzt.

Bestimmung der Parameter der Einheitszelle

Wenn eine unbekanntes Struktur untersucht wird, hat in der Regel kein der Vektoren der Einheitszelle die gleiche Orientierung wie die schnelle X- oder Y-Scanrichtung im Scanfenster (s. Abschn. 3.1.4). Wenn eine und dieselbe Stelle der Struktur auf der Oberfläche problemlos abgebildet werden kann, dann lässt sich durch Drehung des Scanfensters um einen bestimmten Winkel θ eine sehr präzise ($\pm 0.2^\circ$) Orientierung der schnellen Scanrichtung entlang der einen oder anderen Richtung der Einheitszelle der Struktur erreichen. Anschaulich kann man eine solche Messung durch Abbildung H.2 erklären. Beim Verfahren III stimmt die schnelle Scanrichtung mit den Strecken OA bzw. OB überein.

Dann liefert die Messung im Bild entlang der schnellen Scanrichtung einen Wert d_{OA} bzw. d_{OB} . Im Folgenden wird dieser Wert als $d_x(\theta)$ oder $d_y(\theta)$ bezeichnet, je nachdem in welcher schnellen Scanrichtung (x oder y) dieser Abstand aufgenommen wurde. Diesem Abstand entspricht ein wirklicher Abstand D_{OA} bzw. D_{OB} auf der Oberfläche, der im Folgenden entsprechend als $D_x(\theta)$ oder $D_y(\theta)$ bezeichnet wird. Der wirkliche und der gemessene Abstand sind miteinander durch den entsprechenden Gesamtkorrekturfaktor bei gedrehtem Scanbereich aus Gl. (3-10) oder Gl. (3-11) verknüpft:

$$D_x(\theta) = \Delta x_t = \Delta x_m \cdot K_{x,yx}(\theta) = d_x(\theta) \cdot K_{x,yx}(\theta), \quad (\text{H-11})$$

bzw.

$$D_y(\theta) = \Delta y_t = \Delta y_m \cdot K_{y,xy}(\theta) = d_y(\theta) \cdot K_{y,xy}(\theta). \quad (\text{H-12})$$

Die Gesamtkorrekturfaktoren $K_{x,yx}(\theta)$ und $K_{y,xy}(\theta)$, und ihr Zusammenhang mit K_x , K_y und K_{xy} bei einem gegebenen Drehwinkel θ werden im Anhang D detailliert betrachtet. Die Länge eines Vektors in der Einheitszelle, der entlang der gemessenen Strecke eine ganze Zahl Wiederholungen hat, ergibt sich durch Teilung des so berechneten Abstandes $D_x(\theta)$ oder $D_y(\theta)$ durch die Anzahl n (n_a oder n_b , s. Abb. H.2) der Wiederholungen des Vektors entlang der gemessenen Strecke im STM-Bild. Somit lässt sich je ein Parameter der Einheitszelle (außer dem γ -Winkel) aus jeder solchen STM-Messung bestimmen. Aus den so bestimmten Parametern werden durch statistische Bearbeitung Mittelwerte und Standardabweichungen bestimmt. Der Einfluss der Ungenauigkeiten der Korrekturfaktoren wird durch die Anwendung der Fehlerfortpflanzung [151] auf die Mittelwerte zusätzlich berücksichtigt. Die Werte der Einheitszelle-Vektoren werden im Ergebnis durch 95%-igen Vertrauensbereiche angegeben, die durch die Student-Verteilung bestimmt werden [122].

Der Winkel γ lässt sich bei diesem Verfahren mit Hilfe der im Abschn. 3.3.3 beschriebenen Methode zur Winkelmessung bestimmen. Das wurde z.B. bei der Bestimmung der Einheitszelle der α -Struktur (s. Abschn. 5.5.1) gemacht. Für zwei Reihen von Messungen an einer und derselben Domäne der α -Struktur, aus denen die Einheitszellen-Vektoren ermittelt wurden, wurden die Mittelwerte der korrigierten Winkeln θ_1 und θ_2 bestimmt. Der Winkel γ ergab sich aus θ_1 und θ_2 unter Berücksichtigung der Geometrie der Einheitszelle. Die Genauigkeit des so bestimmten Winkels hängt hauptsächlich von der Genauigkeit der Winkelkorrekturen, und somit von der Genauigkeit der Korrekturfaktoren K_x , K_y und K_{xy} ab. Für den Winkel γ kann aus solchen Messungen der 95%-Vertrauensbereich durch die Student-Verteilung [122] bestimmt werden.

