

Kinetische IR-Messungen von Reaktionen und STM-Untersuchungen zur Analyse von Übergängen in kondensierter Phase

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Kaiserslautern zur
Verleihung des akademischen Grades „Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte Dissertation

DE - 386



vorgelegt von

Dipl.-Chem. Sebastian Becker

geboren in Grünstadt

Betreuer: Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg

Kaiserslautern, 28.06.2021

Datum des Antrags auf Eröffnung des Promotionsverfahrens 10.02.2021

Tag der wissenschaftlichen Aussprache 28.06.2021

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. W. Thiel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dr. G. Niedner-Schatteburg

2. Berichterstatter: Prof. Dr. M. Aeschlimann

Inhalt

1	ZUSAMMENFASSUNG	1
2	ABSTRACT	3
3	EINLEITUNG	5
3.1	Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie	5
3.2	STM-Messungen.....	7
3.3	Organoelektronische Bauteile.....	9
4	AUFGABENSTELLUNG	13
5	METHODEN	15
5.1	IR-Spektroskopie	15
5.1.1	Rapid-Scan	21
5.2	Der einfache Aufbau zur Verfolgung von Reaktionen	23
5.3	Stopped-Flow-Technik	25
5.4	STM – Scanning Tunneling Microscopy.....	26
5.4.1	Tunneleffekt.....	28
5.4.2	Experimentelles	29
5.5	AFM – Atomic Force Microscopy	31
6	UNTERSUCHUNGEN EINKERNIGER PLATINKOMPLEXE	33
6.1	Etablierung des neuen Aufbaus	33
6.2	Statische Vorversuche.....	45
6.3	Quantenchemische Modellierung.....	49
6.4	Kinetische Reaktionsanalyse	53
6.5	Zusammenfassung und Ausblick	61
7	UNTERSUCHUNGEN DER STRUKTUREN DES C8-BTBT	65
7.1	Struktur des C8-BTBT auf Cu(111).....	66
7.1.1	Bedeckung von 0.4 ML.....	66
7.1.2	Bedeckung von 0.7 ML.....	69
7.2	Struktur des C8-BTBT auf Cu(001) und Cobalt.....	72
7.2.1	Zersetzung von C8-BTBT auf Co/Cu(001).....	75

7.3	Zusammenfassung	77
7.4	Untersuchung einer Au(111)-Oberfläche	79
8	FAZIT UND AUSBLICK.....	81
9	ANHANG	83
9.1	Details zum AFM	83
9.1.1	Ausrichten des Cantilevers unter dem Langfokusbildschirm	83
9.1.2	Einsetzen des Cantilevers in die Halterung	84
9.1.3	Tausch der Lichtleitfaser	86
9.2	Details zur Kinetik	91
9.2.1	Darstellung der Fits	91
9.2.2	Übergangszustände	97
9.3	Danksagung.....	98
9.4	Eidesstattliche Versicherung	100
9.5	Abbildungsverzeichnis	101
9.6	Literaturverzeichnis	104
9.7	Veröffentlichungen.....	115

1 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Übergänge in kondensierter Phase mit verschiedenen Messtechniken an zwei Fachbereichen untersucht. Im Fachbereich Chemie handelt es sich um zeitaufgelöste IR-Messungen zur Verfolgung von Reaktionskinetiken. Am Fachbereich Physik wurden STM-basierte Strukturanalysen von Molekülen auf Edelmetalloberflächen vorgenommen. Die Projekte werden im Folgenden genauer beschrieben.

Während meiner Arbeit lag ein Fokus auf der Verfolgung von Reaktionskinetiken mittels FT-IR-Spektroskopie. Hierzu wurde ein neues System installiert, das die Kopplung von (Cryo-) Stopped-Flow und Rapid-Scan FT-IR-Spektroskopie erlaubt.

Ziel war die Analyse der Reaktionskinetik der oxidativen Addition von Carbonsäurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Trichloracetylchlorid) an einkernige Platinkomplexe. Diese wurden von Marko Leist und Yanik Becker im AK Thiel (Anorganische Chemie, TUK) synthetisiert und im Hinblick auf die Untersuchung von kooperativen Effekten im Schwerpunktprogramm „SFB/TRR 88 - Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET)“^[1] ausgewählt. Sie dienen als Vorstufe zu weiteren, zweikernigen Komplexen, die dann auf ihre kooperativen Effekte^[1] untersucht werden sollen. Der im Rahmen dieser Arbeit genauer untersuchte Komplex ist also als Modellsystem anzusehen, das eine Reaktionsgeschwindigkeit von ca. einer Sekunde aufweist. Dies macht eine herkömmliche Untersuchung unmöglich. Daher wurde der Komplex mittels Stopped-Flow Technik im Rapid-Scan Verfahren untersucht. Des Weiteren wurde die Temperatur im Bereich von Raumtemperatur bis 213K variiert, um die Reaktion zu verlangsamen und so eine Ableitung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion und eine Überprüfung auf möglicherweise vorliegende Zwischenstufen zu ermöglichen.

Parallel dazu wurden von mir am Fachbereich Physik Untersuchungen der Strukturen, die sich bei Aufdampfen des Moleküls C8-BTBT auf einer Cu(111)-Oberfläche bilden, mittels STM durchgeführt. Diese Strukturen wurden bei verschiedenen Temperaturen und in Abhängigkeit der Bedeckung systematisch untersucht, um die räumliche Anordnung beeinflussen zu können.

2 Abstract

In the context of the present work, transitions in condensed matter were examined with several different measuring techniques in two departments. The measurements took place in both the chemistry and physics department. In the chemistry department, time-resolved IR measurements are used to monitor reaction kinetics. STM-based investigations of molecules on precious metal surfaces were carried out in the physics department. The projects are described in more detail below.

One focus during my thesis was the tracking of reaction kinetics by means of FT-IR spectroscopy. For this purpose, a new system was installed that allows the coupling of (cryo-) stopped-flow and Rapid-Scan FT-IR spectroscopy.

The goal was to analyze the reaction kinetics of the oxidative addition of carbonic acid chlorides (acetyl chloride, benzoyl chloride and trichloroacetyl chloride) to single-core platinum complexes. These complexes were synthesized by Marko Leist and Yanik Becker in AK Thiel (Inorganic Chemistry, TUK). They were selected with the intention of investigating cooperative effects in the priority program "SFB / TRR 88 - Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET)"^[1] and serve as a preliminary stage to further, binuclear complexes, which are then to be examined for their cooperative effects. The present complex is therefore to be regarded as a model system which has a reaction speed of approximately one second. This makes conventional examination impossible. Therefore, the complex was examined using the stopped-flow technique and the Rapid-Scan method. Furthermore, the temperature was varied in the range from room temperature to 213K in order to slow down the reaction and thus enable a check for possible intermediate stages.

At the same time, STM investigations were carried out on molecules on surfaces in the physics department. After introductions to the UHV system, investigations were carried out in particular on the structures that form on a Cu(111) surface when the C8-BTBT molecule is vapor deposited. These structures were examined systematically at different temperatures in order to be able to influence the spatial arrangement in such a way that long-range interactions between the molecules are possible. Furthermore, the spatial arrangement was studied depending on the coverage.

3 Einleitung

3.1 Zeitaufgelöste IR-Spektroskopie

Infrarot-Spektroskopie ist eine seit Jahrzehnten wissenschaftlich weit verbreitete Methode, um strukturelle Informationen zu erhalten und quantitative Analysen von bekannten Substanzen durchzuführen. Wegen der direkten Korrelation zwischen der IR-Absorptionsfrequenzen und der molekularen Struktur ist die IR-Spektroskopie eine der wichtigsten Techniken im Bereich Forschung und Analyse. Zudem wurden quantenchemische Rechnungen immer einfacher zugänglich und aussagekräftiger. Diese sind notwendig, um eine Interpretation der experimentell ermittelten Daten zu ermöglichen.

Die Entwicklung der Fourier-Transformation-Infrarot- (FT-IR) Spektroskopie war ein großer Schritt, der zu vielen Vorteilen im Vergleich zu herkömmlichen IR-Spektrometern führte^[2,3] und die Kopplung mit anderen Techniken wie z.B. Gaschromatographie^[4,5], Thermogravimetrie^[6,7] oder Lasern^[8-10] erlaubte. Bereits im Rahmen meiner Diplomarbeit^[11] habe ich mich mit der zeitaufgelösten Messung von FT-IR-Spektren mittels Step-Scan beschäftigt. Im Arbeitskreis Gerhards wurde diese Technik bereits mit Lasern gekoppelt.^[12] Insbesondere die Step-Scan Technik wurde zuvor verwendet, um molekulare Strukturen und Reaktionen von Übergangsmetallkomplexen in elektronisch angeregten Zuständen, als auch die photoinduzierten Reaktionen von organischen Verbindungen zu untersuchen. Zeitaufgelöste FTIR Spektroskopie ist eine aussagekräftige Methode um photophysikalische und photochemische Phänomene bis in den Nanosekundenbereich nachvollziehen zu können. Ein erster Artikel über Step-Scan wurde 1975 von Murphy et al. publiziert,^[13] obwohl sie ihre ersten Ergebnisse bereits bei einer Konferenz 1970 vorstellten.^[14] Einem breiteren Publikum wurde diese Technik zugänglich, als die Firma Bruker sie in kommerziellen Spektrometern einbaute. In den 1990ern wurde die Step-Scan Technik durch einige Gruppen weiterentwickelt.^[15-23] Der Fokus bisher publizierter Messungen mit Step-Scan liegt auf Biomolekülen^[24-29] und metallorganischen Verbindungen^[30-34]. Die Untersuchungen zielen auf die Analyse elektronisch angeregter Zustände, Relaxationswege und Intermediate ab.