Bestimmung der Korrekturfaktoren

Durch die Anwendung des Verfahrens III bei bekannten Substraten lassen sich durch eine nichtlineare Regression die Korrekturfaktoren K_x , K_y und K_{xy} gewinnen. Die Messungen der Oberflächenabstände werden entlang der Vekto-

ren der Einheitszelle der Oberfläche durchgeführt. Die Abstände d_{OA} bzw. d_{OB} , die in Abbildung H.2 gezeigt sind, werden entlang der schnellen Scanrichtung gemessen. Diese Werte werden hier als $d_x(\theta)$ oder $d_y(\theta)$ bezeichnet, je nachdem in welcher schnellen Scanrichtung (x oder y) sie gemessen wurden. Ihnen entsprechen auf der Oberfläche wirkliche Abstände D_{OA} bzw. D_{OB} , die hier als $D_x(\theta)$ oder $D_y(\theta)$ bezeichnet werden und aus der Geometrie der Oberfläche berechnet werden können. Aus den wirklichen und den gemessenen Abständen kann man die entsprechenden Gesamtkorrekturfaktoren $K_{x,yx}(\theta)$ oder $K_{y,xy}(\theta)$ aus Gl. (3-10) oder Gl. (3-11) bestimmen. Somit ergibt sich von einer Messung ein Wert für einen der beiden Gesamtkorrekturfaktoren:

$$K_{x,yx}(\theta) = \frac{D_x(\theta)}{d_x(\theta)} = \frac{\Delta x_t}{\Delta x_m}, \quad (\text{H-13})$$

bzw.

$$K_{y,xy}(\theta) = \frac{D_y(\theta)}{d_y(\theta)} = \frac{\Delta y_t}{\Delta y_m}. \quad (\text{H-14})$$

Die gemessenen Gesamtkorrekturfaktoren $K_{x,yx}(\theta)$ bzw. $K_{y,xy}(\theta)$ können mit den berechneten Gesamtkorrekturfaktoren $K_{x,yx}(\theta)$ bzw. $K_{y,xy}(\theta)$ verglichen werden. Diese sind Funktionen des θ -Drehwinkels bei der entsprechenden Messung und ihre Berechnung ist im Anhang D gezeigt. Sie haben die Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} als Parameter. Da das Ziel hier ist, diese Parameter zu bestimmen, sind mindestens 3 unabhängige STM-Messungen erforderlich. Für N Messungen ($N > 3$) kann man analog dem Gleichungssystem (H-2) schreiben:

$$K_{m,i} = K_{t,i}(\mathbf{P}) + e_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (\text{H-15})$$

In diesem Gleichungssystem entspricht $K_{m,i}$ dem gemessenen Gesamtkorrekturfaktor $K_{x,yx}(\theta)$ bzw. $K_{y,xy}(\theta)$, der aus der Messung i nach Gl. (H-13) bzw. Gl. (H-14) bestimmt wird. $K_{t,i}$ entspricht dem theoretisch aus Gl. (D-40) bzw. Gl. (D-41) berechneten Gesamtkorrekturfaktor $K_{x,yx}(\theta)$ bzw. $K_{y,xy}(\theta)$ für den θ -Drehwinkel bei der Messung i . Hier sind e_i die Differenzen zwischen den gemessenen und den berechneten Werten des Gesamtkorrekturfaktors. In dieser Schreibweise ist \mathbf{P} der Vektor der Unbekannten, dessen Komponenten P_1 , P_2 und P_3 die Korrekturfaktoren K_X , K_Y und K_{XY} darstellen:

$$\mathbf{P} = (P_1 \ P_2 \ P_3) = (K_X \ K_Y \ K_{XY}). \quad (\text{H-16})$$

Zur vereinfachten Darstellung kann man das Gleichungssystem (H-15) so schreiben:

$$\mathbf{K}_m = \mathbf{K}_t(\mathbf{P}) + \mathbf{e}, \quad (\text{H-17})$$

wobei \mathbf{K}_m , \mathbf{K}_t und \mathbf{e} N -dimensionalen Vektoren sind:

$$\mathbf{K}_m = \begin{pmatrix} K_{m,1} \\ \vdots \\ K_{m,N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{K}_t = \begin{pmatrix} K_{t,1} \\ \vdots \\ K_{t,N} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{e} = \begin{pmatrix} e_1 \\ \vdots \\ e_N \end{pmatrix}.$$

Damit man eine Schätzung des Modellparameters \mathbf{P} bekommt, muss man das Gleichungssystem (H-17) lösen. Da die einzelnen Gleichungen jedoch nichtlinear in den Parametern K_X , K_Y und K_{XY} sind, wird in Analogie dem Verfahren II eine nichtlineare Regression verwendet. Ähnlich erhält man das nichtlineare Gleichungssystem:

$$\mathbf{M}_N^T(\mathbf{P}) \cdot \mathbf{K}_t(\mathbf{P}) = \mathbf{M}_N^T(\mathbf{P}) \cdot \mathbf{K}_m. \quad (\text{H-18})$$

In diesem Gleichungssystem ist $\mathbf{M}_N^T(\mathbf{P})$ die transponierte Matrix der Matrix $\mathbf{M}_N(\mathbf{P})$:

$$\mathbf{M}_N(\mathbf{P}) = \begin{pmatrix} \frac{dK_{t,1}}{dP_1} & \frac{dK_{t,1}}{dP_2} & \frac{dK_{t,1}}{dP_3} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \frac{dK_{t,N}}{dP_1} & \frac{dK_{t,N}}{dP_2} & \frac{dK_{t,N}}{dP_3} \end{pmatrix}. \quad (\text{H-19})$$

Die Lösung des Gleichungssystems (H-18) erfolgt iterativ nach der Methode der kleinsten Quadrate und wird mathematisch genau so ausgeführt wie im Anhang H.2 beim Verfahren II. Als Anfangswerte der Parameter K_X , K_Y und K_{XY} für die erste Iteration können die Werte 1, 1 und 0 verwendet werden, die eine grobe Schätzung der Parameter darstellen. Die Minimierung soll mit unterschiedlichen Anfangswerten der Parameter K_X , K_Y und K_{XY} wiederholt werden, damit überprüft wird, dass die Minimierung keine lokale Minima sondern das niedrigste Minimum erreicht hat.

Aus der nichtlinearen Regressionsanalyse ergeben sich bei der Bestimmung der Parameter K_X , K_Y und K_{XY} auch ihre Fehler. Sie werden in Analogie des Verfahrens II durch Konfidenzbereiche bei der hier ausgewählten Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% angegeben. Die Konfidenzbereiche werden nach Gl. (H-9) bestimmt. Die dazu benötigte Schätzung der Standardabweichung s_N wird wie folgt berechnet:

$$s_N = \sqrt{\frac{1}{N-p} \sum_{i=1}^N (K_{m,i} - K_{t,i}(\mathbf{P}))^2}. \quad (\text{H-20})$$

p ist hier die Anzahl der anzupassenden Parameter bei der Regression ($p=3$).

Die beim Verfahren II gemachten Schlussfolgerungen über die experimentellen Voraussetzungen für voneinander unabhängige STM-Messungen gelten auch hier.

I Liste der Symbole

| | |
|----------------|---|
| d_{31} | piezoelektrischer Koeffizient |
| d_W | Wandstärke des Piezoröhrchens |
| D_{100} | Substanzdosis für eine Substratbelegung mit Molekülen von 100 % |
| E | Energie |
| E_F | Fermi-Energie |
| E_{vac} | Energie des Vakuumniveaus |
| I | Strom, auch Tunnelstrom |
| K | Korrekturfaktormatrix |
| \mathbf{k}_t | Matrix der wirklichen Piezokonstanten (bei der Kalibrierung des STMs) |
| k_X | Piezokonstante des Rohrscanners in X-Richtung |
| k_{Xeff} | effektive Piezokonstante des Rohrscanners in X-Richtung |
| k_{Xt} | wirkliche Piezokonstante des Rohrscanners in X-Richtung |
| k_{XYt} | wirkliche Piezokonstante der Übersprechung der X- und Y-Richtungen des Scanners |
| $K_x(\theta)$ | Korrekturfaktor in x-Richtung als Funktion des Drehwinkels θ |
| K_X | Korrekturfaktor in X-Richtung |
| k_{XYeff} | effektives Faktor der Übersprechung der X- und Y-Richtungen des Scanners |
| K_{XY} | Koeffizient der Übersprechung der X- und Y-Richtungen des Scanners |
| k_Y | Piezokonstante des Rohrscanners in Y-Richtung |
| k_{Yeff} | effektive Piezokonstante des Rohrscanners in Y-Richtung |
| k_{Yt} | wirkliche Piezokonstante des Rohrscanners in Y-Richtung |
| K_Y | Korrekturfaktor in Y-Richtung |
| K_{YX} | Koeffizient der Übersprechung der Y- und X-Richtungen des Scanners |
| k_Z | Piezokonstante des Rohrscanners in Z-Richtung |
| k_{Zeff} | effektiv benutzte Piezokonstante des Rohrscanners in Z-Richtung |
| K_Z | Korrekturfaktor in Z-Richtung |
| $K_y(\theta)$ | Korrekturfaktor in y-Richtung als Funktion des Drehwinkels (θ) |
| L_{eff} | effektive Länge des Scanners |

| | |
|-------------------------------|---|
| t | Zeit |
| T | Temperatur, K |
| U | Potential, elektrische Spannung |
| U_{Bias} | Potential an der Probe im STM |
| U_X | Spannung für die X-Auslenkung des Scanners |
| U_Y | Spannung für die Y-Auslenkung des Scanners |
| U_Z | Spannung für die Z-Auslenkung des Scanners |
| X | erste laterale physikalische Richtung des Scanners |
| Y | zweite laterale physikalische Richtung des Scanners |
| Z | vertikale physikalische Richtung des Scanners |
| ΔX | Auslenkung des Scanners in der X-Richtung |
| ΔY | Auslenkung des Scanners in der Y-Richtung |
| ΔZ | Auslenkung des Scanners in der Z-Richtung |
| Λ | Belegung der Oberfläche mit Molekülen |
| \mathfrak{S}_{XY} | Verhältnis der wirklichen Piezokonstanten k_{Xt} und k_{Yt} |
| $\mathfrak{S}_{XY\text{eff}}$ | Verhältnis der Korrekturfaktoren K_X und K_Y |
| θ | Winkel der Drehung des xy-Koordinatensystems des Software-Scanbereichs relativ zum physikalischen XY-Koordinatensystem des Scanners |