Weiterhin kann die Rapid-Scan-Methode für zeitaufgelöste Messungen im Millisekunden- bis Minutenbereich verwendet werden.^[35–44] Dabei werden die Spektren durch schnelle Bewegung des Spiegels im Interferometer in zeitlichen Abständen von wenigen Millisekunden gemessen. Die Geschwindigkeit der Bewegung des Spiegels bestimmt die Zeit, die benötigt wird um ein Spektrum aufzunehmen und damit die erzielbare zeitliche Auflösung. Besonders die Verfolgung starker Banden, wie z.B. der Carbonylbande, ermöglicht die Erzielung eines rauscharmen Signals durch eine verringerte Anzahl an Messzyklen. Durch die Möglichkeit, Mittelungen zu umgehen, kann die zeitliche Auflösung signifikant erhöht werden. Die Rapid-Scan Methode wurde bisher im Arbeitskreis Gerhards nur selten angewendet. Stattdessen wurden photochemisch induzierte und beliebig oft wiederholbare Experimente mittels Step-Scan durchgeführt.^[45–47] Bei Verwendung der Step-Scan Methode muss an jedem Punkt des Interferogramms eine regenerierte Probe zur Verfügung stehen, wohingegen bei der Rapid-Scan Methode das gesamte Interferogramm aus einer einzelnen Probenmenge gewonnen wird. Da die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe nur in begrenztem Umfang zur Verfügung stehen, war die benötigte Substanzmenge entscheidend.

Die Synthese der vorliegenden Platinkomplexe wurde von Marko Leist und Yanik Becker (AK Thiel) durchgeführt. Ziel der Untersuchungen ist eine Analyse kooperativer Effekte. Ein kooperativer Effekt ist dabei wie folgt definiert: Durch Kombination von zwei oder mehr Metallzentren (A und B) entsteht eine neue optische, reaktive oder magnetische Eigenschaft, welche die Zentren nicht zeigen, wenn sie räumlich weit entfernt sind.^[1] Der Komplex AB verbindet die Eigenschaften der jeweiligen Zentren A und B und besitzt zudem eine neue Eigenschaft. Ist das Ergebnis eine einfache Addition aus den zuvor eigenständigen Eigenschaften, spricht man hingegen nicht von einem kooperativen Effekt. Spektroskopisch interessant ist die Kopplung von optischen Funktionalitäten an einzelnen Metallzentren, um bspw. Energietransfers, Lumineszenz oder Schaltprozesse zu untersuchen. Die experimentellen Ergebnisse werden dabei im Vergleich mit quantenchemischen Berechnungen betrachtet. Dies erlaubt eine tiefere Interpretation der strukturellen Informationen eines Moleküls. Die theoretischen Spektren basieren auf Strukturen die zuvor geometrieoptimiert wurden. Dazu werden unterschiedliche

Konformere und elektronische Zustände berücksichtigt. Im Hinblick auf die untersuchten Komplexe lag das Ziel auf der Untersuchung von reaktiven Funktionalitäten. Allerdings besitzen die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Komplexe nur über ein einzelnes Metallzentrum. Die Synthese der zweikernigen Komplexe^[48] war zum Zeitpunkt der Untersuchung noch nicht abgeschlossen. Daher sind die hier untersuchten Komplexe als Modellsysteme für künftige Messungen zu verstehen.

Das zentrale Interesse in Bezug auf die untersuchten Komplexe lag auf der Analyse der Reaktionskinetik der oxidativen Addition von Carbonsäurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid und Trichloracetylchlorid) an einkernige Platinkomplexe. Ähnliche Reaktionen wurden bereits untersucht.^[49–52] Da die Reaktionsgeschwindigkeit zu hoch für die Untersuchung mittels bereits vorhandener Techniken war, wurde die Kopplung aus Rapid-Scan mit einer Stopped-Flow Einheit angestrebt. Damit lassen sich auch zukünftige Reaktionen auf der Millisekunden-Zeitskala verfolgen.

3.2 STM-Messungen

Eine weitere Messmethode, die sich in den letzten Jahren zunehmender Beliebtheit erfreut, ist scanning tunneling microscopy (STM).^[53–55] Der quantenmechanische Tunneleffekt ist die Grundlage, um mit dem STM zu mikroskopieren. Dabei wird eine metallische, idealerweise atomar angespitzte Messspitze über die Probenoberfläche gerastert, vgl. Abbildung 1. Zwischen der Spitze und der Probe liegt eine Spannung an. Bei geringen Abständen fließt ein sog. Tunnelstrom, welcher in Abhängigkeit der Position dargestellt wird. Hieraus kann auf den Abstand zwischen Probe und Messspitze geschlossen werden. Dieser wird in einem Bild gegen die Position aufgetragen.

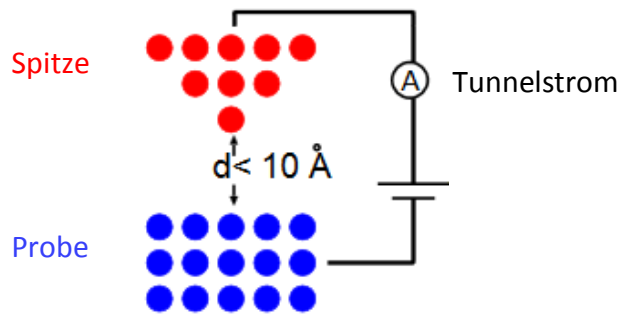


Abbildung 1: Darstellung der prinzipiellen Anordnung innerhalb eines STM^[56]

1981 bauten Gerd Binnig und Heinrich Rohrer das erste funktionsfähige Rastertunnelmikroskop.^[57,58] Damit gelang erstmals die atomare Auflösung von leitenden Oberflächen.^[59,60] Für die Entwicklung des Scanning Tunneling Mikroskops erhielten sie 1986 den Nobelpreis. Bereits früher gab es ähnliche Ansätze zum Bau eines solchen Mikroskops^[61,62], jedoch war eine effektive Schwingungsisolation nötig, um einzelne Atome im Ortsraum darzustellen.^[59] In verschiedenen Lehrbüchern lässt sich eine detaillierte Einführung zur Rastertunnelmikroskopie finden.^[63–65]

Im Gegensatz zu bisherigen Techniken der Oberflächenphysik und -chemie ist die Rastertunnelmikroskopie nicht auf Streuprozesse angewiesen. Diese sind durch die Wellenlänge der benutzten Teilchen begrenzt und nur für periodische Strukturen anwendbar. Dabei ist besonders die Analyse von Effekten an nichtperiodischen Strukturen, wie atomaren Stufen oder Defekten an Störstellen von wesentlicher Bedeutung für katalytische Prozesse.

Insbesondere bei oberflächenanalytischen Fragenstellungen rund um molekulare Anordnungen dünner, metallorganischer Schichten liefert STM einen wichtigen Beitrag. Das fortschreitende Verständnis immer kleiner werdender Strukturen, zusammengefasst unter dem Begriff der Nanotechnologie^[66,67,67], wäre ohne das STM nicht möglich gewesen. Bereits 1959 beschrieb Feynman die Möglichkeiten in seinem Vortrag mit dem Titel „There’s plenty of room at the bottom“.^[68]

3.3 Organoelektronische Bauteile

Das Erforschen der physikalischen Eigenschaften ist für die Entwicklung von organoelektronischen Geräten und Spintronic-Anwendungen^[69,70] besonders wichtig. In den letzten Jahrzehnten haben sich organische Halbleiter (OSCs)^[71] zu einer neuen Materialklasse entwickelt, die außergewöhnliche Möglichkeiten für neuartige elektronische Anwendungen bietet, darunter organische Feldeffekttransistoren (OFETs)^[72,73], organische Photovoltaik (OPV)^[74,75] und organische lichtemittierende Bauelemente (OLED)^[76–79]. Die Grenzfläche ist in der molekularen Elektronik von zentraler Bedeutung, da sie die Molekülstrukturen und die elektronischen Merkmale in dünnen Filmen bestimmt.^[80] Um die Leistung von elektronischen Bauteilen zu steigern und die gewünschten Eigenschaften zu erreichen, ist das Aufbringen von definiert geordneten Strukturen in dünnen Filmen notwendig. Dabei nahm die Baugröße klassischerweise siliziumbasierter elektronischer Geräte in den letzten Jahren exponentiell ab. Die Leistungsfähigkeit stieg ungefähr in gleichem Maß,^[81] die Integrationsdichte verdoppelte sich über diesen Zeitraum alle 12-18 Monate^[82,83], vgl. Abbildung 2. Dieser Zusammenhang ist als Mooresches Gesetz bekannt.