J Liste der Abkürzungen

| | |
|-------------|---|
| ADQ | Aufdampfquelle |
| ADR | Aufdampfrate |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie |
| EZ | Einheitszelle |
| H-Brücke | Wasserstoffbrücke |
| HOPG | Hochorientiertes Pyrolytisches Graphit |
| HREELS | Hochauflösende Elektronenenergieverlustspektroskopie (engl.: High Resolution Electron Energy-Loss Spectroscopy) |
| LEED | Beugung langsamer Elektronen (engl. Low Energy Electron Diffraction) |
| MALDI-TOF | engl. Matrix Assisted Laser Desorption/Ionisation-Time of Flight |
| ML | Monolage |
| PI | Proportional-Integral (Reglertyp) |
| PZT-Keramik | Blei-Zirkonat-Titanat-Keramik (Piezokeramik-Typ) |
| RT | Raumtemperatur |
| STM | Rastertunnelmikroskop (engl. Scanning Tunneling Microscope) |
| SFM | Rasterkraftmikroskopie (engl. Scanning Force Microscopy) |
| tbTLM | tert.-Butyl funktionalisierter Tetralactam Makrocyclus |
| TDS | Thermodesorptionsspektroskopie |
| tert. | Tertiär |
| TLM | Tetralactam Makrocyclus |
| UHV | Ultra Hoch Vakuum |
| VT-STM | Variable-Temperatur-STM (engl. VT: variable temperature) |
| XPS | Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenlicht (engl. X-ray Photoelectron Spectroscopy) |

Literaturverzeichnis

- [1] C. A. Schalley, K. Beizai and F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.* 34 (2001) 465.
- [2] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Chemistry - A European Journal* 8 (2002) 5524.
- [3] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *ChemPhysChem* 4 (2003) 49.
- [4] B. A. Hermann, L. J. Scherer, C. E. Housecroft and E. C. Constable, *Advanced Functional Materials* 16 (2006) 221.
- [5] C. A. Fustin, P. Rudolf, A. F. Taminiaux, F. Zerbetto, D. A. Leigh and R. Caudano, *Thin Solid Films* 327-329 (1998) 321.
- [6] G. Kleefisch, C. Kreutz, J. Bargon, G. Silva and C. A. Schalley, *Sensors* 4 (2004) 136.
- [7] U. Herrmann, T. Jonischkeit, J. Bargon, U. Hahn, Q.-Y. Li, C. Schalley, E. Vogel and F. Vögtle, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 372 (2002) 611.
- [8] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim and F. Besenbacher, *Progress in Surface Science* 71 (2003) 95.
- [9] P. Samorí and J. P. Rabe, *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002) 9955.
- [10] S. De Feyter, A. Gesquiere, M. M. Abdel-Mottaleb, P. C. M. Grim, F. C. De Schryver, C. Meiners, M. Sieffert, S. Valiyaveetil and K. Mullen, *Acc. Chem. Res.* 33 (2000) 520.
- [11] J. K. Gimzewski, C. Joachim, R. R. Schlittler, V. Langlais, H. Tang and I. Johanssen, *Science* 281 (1998) 531.
- [12] J. K. Gimzewski and C. Joachim, *Science* 283 (1999) 1683.
- [13] Euan R. Kay, David A. Leigh and F. Zerbetto, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 72.
- [14] J.-P. Sauvage and C. O. Dietrich-Buchecker, *Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [15] T. Gase, D. Grando, P. A. Chollet, F. Kajzar, A. Murphy and D. A. Leigh, *Advanced Materials* 11 (1999) 1303.
- [16] C. M. Whelan, F. Cecchet, R. Baxter, F. Zerbetto, G. J. Clarkson, D. A. Leigh and P. Rudolf, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 8739.
- [17] C. M. Whelan, F. Cecchet, G. J. Clarkson, D. A. Leigh, R. Caudano and P. Rudolf, *Surface Science* 474 (2001) 71.
- [18] F. Biscarini, W. Gebauer, D. Di Domenico, R. Zamboni, J. I. Pascual, D. A. Leigh, A. Murphy and D. Tetard, *Synthetic Metals* 102 (1999) 1466.
- [19] P. Samorí, F. Jäckel, Ö. Ünsal, A. Godt and J. P. Rabe, *ChemPhysChem* 2 (2001) 461.
- [20] A. A. Farrell, T. Fukuma, T. Uchihashi, E. R. Kay, G. Bottari, D. A. Leigh, H. Yamada and S. P. Jarvis, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 72 (2005) 125430.
- [21] I. Kossev, S. Fahrenholz, A. Görling, W. Hieringer, C. A. Schalley and M. Sokolowski, *Synthetic Metals* 147 (2004) 159.
- [22] F. Vögtle, S. Meier and R. Hoss, *Angewandte Chemie* 104 (1992) 1628.
- [23] F. Vögtle, T. Dunnwald and T. Schmidt, *Acc. Chem. Res.* 29 (1996) 451.
- [24] C. Reuter, W. Wienand, G. M. Hübner, C. Seel and F. Vögtle, *Chemistry - A European Journal* 5 (1999) 2692.

- [25] C. Seel, A. H. Parham, O. Safarowsky, G. M. Hubner and F. Vögtle, *J. Org. Chem.* 64 (1999) 7236.
- [26] G. Binnig and H. Rohrer, *Surface Science* 126 (1983) 236.
- [27] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review B* 31 (1985) 805.
- [28] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: methods and applications*, Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [29] C. Hamann and M. Hietschold, *Raster-Tunnel-Mikroskopie*, Akademie Verlag GmbH, Berlin (1991).
- [30] J. Frenkel, *Physical Review* 36 (1930) 1604.
- [31] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, New York, Oxford, 1993.
- [32] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel, *Physical Review Letters* 50 (1983) 120.
- [33] W. A. Hofer, A. S. Foster and A. L. Shluger, *Reviews of Modern Physics* 75 (2003) 1287.
- [34] M. Henzler and W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner, Stuttgart, 1994.
- [35] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review Letters* 50 (1983) 1998.
- [36] V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen and R. J. Wilson, *Physical Review Letters* 59 (1987) 2879.
- [37] W. Sacks, *Physical Review B* 61 (2000) 7656.
- [38] C. J. Chen, *Physical Review Letters* 65 (1990) 448.
- [39] *UHV-300 User's Guide*, RHK Technology Inc., Troy, Michigan (2001).
- [40] *SPM 32 User's Guide*, RHK Technology Inc., Troy, Michigan (2001).
- [41] J. B. Johnson, *Physical Review* 32 (1928) 97.
- [42] *PPC100, Pre-Amps, SPM1000 User's Guides*, RHK Technology Inc., Troy, Michigan (2001).
- [43] J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke and M. Teske, *Review of Scientific Instruments* 60 (1989) 1200.
- [44] T. Michely, M. Kaiser and M. J. Rost, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 4461.
- [45] M. J. Brukman and R. W. Carpick, *Review of Scientific Instruments* 77 (2006) 033706.
- [46] S. Behler, M. K. Rose, D. F. Ogletree and M. Salmeron, *Review of Scientific Instruments* 68 (1997) 124.
- [47] J. M. MacLeod, A. Moffat, J. A. Miwa, A. G. Mark, G. K. Mullins, R. H. J. Dumont, G. E. Constant and A. B. McLean, *Review of Scientific Instruments* 74 (2003) 2429.
- [48] M. Bott, T. Michely and G. Comsa, *Review of Scientific Instruments* 66 (1995) 4135.
- [49] K. Besocke, *Surface Science* 181 (1987) 145.
- [50] C. J. Chen, *Applied Physics Letters* 60 (1992) 132.
- [51] D. E. Gray, *American Institute of Physics Handbook*, McGraw-Hill Book Company, New York (1972).
- [52] D. Bhasavanich and E. M. Williams, *Vacuum* 30 (1980) 91.
- [53] B. Zajec and V. Nemanic, *Vacuum* 61 (2001) 447.
- [54] Y. Ishikawa and V. Nemanic, *Vacuum* 69 (2003) 501.
- [55] *XPMPProTM User's Manual*, RHK Technology Inc., Troy, Michigan, USA (2005).
- [56] M. H. Jericho, D. C. Dahn and B. L. Blackford, *Review of Scientific Instruments* 58 (1987) 1349.