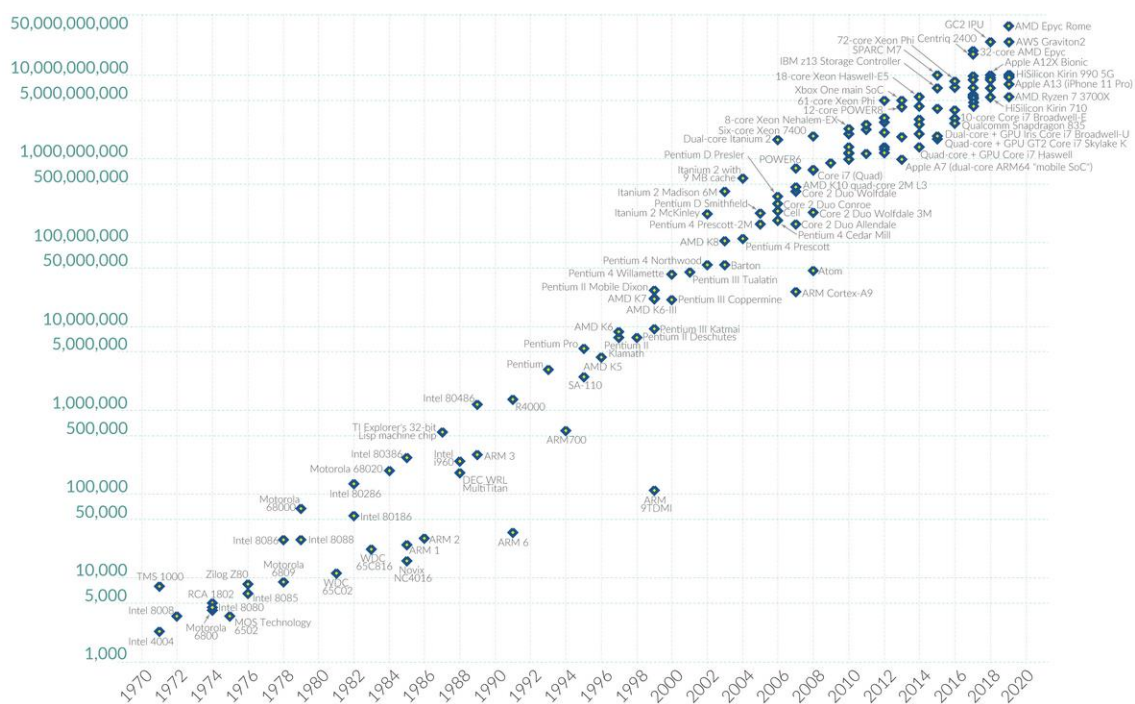


Abbildung 2: Auftragung der Integrationsdichte gegen das Jahr, in dem die entsprechenden Mikrochips vorgestellt wurden.^[84]

Dabei erleichtert die Verwendung von organischen Molekülen die Funktionalisierung von Oberflächen durch eine gezielte chemische Synthese. Es wurde eine breite Spannweite von Atomen und Molekülen untersucht. Diese reicht von einfachen Atomen wie Xenon^[85] über PTCDA (3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid)^[86,87], MoMo (Dimolybden-tetraacetat)^[88], Porphyrinen und Phthalocyaninen^[89] bis hin zu komplexen Molekülen mit vielen Freiheitsgraden.^[90] Die Kontrolle über die Ordnung in organischen Halbleitern wurde vereinfacht und durch die Selbstanordnung der Moleküle gesteuert. Die Selbstanordnung der Grenzflächenmoleküle ist von beträchtlichem Interesse, insbesondere in Bezug auf die Dynamik des molekularen Wachstums in den Anfangsschichten. Unter äußeren Einflüssen wie dem Vakuumdruck^[91], der Temperatur^[88] und der Bedeckung^[92] sind aufgrund des Gleichgewichts molekularer Wechselwirkungen - intermolekulare Wechselwirkungen als auch Wechselwirkungen zwischen den Molekülen und der Oberfläche - verschiedene Phasen steuerbar. Die Thermodynamik hat einen signifikanten Einfluss auf die molekularen Orientierungen und elektronischen Strukturen. In einer vorherigen Arbeit zu MoMo auf Cu(111) führte ein temperaturinduzierter Phasenübergang zu reversiblen Molekülorientierungen zwischen liegend und stehend.^[88] Die C8-BTBT Moleküle sind aufgrund der π - π -Wechselwirkung zwischen Molekülen und Substrat auf 2D-Graphen^[92] und BN-Substraten^[93] parallel zur Oberfläche ausgerichtet. Auf Grund der stärkeren intermolekularen Wechselwirkungen auf SiO₂/Si-Substraten findet man eine aufrecht stehende Orientierung.^[94]

Ein Verständnis der fundamentalen Grenzflächeneigenschaften kann nur durch hochgeordnete Systeme mit geringer Defektdichte erreicht werden. Experimentelle Ergebnisse, die mit Techniken ohne erhöhte Auflösung erlangt wurden, können lediglich auf molekularer Ebene interpretiert werden. Dabei gilt zudem die Voraussetzung, dass das Durchschnittssignal Informationen über die molekulare Anordnung enthält, was wiederum eine langreichweitige Ordnung bedingt. Andererseits sind gut definierte Molekülanordnungen besonders wichtig, wenn man ab-initio Rechnungen durchführt.

In der vorliegenden Arbeit wurden (Sub-) Monolagen von organischen Filmen des Moleküls C8-BTBT auf Metalloberflächen und die räumliche Anordnung hierauf untersucht. Dieses Molekül hat zuvor bereits reges Interesse erfahren.^[95-99]

Insbesondere die Phasenübergänge auf Einheitskristalloberflächen wurde mit STM analysiert. Denkbar sind hierbei irreversible oder reversible Prozesse, wie sie zuvor bei MoMo gefunden wurden.^[88] Dies ermöglicht die direkte Beeinflussung der Struktur durch äußere Bedingungen und damit die auch die Generierung verschiedener elektronischer Strukturen. Dies wiederum ist besonders wichtig für potentielle Anwendungen in Geräten der organischen Elektronik. Für C8-BTBT wurden besonders hohe Werte der Ladungsträgermobilität von $43 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ vorhergesagt.^[100]

Weiterhin wurde das Molekül C8-BTBT auf einen Cobaltfilm aufgedampft. Dies erlaubt Spin-Injektion und ist interessant für Anwendungen der molekularen Spintronik. Damit lassen sich auch magnetische Eigenschaften untersuchen.

4 Aufgabenstellung

Das Ziel der in den vergangenen Jahren durchgeführten Forschung war es, einerseits einen Aufbau zur Verfolgung von Reaktionskinetiken mittels Kombination aus Stopped-Flow und Rapid-Scan FTIR-Spektroskopie zu etablieren, s. Abbildung 3. Zum anderen war die Analyse der räumlichen Anordnung des organischen Moleküls 2,7-Diöctyl[1]benzothieno[3,2-b] [1]benzothiophen (C8-BTBT) bei verschiedenen Temperaturen und Bedeckungsgraden von Interesse. Dieses Ziel sollte durch Anwendung von STM-Untersuchungen realisiert werden.

Daher sollte ein kommerzielles FTIR-Spektrometer mit Rapid-Scan Funktion um eine Stopped-Flow Einheit erweitert werden, wobei der Fokus neben der elektronischen Verschaltung darin lag, die maximal mögliche Zeitauflösung des Spektrometers bei Durchführung der Messungen zu erreichen. Maßgebend für die Erreichung dieses Ziels war das Nachverfolgen von bekannten Reaktionen sowie die Anwendung in Bezug auf neue Substanzen. Der so etablierte IR-Aufbau soll Untersuchungen schnell ablaufender Reaktionen in kondensierter Phase ermöglichen. Durch die Kombination mit Rapid-Scan muss das Experiment nicht wiederholbar sein, die benötigte Substanzmenge ist sehr gering.