-
- [57] S.-i. Park, J. Nogami, H. A. Mizes and C. F. Quate, *Physical Review B* 38 (1988) 4269.
- [58] S.-i. Park, J. Nogami and C. F. Quate, *Physical Review B* 36 (1987) 2863.
- [59] H. A. Mizes, S.-i. Park and W. A. Harrison, *Physical Review B* 36 (1987) 4491.
- [60] D. Fujita, H. Itoh, S. Ichimura and T. Kurosawa, *Nanotechnology* 18 (2007) 084002.
- [61] H. Jung and D. G. Gweon, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 1896.
- [62] D. Zhou and M. Kamlah, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 104107.
- [63] Z. H. Zhou, Y. C. Fan, X. L. Li, R. N. Chen and J. D. Li, *Ferroelectrics* 197 (1997) 647.
- [64] S.-i. Park and C. F. Quate, *Review of Scientific Instruments* 58 (1987) 2010.
- [65] U. Stahl, D. Gador, A. Soukopp, R. Fink and E. Umbach, *Surface Science* 414 (1998) 423.
- [66] S. Fahrenholz, *Thermodesorptions-Spektroskopie von Tetracen und einem Tetralactam-Macrocyclus zur Untersuchung des Filmwachstums auf Ag(111)*, Diplomarbeit, Universität Bonn, 2002.
- [67] S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt and F. Vögtle, *Angewandte Chemie* 106 (1994) 1818.
- [68] S. Ottens-Hildebrandt, S. Meier, W. Schmidt and F. Vögtle, *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (1994) 1767.
- [69] F. Vögtle, S. Meier and R. Hoss, *Angewandte Chemie International Edition in English* 31 (1992) 1619.
- [70] C. A. Hunter, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* (1991) 749.
- [71] C. A. Hunter, *Journal of the American Chemical Society* 114 (1992) 5303.
- [72] C. A. Hunter and D. H. Purvis, *Angewandte Chemie* 104 (1992) 779.
- [73] P. A. Brooksby, C. A. Hunter, A. J. McQuillan, D. H. Purvis, A. E. Rowan, R. J. Shannon and R. Walsh, *Angewandte Chemie* 106 (1994) 2584.
- [74] R. Hoss and F. Vögtle, *Angewandte Chemie* 106 (1994) 389.
- [75] O. Lukin and F. Vögtle, *Angewandte Chemie* 117 (2005) 1480.
- [76] O. Lukin and F. Vögtle, *Angewandte Chemie International Edition* 44 (2005) 1456.
- [77] R. Hoss and F. Vögtle, *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (1994) 375.
- [78] T. Felder and C. A. Schalley, *Angewandte Chemie* 115 (2003) 2360.
- [79] T. Felder and C. A. Schalley, *Angewandte Chemie International Edition* 42 (2003) 2258.
- [80] P. Ghosh, O. Mermagen and C. A. Schalley, *Chemical Communications* (2002) 2628.
- [81] P. Ghosh, G. Federwisch, M. Kogej, C. A. Schalley, D. Haase, W. Saak, A. Lützen and R. M. Gschwind, *Organic & Biomolecular Chemistry* 3 (2005) 2691.
- [82] C. A. Schalley, T. Weilandt, J. Brüggemann and F. Vögtle, *Topics in Current Chemistry* 248 (2004) 141.
- [83] C. A. Schalley, W. Reckien, S. Peyerimhoff, B. Baytekin and F. Vögtle, *Chemistry - A European Journal* 10 (2004) 4777.

- [84] R. W. I. de Boer, M. Jochemsen, T. M. Klapwijk, A. F. Morpurgo, J. Niemax, A. K. Tripathi and J. Pflaum, *Journal of Applied Physics* 95 (2004) 1196.
- [85] M. Nieger, I. Kossev, T. Felder, C. A. Schalley, F. Vögtle and M. Sokolowski, *Crystal structure of a tetralactame macrocycle, unpublished results*, 2005.
- [86] M. Schunack, T. R. Linderoth, F. Rosei, E. Lgsgaard, I. Stensgaard and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 156102.
- [87] V. Balzani, A. Credi and M. Venturi, *Molecular Devices and Machines*, Wiley-VCH, Weinheim (2003).
- [88] T. Steiner, *Angewandte Chemie* 114 (2002) 50.
- [89] L. Kilian, *Adsorption, Struktur und Morphologie hochgeordneter organischer Adsorbatschichten*, Dissertation, Bayerischen Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002.
- [90] C.-C. Chang, S.-L. Yau, J.-W. Tu and J.-S. Yang, *Surface Science* 523 (2003) 59.
- [91] W. Chen, V. Madhavan, T. Jamneala and M. F. Crommie, *Physical Review Letters* 80 (1998) 1469.
- [92] J. Engbaek, J. Schiøtz, B. Dahl-Madsen and S. Horch, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 74 (2006) 195434.
- [93] E. A. Soares, V. B. Nascimento, V. E. de Carvalho, C. M. C. de Castilho, A. V. de Carvalho, R. Toomes and D. P. Woodruff, *Surface Science* 419 (1999) 89.
- [94] H. Bulou and C. Goyhenex, *Physical Review B* 65 (2002) 045407.
- [95] Ž. Crljen, P. Lazić, D. Šokčević and R. Brako, *Physical Review B* 68 (2003) 195411.
- [96] I. Kossev, W. Reckien, B. Kirchner, T. Felder, M. Nieger, C. A. Schalley, F. Vögtle and M. Sokolowski, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 513.
- [97] M. Böhringer, W.-D. Schneider, R. Berndt, K. Glöckler, M. Sokolowski and E. Umbach, *Physical Review B* 57 (1998) 4081.
- [98] R. Otero, M. Schck, L. M. Molina, E. Lgsgaard and I. Stensgaard, *Angew. Chem. Intl. Ed. Engl.* 44 (2005) 2270.
- [99] K. Glöckler, M. Sokolowski, A. Soukopp and E. Umbach, *Physical Review B* 54 (1996) 7705.
- [100] Y. Sun, H. Mortensen, S. Schar, A.-S. Lucier, Y. Miyahara, P. Grutter and W. Hofer, *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)* 71 (2005) 193407.
- [101] J. Frommer, *Angewandte Chemie International Edition in English* 31 (1992) 1298.
- [102] L. C. Giancarlo and G. W. Flynn, *Annual Review of Physical Chemistry* 49 (1998) 297.
- [103] G. B. McGaughey, M. Gagne and A. K. Rappe, *J. Biol. Chem.* 273 (1998) 15458.
- [104] S. M. Barlow and R. Raval, *Surf. Sci. Rep.* 50 (2003) 201.
- [105] S. M. Johnston, A. Mulligan, V. Dhanak and M. Kadodwala, *Surface Science* 548 (2004) 5.
- [106] C. M. Child, J. E. Fieberg and A. Campion, *Surface Science* 372 (1997) L254.

- [107] W. R. Salaneck, S. Stafstrom, J. L. Bredas, S. Andersson, P. Bodo, S. P. Kowalczyk and J. J. Ritsko, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6 (1988) 3134.
- [108] T. J. Rockey, M. Yang and H.-L. Dai, *Surface Science* 589 (2005) 42.
- [109] E. Umbach, M. Sokolowski and R. Fink, *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 63 (1996) 565.
- [110] R. V. Plank, N. J. DiNardo and J. M. Vohs, *Surface Science* 340 (1995) L971.
- [111] L. Grill, K.-H. Rieder, F. Moresco, G. Jimenez-Bueno, C. Wang, G. Rapenne and C. Joachim, *Surface Science* 584 (2005) L153.
- [112] R. Otero, F. Rosei and F. Besenbacher, *Annual Review of Physical Chemistry* 57 (2006) 497.
- [113] S. W. Hla and K. H. Rieder, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 54 (2003) 307.
- [114] G. Antczak and G. Ehrlich, *Surface Science* 589 (2005) 52.
- [115] A. Kiebele, D. Bonifazi, F. Cheng, M. Stöhr, F. Diederich, T. Jung and H. Spillmann, *ChemPhysChem* 7 (2006) 1462.
- [116] H. Spillmann, A. Kiebele, M. Stöhr, T. A. Jung, D. Bonifazi, F. Cheng and F. Diederich, *Advanced Materials* 18 (2006) 275.
- [117] J. Mendez, J. GomezHerrero, J. I. Pascual, J. J. Saenz, J. M. Soler and A. M. Baro, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 14 (1996) 1145.
- [118] J. P. Pelz, *Physical Review B* 43 (1991) 6746.
- [119] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* 68 (1964) 441.
- [120] J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux and K. Kern, *Angewandte Chemie International Edition* 39 (2000) 1230.
- [121] A. Kühnle, L. M. Molina, T. R. Linderoth, B. Hammer and F. Besenbacher, *Physical Review Letters* 93 (2004) 086101.
- [122] L. Sachs, *Statistische Methoden: Planung und Auswertung*, Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg; New York (1993).
- [123] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 11225.
- [124] Schrödinger, Inc., 1500 SW First Avenue, Suite 1180, Portland, OR 97201, USA.
- [125] F. Mohamadi, N. G. J. Richards, W. C. Guida, R. Liskamp, M. Lipton, C. Caufield, G. Chang, T. Hendrickson and W. C. Still, *Journal of Computational Chemistry* 11 (1990) 440.
- [126] M. J. S. Dewar, E. G. Zoebisch, E. F. Healy and J. J. P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3902.
- [127] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Men- nucci, C. Pomelli, S. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghava- chari, J. B. Foresman, J. V. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gon- zalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., 1998, Pittsburgh PA.
- [128] A. D. Becke, *Physical Review A* 38 (1988) 3098.
- [129] J. P. Perdew, *Physical Review B* 33 (1986) 8822.

- [130] O. Treutler and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* 102 (1995) 346.
- [131] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Ohm, M. Haser and R. Ahlrichs, *Chemical Physics Letters* 240 (1995) 283.
- [132] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler and R. Ahlrichs, *Theoretical Chemistry Accounts: Theory, Computation, and Modeling (Theoretica Chimica Acta)* V97 (1997) 119.
- [133] R. Ahlrichs, M. Bar, M. Haser, H. Horn and C. Kolmel, *Chemical Physics Letters* 162 (1989) 165.
- [134] A. Schafer, H. Horn and R. Ahlrichs, *The Journal of Chemical Physics* 97 (1992) 2571.
- [135] A. D. Becke, *The Journal of Chemical Physics* 98 (1993) 5648.
- [136] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. V. Jr., K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez and J. A. Pople, *Gaussian, Inc., Revision C.02, 2004, Wallingford CT.*
- [137] F. Della Sala and A. Görling, *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001) 5718.
- [138] J. T. H. Dunning, *The Journal of Chemical Physics* 90 (1989) 1007.
- [139] R. Ahlrichs, M. Bär, H.-P. Baron, R. Bauernschmitt, S. Böcker, N. Crawford, P. Deglmann, M. Ehrig, K. Eichkorn, S. Elliott, F. Furche, F. Haase, M. Häser, H. Horn, C. Hättig, C. Huber, U. Huniar, M. Kattannek, A. Köhn, C. Kölmel, M. Kollwitz, K. May, P. Nava, C. Ochsenfeld, H. Öhm, H. Patzelt, D. Rappoport, O. Rubner, A. Schäfer, U. Schneider, M. Sierka, O. Treutler, B. Unterreiner, M. v. Arnim, F. Weigend, P. Weis and H. Weiss, *Universität Karlsruhe, TURBOMOLE 5.7, seit 1988, Karlsruhe.*
- [140] L. A. Nagahara, T. Thundat and S. M. Lindsay, *Review of Scientific Instruments* 60 (1989) 3128.
- [141] B. L. Rogers, J. G. Shapter, W. M. Skinner and K. Gascoigne, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 1702.
- [142] V. Weinstein, M. Slutzky, A. Arenshtam and E. Ben-Jacob, *Review of Scientific Instruments* 66 (1995) 3075.
- [143] F. Vögtle, M. Händel, S. Meier, S. Ottens-Hildebrandt, F. Ott and T. Schmitt, *Liebigs Annual* (1995) 739.
- [144] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim u. a., 2004.
- [145] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg Verlag, München, Wien, 2002.
- [146] C. Nagl, O. Haller, E. Platzgummer, M. Schmid and P. Varga, *Surface Science* 321 (1994) 237.