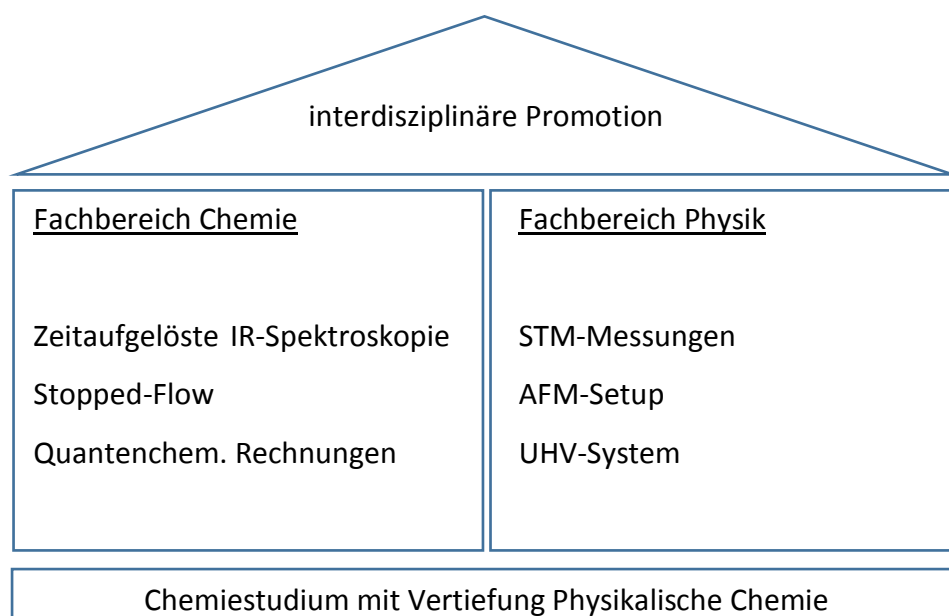


Abbildung 3: Aufbau der vorliegenden Arbeit

In Bezug auf die räumliche Anordnung des 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophens (C8-BTBT) liegt der Fokus auf der gezielten Beeinflussung der Struktur durch äußere Bedingungen, um die Struktur kontrollieren zu können. Die Messungen werden in einem kommerziellen UHV-System durchgeführt. Das Vorliegen der jeweiligen Strukturen soll systematisch in Abhängigkeit der Temperatur und der Bedeckung untersucht werden. Anschließend sollen die unterschiedlichen Wechselwirkungen sowohl zwischen den Molekülen als auch zwischen den Molekülen und der Oberfläche zur Erklärung herangezogen werden. Eine genaue Analyse der verschiedenen Strukturen erlaubt eine Aussage über das Transformationsverhalten. Weiterhin soll die Anordnung auf verschiedenen Edelmetalloberflächen untersucht werden. Neben der Cu(111)-Oberfläche ist insbesondere eine Co-Oberfläche von Interesse, da diese einen Spintransport ermöglicht. Die Erkenntnisse sind von besonderem Interesse für potentielle Spintronic-Anwendungen wie z.B. Datenspeicherung^[101] oder Spintransistoren^[102].

Ein nahe mit dem STM verwandter Aufbau, das AFM, soll für diese Messungen in Betrieb genommen werden. Diesbezüglich bestand zu Beginn der Arbeit nur ein geringes Know-how im Umgang dem vorhandenen System. Die Beschreibung der notwendigen Erkenntnisse bis zur ersten erfolgreichen Messung soll hier die Grundlage für eine zukünftige Anwendung bieten.

Nachdem nun die Aufgabenstellung beschrieben wurde, sollen in Kapitel 5 die Grundlagen der verwendeten Messmethoden erklärt werden. Kapitel 6 beschreibt die Ergebnisse der IR-spektroskopischen Untersuchungen zur Analyse von Reaktionskinetiken. Hierauf folgen die Ergebnisse der STM-Untersuchungen der Anordnung des Moleküls C8-BTBT auf unterschiedlichen Metalloberflächen (Kapitel 7). Die Ergebnisse werden am Ende der jeweiligen Kapitel als auch insgesamt in Kapitel 8 zusammengefasst. Zusätzlich wird ein Ausblick auf künftige Messungen gegeben. Kapitel 9.1 beschreibt die Inbetriebnahme des AFM und das dabei gewonnene Know-how im Umgang mit dem vorhandenen System.

5 Methoden

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messtechniken beschrieben.^[12,103] Insbesondere die Rapid-Scan, Stopped-Flow und constant current Methode werden genauer beschrieben.

Ausführliche Literatur zu IR-Spektroskopie^[104–110] allgemein als auch zur Rapid-Scan FTIR Spektroskopie^[111–113] sowie zu STM^[63–65,114,115] sind bekannt. In der vorliegenden Arbeit wurden einige komplexe Messtechniken und Kopplungen angewendet.

5.1 IR-Spektroskopie

Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung (Licht) mit Materie ist Grundlage aller spektroskopischen Untersuchungen. Spektroskopische Methoden beruhen darauf, dass Atome und Moleküle durch Absorption oder Emission von Licht ihren energetischen Zustand ändern. IR-Spektroskopie basiert auf der elektromagnetischen Anregung mit Wellenlängen zwischen 780 - $3 \cdot 10^5$ nm ($12820 - 33 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Bereich kann in fernes IR (FIR) $2.5 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5$ nm ($400 - 33 \text{ cm}^{-1}$), mittleres IR (MIR) $2.5 \cdot 10^4 - 2.5 \cdot 10^5$ nm ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) und nahes IR (NIR) 780 - $2.5 \cdot 10^4$ nm ($12820 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) unterteilt werden. Bei Bestrahlung von Molekülen mit IR-Strahlung können Schwingungen im Molekül angeregt werden. Die Energie der elektromagnetischen Strahlung am Absorptionsmaxima entspricht genau der Energiedifferenz zwischen den beiden Schwingungszuständen des Moleküls, zwischen denen ein Übergang stattfindet. Das Messprinzip basiert darauf, die Absorption von IR-Strahlung durch Moleküle in Abhängigkeit von der Wellenlänge zu analysieren.

Seit Jahrzehnten ist IR-Spektroskopie eine wissenschaftlich weit verbreitete Methode, um strukturelle Informationen zu erhalten und quantitative Analysen von bekannten Substanzen durchzuführen.^[116–120] Wegen der direkten Korrelation zwischen der IR-Absorptionsfrequenzen und der molekularen Struktur ist die IR-Spektroskopie eine der wichtigsten Techniken im Bereich Forschung und Analyse. Darüber hinaus sind unter bestimmten Voraussetzungen auch quantitative^[121] Aussagen möglich.

Jedes Molekül besitzt für seine Struktur charakteristische Schwingungen. Substanzklassen (z.B. Alkohole, Ester etc.) zeichnen sich durch bestimmte funktionelle

Gruppen aus (z.B. -OH, -COOH), die wiederum in charakteristischen Bereichen des IR-Spektrums Schwingungen zeigen. Somit lässt das IR-Spektrum einer Probe Rückschlüsse auf die Substanzklasse der vorhandenen Moleküle zu. Ist die Zusammensetzung der Probe bekannt (insbesondere für den Fall, dass es sich um eine reine Probe einer Substanz handelt), ist durch den Vergleich des gemessenen IR-Spektrums mit den berechneten IR-Spektren möglicher Strukturen der Moleküle eine genaue Zuordnung der Konformation (dreidimensionale Anordnung) möglich. Man kann somit Aussagen über die Struktur und Geometrie treffen.

Zwecks theoretischem Verständnis der Anregung können Modelle herangezogen werden. Ein einfaches Modell zur Beschreibung der Absorptionsprozesse besteht aus zwei über Federn verbundene Massen. Es leitet sich aus der klassischen Mechanik ab (Hook'sches Gesetz).

$$F = \frac{-dV(x)}{dx} = -kx$$

F = Kraft (N)

V = Potentielle Energie (J)

k = Kraftkonstante (kg s^{-2})

x = Auslenkung (m)

Integration dieser Gleichung liefert das eindimensionale Potential eines harmonischen Oszillators

$$V(x) = \frac{1}{2}kx^2$$

Zur Anwendung auf Moleküle muss dieses Modell verbessert werden. Eine genauere Beschreibung liefert der quantenmechanische harmonische Oszillator. Auch dabei handelt es sich nur ein stark vereinfachtes Modell. Damit kann man nachvollziehen, dass die Anregung mit einer diskreten Energie zu einer spezifischen Vibration im Molekül führt. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung dieses Modells ergibt folgende Möglichkeiten der Energiewerte:

$$E_v = h\nu \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

E = Energie (J)

h = Plancksches Wirkungsquantum ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Js)

ν = Frequenz (Hz)

v = Vibrationsquantenzahl

Die Schwingungsfrequenz ν ist:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

μ = reduzierte Masse (kg)

Die Frequenz sinkt mit steigender reduzierter Masse μ und steigt mit steigendem k , d.h. bei stabilerer Bindung.

Allerdings kann der harmonische Oszillator die Dissoziation eines Moleküls nicht korrekt beschreiben. Daher wird das Modell des anharmonischen Oszillators verwendet. Zur Beschreibung eines anharmonischen Oszillators kann auch das Morse-Potential herangezogen werden.

$$V(r) = D_e [1 - e^{-\beta(r-r_0)}]^2$$

D_e = Dissoziationsenergie (cm^{-1})

r = Kernabstand (\AA)

r_0 = Gleichgewichtsabstand (\AA)

β = Konstante als Maß der „Steifigkeit des Potentials“^[122] (cm^{-1})

β ist dabei proportional abhängig von der Energie des harmonischen Oszillators, es gilt:

$$\beta = \sqrt{\frac{k_e}{2D_e}}$$

k_e = Kraftkonstante am Minimum

Zur Messung eines IR-Spektrums wird ein IR-Spektrometer benötigt. Die heute übliche Variante des Gerätebaus beruht auf der FT-IR-Spektroskopie.^[113] Kompakte Geräte sind kommerziell erhältlich und weit verbreitet. Aus diesem Grund hat die IR-Spektroskopie besondere Bedeutung in der chemischen Analytik. Neben dem Detektor ist das Michelson-Interferometer das wesentliche Bauteil eines solchen Spektrometers, welches die Leistungsfähigkeit bestimmt. Damit ist es möglich, ein komplettes Spektrum mittels modulierter IR-Strahlung simultan aufzunehmen.^[123–125] Gegenüber einem herkömmlichen Gitter-Spektrometer ergeben sich verschiedene Vorteile^[126,127] wie bspw. eine schnellere Messzeit.

Die meisten kommerziellen Geräte nutzen ein Michelson-Interferometer^[128,129] bzw. eine Weiterentwicklung davon. Bei dem im Bruker Invenio R verbauten Interferometer handelt es sich um ein Rock-Solid-Interferometer, vgl. Abbildung 4. Es ist permanent justiert, verschleißfrei und vibrationsunempfindlich.^[130] Zwei Eckspiegel (engl. corner cube mirror) sind nebeneinander auf einer gemeinsamen Schiene angeordnet, welche durch Rotation bewegt werden kann. Dabei bewegt sich einer der Spiegel nach vorne, wohingegen der andere nach hinten bewegt wird. Zusätzlich rotieren die Eckspiegel um die Achse, die senkrecht durch die Ecke verläuft. Diese spezielle Anordnung, nach dem Prinzip eines Retroreflektors, reflektiert den Großteil der Strahlung unabhängig von der Ausrichtung des Reflektors und der Einfallsrichtung in die Richtung, aus der sie eingestrahlt wurde.

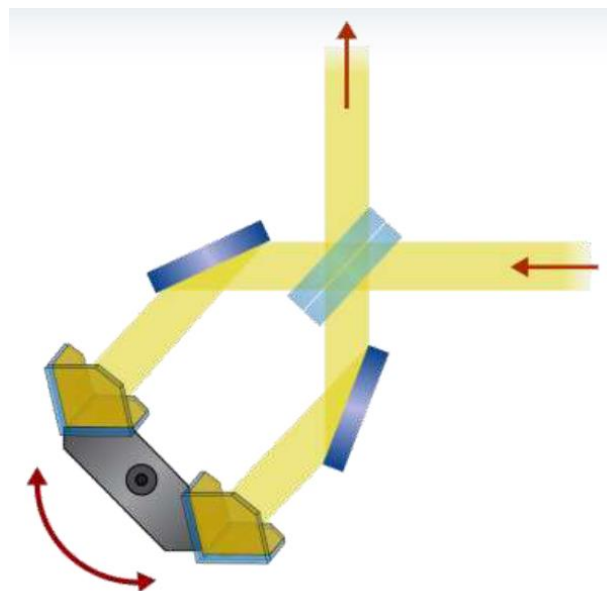


Abbildung 4: Schematische Zeichnung des Bruker Rock-Solid Interferometer, welches im Invenio R verbaut ist^[131]

Technische Spezifikationen des verwendeten FT-IR-Spektrometers (Bruker Invenio R)^[132–134]

- Spektralbereich: 350–8.000 cm^{-1}
- spektrale Auflösung: besser als 0,16 cm^{-1}
- Signal-zu-Rausch-Verhältnis: 20.000 : 1, Peak-zu-Peak, 4 cm^{-1} Auflösung, 1 Min
- Interferometer: Rock-Solid, Goldspiegel, permanent justiert
- Quelle: IR-Strahler, hier ein Siliciumcarbid-Globar
- Detektor: DLaTGS (RT), MCT (N_2)
- Rapid-Scan-Funktion: bis 70 Spektren/Sekunde (16 cm^{-1})
- Verfügbare Messmethoden: Transmission, ATR
- Abmessungen: 68 x 76 x 32 cm (Breite x Tiefe x Höhe)
- Gewicht: ca. 65 kg
- Spülgasversorgung: trockene, öl- und staubfreie Luft (Taupunkt unter 233K)
- Computer Interface: Ethernet
- Spannungsversorgung: 230 V, 50–60 Hz
- Software: OPUS mit 3D-Paket

Eine Übersicht des inneren Geräteaufbaus gibt folgende Abbildung.

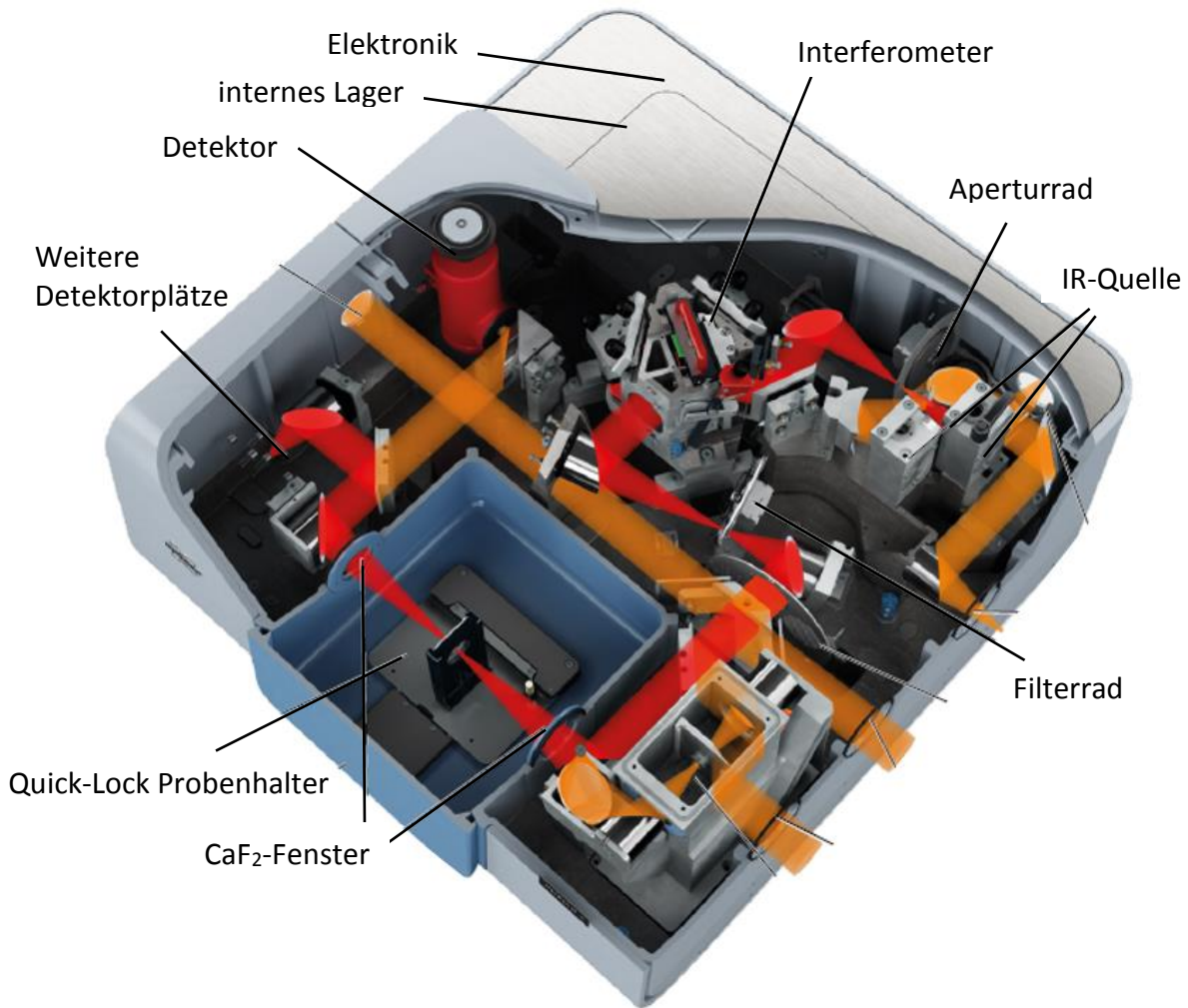


Abbildung 5: Schema des inneren Aufbaus des verwendeten FT-IR-Spektrometers (Bruker Invenio R). Ausgehend von einer IR-Quelle verläuft der Strahlengang (in rot gekennzeichnet) durch das Rock-Solid Interferometer, wird über Spiegel in die Probenkammer geleitet und von dort aus zum Detektor.^[133]

Gemessen wird die Intensität in Abhängigkeit der Wegdifferenz des Strahls während der Messung. Nach Vereinigung der Strahlen kommt es zu Interferenzen, welche in Abhängigkeit der Intensität und der Wegdifferenz zu einem Interferogramm zusammengefügt werden. Dieses kann durch Fourier-Transformation in ein frequenz- bzw. wellenzahlabhängiges Spektrum überführt werden, vgl. Abbildung 6. Diese Transformation mit allen notwendigen Korrekturen wird computergestützt durch die Spektrometersoftware durchgeführt.