-
- [147] C. Seidel, *Charakterisierung organischer Adsorbate auf Silbereinkristallen mit den Meßmethoden LEED und STM*, Dissertation, Universität Stuttgart, 1993.
- [148] S. Stanescu, C. Boeglin, A. Barbier and J. P. Deville, *Surface Science* 549 (2004) 172.
- [149] D. P. Woodruff, W. A. Royer and N. V. Smith, *Physical Review B* 34 (1986) 764.
- [150] H. Pruscha, *Vorlesungen über Mathematische Statistik*, B. G. Teubner, Stuttgart Leipzig Wiesbaden (2000).
- [151] L. Papula, *Mathematik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*, Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden (2001).

Erklärung

An Eides statt versichere ich, dass ich die Dissertation „*Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zur Selbstorganisation und molekularen Erkennung von Tetralactam-Makrocyclen auf Oberflächen*“ selbst und ohne jede unerlaubte Hilfe angefertigt habe, dass diese oder eine ähnliche Arbeit noch keiner anderen Stelle als Dissertation eingereicht worden ist und dass sie an den nachstehend aufgeführten Stellen auszugsweise veröffentlicht worden ist:

I. Kossev, S. Fahrenholz, A. Görling, W. Hieringer, C. A. Schalley and M. Sokolowski, *Synthetic Metals* 147 (2004) 159.

I. Kossev, W. Reckien, B. Kirchner, T. Felder, M. Nieger, C. A. Schalley, F. Vögtle and M. Sokolowski, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 513.

Bonn, 16. Juli 2007

Iordan Iordanov Kossev

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich mich bei allen sehr herzlich bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. M. Sokolowski für die Möglichkeit meine Doktorarbeit in seiner Arbeitsgruppe durchführen zu können. Durch seine vielfältige Unterstützung meiner Forschungsarbeit (Ideen, Anträge, ...), die sehr gute Betreuung und die besonders hilfreichen Diskussionen während meiner Doktorarbeit und beim Verfassen dieser Dissertation, hat er wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. F. Vögtle und Frau Prof. Dr. Soergel für die Teilnahme an der Prüfungskommission.

Meinen Arbeitskollegen für die gute Arbeitsatmosphäre und die stets bereitwillige Hilfe bei allen Auf- und Umbauaktionen (z.B. Auf- und Umbau der UHV-Apparaturen usw.) sowie für die sehr hilfreichen Diskussionen und Ideen.

Herrn D. Gauer für die Unterstützung in technischen Fragen, für die Wartung der UHV-Anlagen und der Pumpen.

Herrn Prof. Dr. C.A. Schalley und Herrn Dr. T. Felder für die Bereitstellung der Makrocyclen und für die Zusammenarbeit.

Herrn Dr. R.K. Motkuri und Herrn Prof. Dr. F. Vögtle für die Bereitstellung der Substanz „Stopper“.

Herrn Dr. W. Reckien und Frau Prof. Dr. B. Kirchner, sowie Herrn Dr. W. Hieringer und Herrn Prof. Dr. A. Görling, für die sehr hilfreichen theoretischen Rechnungen und für die Zusammenarbeit.

Herrn R. Backhausen, Herrn M. Böhmer und Herrn P. Königshoven, sowie allen anderen Mitarbeitern der Feinmechanik- und Elektronikwerkstatt für die stets schnelle und unbürokratische Hilfe in jeder Phase meiner Doktorarbeit.

Herrn K. Hintzen für die schnelle und wertvolle Hilfe bei Computerproblemen.

Meinen Eltern für ihre Unterstützung.

Meiner Frau Guergana, die mich stets unterstützte und das Manuskript dieser Arbeit korrigiert hat.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Finanzierung.

Liste eigener Publikationen

I. Kossev, S. Fahrenholz, A. Görling, W. Hieringer, C. A. Schalley and M. Sokolowski, *Synthetic Metals* 147 (2004) 159.

I. Kossev, W. Reckien, B. Kirchner, T. Felder, M. Nieger, C. A. Schalley, F. Vögtle and M. Sokolowski, *Advanced Functional Materials* 17 (2007) 513.