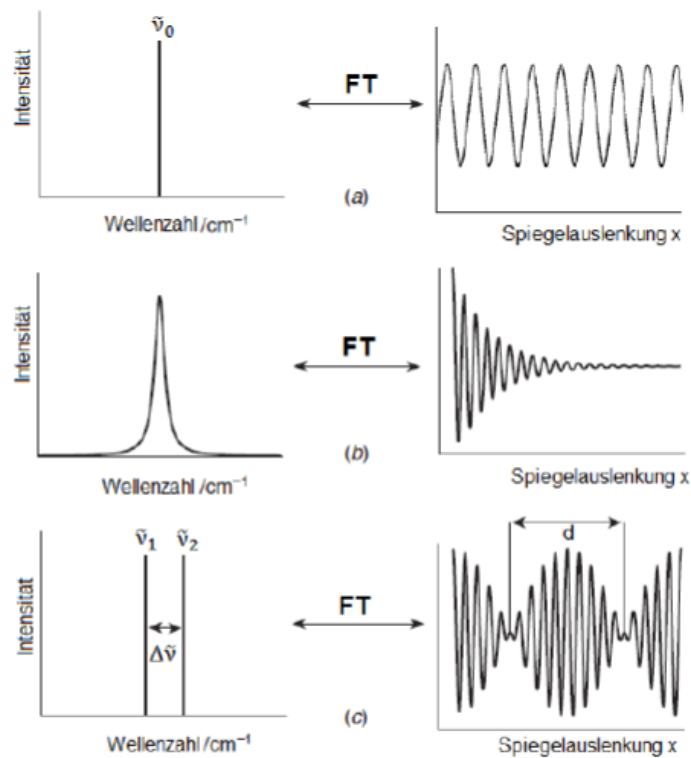


Abbildung 6: Die Fourier-Transformation für drei Beispiele; links: Spektrum, rechts: dazugehöriges Interferogramm^[104]

5.1.1 Rapid-Scan

Rapid-Scan ist eine zeitaufgelöste FTIR-Technik bei kontinuierlicher Spiegelbewegung.^[112] Es werden Differenzspektren aus einem Spektrum vor Beginn der Reaktion und Einkanalenspektren zu verschiedenen Zeiten nach Anregung gebildet. Das Messprinzip beruht auf einer möglichst schnell stattfindenden Datenaufnahme. Dafür sind hohe Spiegelgeschwindigkeiten und eine empfindliche Elektronik notwendig. Limitierend für die zeitliche Auflösung ist hierbei die mechanische Positionierung des beweglichen Spiegels. Bereits kleinste Schwingungen des Spiegels (verursacht durch Vibrationen des Untergrunds) würden die Position verfälschen. Für eine hohe spektrale Auflösung wird eine große maximale Spiegelauslenkung benötigt, was bei einer konstanten Auslenkungsgeschwindigkeit des Spiegels logischerweise zu einer erhöhten Scandauer und einer damit verbundenen, niedrigeren Zeitauflösung führt.

Eine kinetische Untersuchung ist nur sinnvoll möglich, wenn die benötigte Scanzeit erheblich kürzer als die Reaktionszeit ist. Generell gilt, dass die Scanzeit mindestens eine Größenordnung kürzer als die Hälfte der Reaktionsdauer sein soll.

Es wird zwischen verschiedenen Varianten unterschieden. Man kann das Interferogramm bei Spiegelvorlauf halbseitig (single-sided), doppelseitig (double-sided), oder sowohl bei Spiegelvorlauf als auch bei Spiegelrücklauf (forward-backward) aufnehmen. Die maximale zeitliche Auflösung ergibt sich abhängig von der Art der Datenaufnahme und des Interferogramms sowie der geforderten spektralen Auflösung. Die mit dem neu angeschafften Spektrometer (Bruker Invenio R) erreichbare zeitliche Auflösung im Rapid-Scan Modus beträgt 15 ms (Spiegelgeschwindigkeit 160 kHz, spektrale Auflösung von 16 cm^{-1}).^[135]

Bei dem bisher häufig im AK Gerhards angewendeten Step-Scan Verfahren wird die zeitliche Entwicklung des Signals bei verschiedenen Spiegelpositionen aufgezeichnet. Zeitliche Auflösungen bis in den Nanosekundenbereich sind problemlos möglich. Die Reaktion muss an jeder Spiegelposition neu gestartet werden, weswegen diese Technik insbesondere bei photoinduzierten Reaktionen angewendet wird. Dazu müssen jeweils frische bzw. sich im Grundzustand befindliche Moleküle vorliegen. Bei der Verfolgung der Kinetik einer irreversiblen Reaktion ist der Substanzverbrauch entsprechend hoch. Außerdem muss die Mischung beliebig oft zu zeitlich immer gleichen Bedingungen erfolgen.

Im Gegensatz dazu kann die zeitliche Veränderung eines Spektrums beim Rapid-Scan Verfahren aus einer einzelnen Probenmenge gemessen werden. Nach Beginn der Reaktion werden komplette Spektren in schnellen Abfolgen aufgenommen, d.h. Datenaufnahme und -auswertung erfolgen parallel. Der Vorteil liegt in einem wesentlich verringerten Substanzverbrauch. Zeitliche Auflösungen bis in den Millisekundenbereich sind möglich. Kurzlebige Zustände sind nicht verfolgbar.

Die Rapid-Scan-Technik wurde im Rahmen dieser Arbeit für die Verfolgung der Reaktionen einkerniger Platinkomplexe mit Carbonsäurechloriden angewendet. Dies bietet die Möglichkeit, für herkömmliche IR-Spektroskopie zu schnell verlaufende Reaktionen zu verfolgen. Darüber hinaus ermöglicht diese Methode die Analyse von ggf. vorliegenden Intermediaten bei gleichzeitig geringem Substanzverbrauch. Die Messeinstellungen wurden in Abhängigkeit der unterschiedlichen Reaktionskinetiken gewählt.

5.2 Der einfache Aufbau zur Verfolgung von Reaktionen

In Hinblick auf die zeitliche Verfolgbarkeit von Reaktionen sollte ein Aufbau errichtet werden, der IR-Spektroskopie von Lösungen im Temperaturbereich von ca. 233 K bis Raumtemperatur erlaubt. Die durch die Kühlung resultierende Verlangsamung der Geschwindigkeit ist wegen der geringen Zeitauflösung des zur damaligen Zeit vorhandenen Spektrometers notwendig. Gemäß der Arrhenius-Gleichung ist bei einer Erniedrigung der Temperatur um 10 K ungefähr von einer Halbierung der Reaktionsgeschwindigkeit auszugehen. Zudem bestand die Herausforderung in einem möglichst geringen Substanzverbrauch trotz kontinuierlichem Umpumpen. Im Hinblick auf die Untersuchung weiterer Substanzen, die luft- oder wasserempfindlich sind, soll auch die Möglichkeit bestehen, die Reaktionskomponenten unter einer Atmosphäre aus Schutzgas vermischen zu können. Der Beginn der Messung soll zeitnah nach Reaktionsstart erfolgen, um erste Veränderungen detektieren zu können.

Der entsprechende Versuchsaufbau (Abbildung 7) besteht aus einem Kryostat, welcher mit Methanol im Kühlbad betrieben wird. Ausgehend hiervon wird ein Doppelwandglas, welches wiederum mit Methanol gefüllt ist, gekühlt. Darin wird ein Kolben unter Stickstoffatmosphäre platziert, aus dem eine peristaltische Umwälzpumpe gespeist wird. Diese fördert die Reaktionslösung in eine Durchflusszelle und anschließend wieder zurück ins das Vorlagengefäß. Bei diesem einfachen Aufbau wurde keine Stopped-Flow-Einheit integriert, da diese zum damaligen Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung stand.

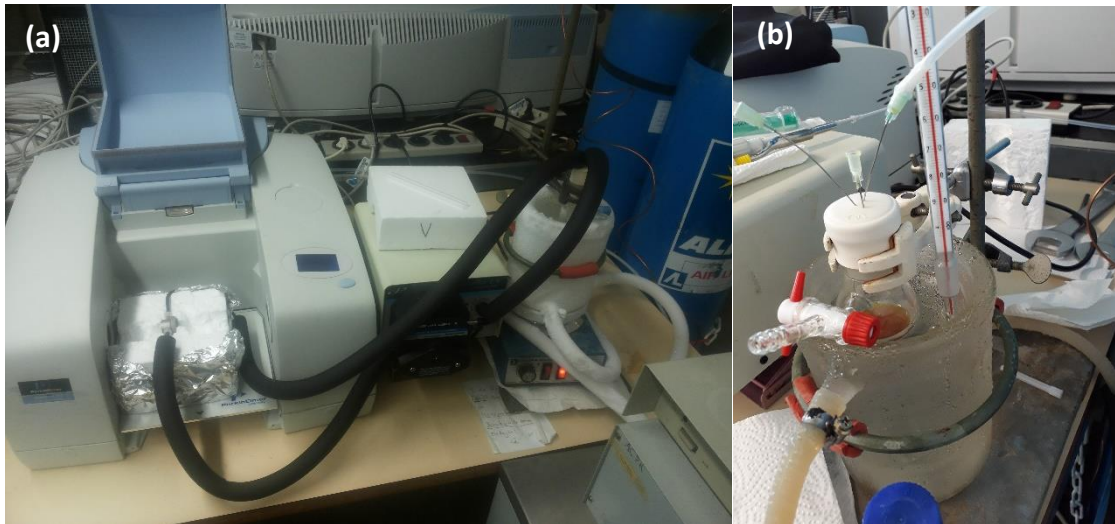


Abbildung 7: (a) Versuchsaufbau bestehend aus Kryostat, Doppelwandglas, Vorlagengefäß, peristaltischer Pumpe und Spektrometer. (b) Nahaufnahme des Vorlagengefäßes unter Stickstoffatmosphäre, ein Magnetrührer stellt die homogene Durchmischung sicher.

Nach Zugabe des Reagenzes ins Vorlagengefäß beginnt die Reaktion. Das Reagenz wird in flüssiger Form mittels Kanüle durch ein Septum in das Vorlagengefäß injiziert, vgl. Abbildung 7b. Zwecks besserer Homogenisierung wird der Inhalt des Gefäßes kontinuierlich gerührt. Die Reaktion kann mit dem IR-Spektrometer zeitlich verfolgt werden. Der genaue Startzeitpunkt der Reaktion ist wegen der benötigten Zeit bis zur homogenen Durchmischung der Lösungen nicht exakt definierbar. Die resultierende Totzeit wird durch die Zeitspanne zwischen Vorliegen einer homogenen Reaktionsmischung und dem Fördern der Lösung bis in die Küvette bestimmt. Diese liegt bei ca. 1,5min und lässt sich wegen der hohen mechanischen Beanspruchung des Schlauchmaterials bei höheren Pumpgeschwindigkeiten nicht weiter steigern. Konkret wurde im vorliegenden Fall ein PTFE-Schlauch verwendet, welcher bei Einstellungen über 50% der maximal möglichen Pumpleistung undicht wird. Insbesondere die Kühlung des Mediums sorgt für eine geringe Flexibilität des Schlauchs, sodass dieser weniger resistent gegenüber mechanischer Beanspruchung ist.

5.3 Stopped-Flow-Technik

Die im Rahmen der Arbeit zu untersuchenden Reaktionen finden in flüssiger Phase statt. Dazu müssen die Reaktionspartner sehr schnell homogen vermischt werden. Dies ist mit einer herkömmlichen Flüssig-Küvette, wie sie bereits zuvor im AK Gerhards eingesetzt wurde, nicht realisierbar. Das Einbringen der Reaktionslösungen in die Zelle und das anschließende Mischen und Ausrichten der Zelle im Strahlengang würde zu lange dauern. Erste Versuche mit einer im Strahlengang positionierten Zelle und eine Injektion mittels Spritzen zeigte zudem das Problem der genauen zeitlichen Abstimmung des Mischvorgangs und dem Start der Messung auf. Eine exakte Definition des Startzeitpunkts ist für wiederholbare Ergebnisse unerlässlich. Daher wurde im Verlauf der Arbeit eine Stopped-Flow-Einheit angeschafft. Diese besteht aus zwei Spritzen, die über getrennte Schlauchverbindungen in eine Mischkammer münden, die sich sehr nahe an der Küvette befindet, vgl. Abbildung 8. Von dort aus gelangt die Mischung in die Küvette, die sich im Strahlengang befindet. Hierdurch wird das benötigte Volumen als auch die Totzeit minimiert. Diese Methode eignet sich für die Untersuchung von Reaktionen in fluider Phase auf der Millisekunden-Zeitskala. Kommerziell erhältliche Systeme nutzen die aus der Küvette austretende Flüssigkeitssäule zur Aktivierung eines Triggers. Dadurch können weitere Bestandteile des Aufbaus, in diesem Fall der Beginn der IR-Messung, zeitlich exakt gesteuert werden.

Die Entwicklung der Technik erfolgte in den Jahren ab 1937.^[136,137] Erste Anwendungen wurden kurz darauf publiziert.^[138–140] Die Technik beruht auf einer Weiterentwicklung der Continuous-Flow-Methode, bei der die Reaktionslösung nach den Zusammenführen in ein Rohr geleitet und die Reaktion an einer definierten Stelle des Rohres untersucht wird. Unter der Voraussetzung eines konstanten Volumenstroms ist der Reaktionsfortschritt an der Messposition zeitlich konstant.^[141] Um den Nachteil des damit einhergehenden Substanzverbrauchs zu vermeiden, wird heutzutage die Stopped-Flow-Methode angewendet. Dabei kommt es nach einer Injektionsphase der Edukte und Mischen der Komponenten zu einem Stopp der Bewegung der Flüssigkeitssäule, gleichzeitig wird ein Signal zum Start der Messung initiiert. Dieses Startsignal dient als Bezugspunkt für den Beginn der Reaktion. Die zeitliche Verfolgung

der Reaktion erfolgt an einer fixen Messposition entlang der Flüssigkeitssäule, sodass der Reaktionsfortschritt kontinuierlich beobachtet werden kann. Damit kann aus jeder Mischung ein kompletter zeitlicher Verlauf erhalten werden. Üblicherweise wird diese Technik mit UV-Spektroskopie verknüpft. Eine Kopplung mit IR-Spektroskopie wurde zuvor nur selten vorgenommen.^[142–147]

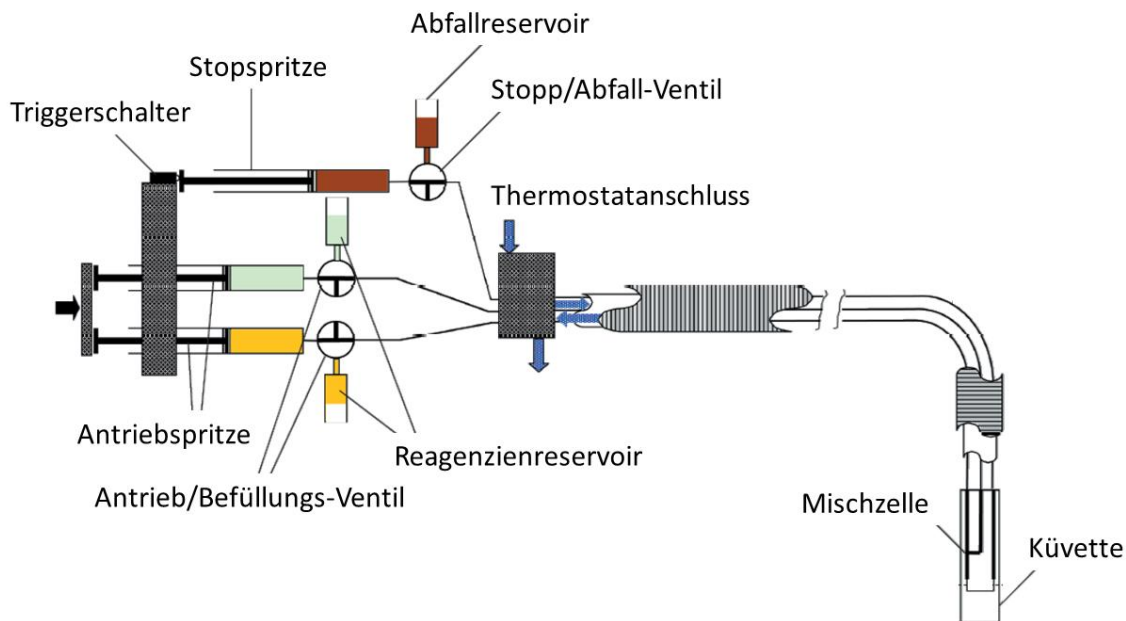


Abbildung 8: Schema einer Stopped-Flow-Einheit bestehend aus zwei temperierbaren Spritzen, Verbindungsleitungen zur Mischzelle mit angeschlossener Küvette und zurück zur Stopp-Spritze. Übersetzt aus^[148]

5.4 STM – Scanning Tunneling Microscopy

Grundlage des STM (Scanning Tunneling Microscopy) ist der Tunneleffekt. Dabei wird die zu untersuchende Oberfläche mit einer - idealerweise atomar - angespitzten^[149–151] metallischen Messspitze im Abstand von wenigen nm abgerastert und der Stromfluss zwischen Messspitze und Probe in Abhängigkeit des Orts gemessen.

In Abbildung 9 ist der prinzipielle Aufbau eines STMs genauer dargestellt. Piezoelemente positionieren die metallische Messspitze sehr nahe über der Oberfläche einer elektrisch leitfähigen Probe. Zwischen Messspitze und Probenoberfläche wird eine voreingestellte Spannung angelegt. Über die Probenhalterung kann der Stromkreis geschlossen

werden. Zur Messung wird die Messspitze immer weiter an die Oberfläche angenähert, wobei kein Kontakt vorliegt. Im Abstand von ca. 5 - 15 Å fließt der namensgebende Tunnelstrom I_t durch die Vakuumbarrriere. Dieser Strom fällt bei steigendem Abstand exponentiell ab.

$$I_t \sim Ue^{-2\kappa d}$$

U = Spannung

κ = Konstante

d = Abstand

Der Strom wird zur indirekten Messung des Abstands benutzt. Die Piezoelemente sind so konfiguriert, dass sie ihre Auslenkung proportional zur angelegten Spannung ändern. Eine Änderung des Abstands um etwa 1 Å bewirkt eine Veränderung des gemessenen Stroms um eine ganze Größenordnung. Ströme sind sehr präzise messbar, weshalb dieses Vorgehen sehr gut zur Bestimmung des Abstands geeignet ist.

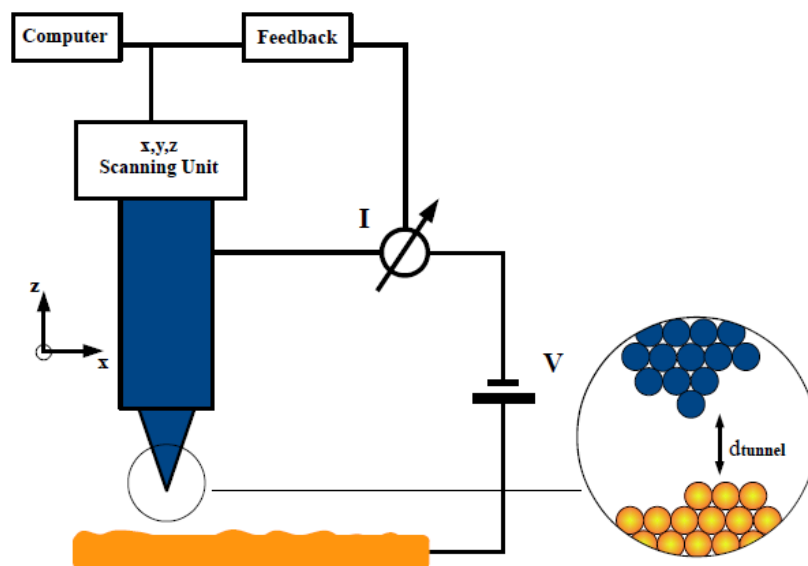


Abbildung 9: Schematischer Aufbau eines STM bestehend aus einer Messspitze, die auf einer in x,y-Richtung verschiebbaren Einheit befestigt ist, der Probenoberfläche und einem Messgerät zur Kontrolle des Tunnelstroms samt Feedback-Schleife.^[103]

Die verbauten Piezomaterialien weisen Ausdehnungen im Bereich von nm/V auf, was eine 3-dimensionale Bewegung der Messspitze mit sub-Ångstrom Präzision ermöglicht.

Beim Abrastern der Probe in x- und y-Richtung wird der Abstand zwischen Probe und Messspitze durch eine Feedback-Schleife kontrolliert und bei Abweichung neu eingestellt, sodass der Tunnelstrom möglichst konstant bleibt (Constant Current Mode). Das Signal wird als Abstand gegen die örtliche Position in einem Bild dargestellt. Unterschiedliche Farben repräsentieren unterschiedliche Höhen. Das so erhaltene Bild wird gerne mit der Oberflächentopografie korreliert. Genauer betrachtet gibt es Abweichungen bei stark ungleich verteilten Elektronendichten. Ein weiterer Messmodus nutzt den gleichbleibenden Abstand (constant height mode) zwischen Probe und Messspitze und reguliert dafür den Strom.

5.4.1 Tunneleffekt

Der Betrieb des STM basiert auf dem Tunneleffekt. Dieser wird in der Quantenmechanik beschrieben. Zur Einfachheit soll dieser Effekt zuerst als eindimensionales Problem betrachtet werden. Das Vakuum trennt Messspitze und Probenoberfläche. Der Elektronenfluss wird durch die Potentialbarriere behindert. Abbildung 10 zeigt eine vereinfachte Darstellung mit einer rechteckigen Barriere $U(z)$ im Bereich $0 < z < L$ deren Höhe U_0 beträgt. ^[152,133]

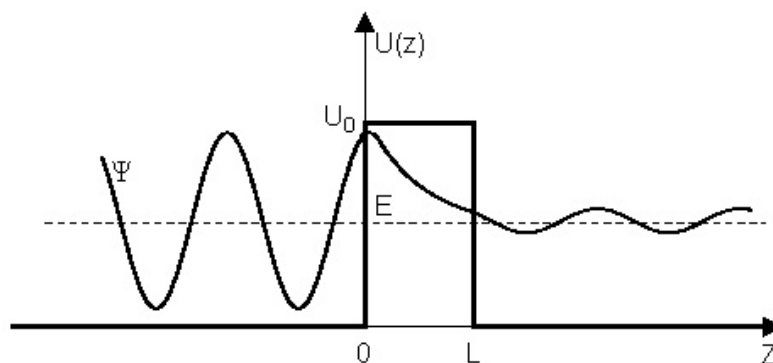


Abbildung 10: Übergang eines Elektrons durch eine eindimensionalen Barriere^[153]

Betrachtet man ein Elektron mit der Energie $E < U_0$, welches sich auf die Barriere zu bewegt, würde dieses klassischerweise an der Barriere reflektiert werden. Ein Übergang ist klassisch betrachtet verboten. Quantenmechanisch betrachtet gibt es aber eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass kleine Partikel wie z.B. ein Elektron durch die Barriere

dringen. Auf Grund des Welle-Teilchen-Dualismus in der Quantenmechanik lässt sich der Zustand des Elektrons durch seine Wellenfunktion beschreiben. Er erfüllt die zeitabhängige Schrödinger-Gleichung:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(r, t) = \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + U(r, t) \right) \Psi(r, t)$$

Da das Potential $U(z)$ nicht zeitabhängig ist, kann man die Wellenfunktion separieren.

$$\Psi(r, t) = \Phi(t) \psi(r)$$

$$\Phi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$$

Die reflektierten Wellen sind ebenfalls Lösungen der Gleichung, weshalb man folgenden Ansatz machen kann:

$$\psi(x) = \begin{cases} Ae^{ikx} + Be^{-ikx} & z < 0 \\ Ce^{\kappa x} + De^{-\kappa x} & 0 \leq z \leq L \\ Fe^{ikx} & z > L \end{cases}$$

mit $k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E}$ (Wellenvektor im Bereich $z < 0$)

$\kappa = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (U_0 - E)}$ (Wellenvektor im Bereich $0 \leq z \leq L$)

Unter der Voraussetzung einer hohen und breiten Barriere lässt sich daraus die Transmissionswahrscheinlichkeit T ableiten und vereinfacht ausdrücken als:

$$T \approx \frac{16k^2\kappa^2}{(k^2 + \kappa^2)^2} e^{-2\kappa d}$$

Es ist deutlich erkennbar, dass die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit dem Abstand d abnimmt. Mit Hilfe dieses eindimensionalen Modells lässt sich die extreme Empfindlichkeit für Abstandsänderungen eines STM erklären.

5.4.2 Experimentelles

Im folgenden Kapitel soll ein Überblick des experimentellen Vorgehens und des verwendeten STM-Aufbaus gegeben werden.

Alle Probenpräparationen wurden in einem Mehrkammer-Ultrahochvakuumssystem (UHV) mit einem Basisdruck kleiner als 1×10^{-9} mbar durchgeführt. Eine Kombination von Ar-Ionen-Beschuss und thermischem Heizen (~ 850 K), überwacht mittels optischem Pyrometer, wird zwecks Reinigung des Kristalls angewendet. Die Oberflächenbeschaffenheit wurde mittels großskaliger STM-Bilder festgestellt, welche

die hohe Qualität der Einheitskristalloberfläche mit großen defektfreien und ebenen Terrassen zeigen. Zudem wurde die Reinheit mit Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (LEED) überprüft, wobei die typischen Signaturen der Oberfläche zu finden sind. Scharfe Beugungspunkte im LEED-Muster bestätigen die langreichweitige Ordnung der Cu(111)-Oberfläche.

LEED Aufnahmen wurden mit einem Viergittersystem (Scienta Omicron) in einer UHV Kammer (Basisdruck $< 5 \times 10^{-10}$ mbar) aufgenommen.

Cobaltfilme wurden bei Raumtemperatur mittels Elektronenstrahlverdampfer auf eine reine Cu(001)-Oberfläche aufgebracht. Die Abscheiderate betrug 0,25 ML/min, ermittelt durch Messungen von Submonolagen mit STM und Abnahme der XPS Substratintensität von Cu 2p. Nach Deposition wurden die Cobaltfilme für 30 Minuten bei 450 K getempert, um eine defektfreie glatte Oberfläche zu erhalten. Es wurde sichergestellt, dass keine Kupferatome zur Oberfläche diffundieren. Dies wurde mittels XPS überprüft.

Molekulare Schichten wurden bei Raumtemperatur auf die gereinigte Oberfläche aufgedampft. Hierzu wird die Methode der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD) verwendet. Die Moleküle wurden zur Reinigung vakuumsublimiert und anschließend thermisch aufgedampft bei 394-401 K. Die Abscheiderate betrug 0,1 ML/min, überwacht mittels Quartz Crystal Microbalance (QCM). Eine Kalibrierung erfolgte durch sub-Monolagen STM Bedeckungsanalyse bei 106 K. Schrittweises Aufdampfen mit wiederholter Überprüfung durch STM-Messungen ermöglichte einen präzisen Einfluss auf die Bedeckung. LEED zeigt wegen der hohen Beweglichkeit der Moleküle besonders in Sub-Monolagen kein geordnetes Muster. Die Einstellung der Temperatur auf definierte Werte erfolgte mit Hilfe eines in der STM-Kammer integrierten Heizelements.

Die STM-Messungen wurden in einem kundenspezifischen UHV System (VT-SPM XA, Omicron GmbH, Basisdruck $< 2 \times 10^{-11}$ mbar) durchgeführt, alle STM-Bilder wurden im constant current Modus mit einem Tunnelstrom üblicherweise im Bereich von 70-90 pA aufgenommen. Die Biasspannung (V_{tip}) wird an die STM-Messspitze angelegt, daher entspricht ein positiver (negativer) Wert dem Tunneln in besetzte (unbesetzte) Zustände der Probe. Die Proben temperatur kann mit flüssigem Stickstoff (Helium) im Bereich von RT bis 106 K (24 K) eingestellt werden. Die elektrochemisch geätzten Wolfram-Messspitzen wurden durch Sputtern (1.5- 4.0 kV) und Gleichstromheizen gereinigt. Alle

STM-Aufnahmen wurden mit der Software Nanotec Eletrnica WSxM^[154] und Gwyddion^[155] bearbeitet. LEED Aufnahmen wurden mit imageJ^[156] bearbeitet.

5.5 AFM – Atomic Force Microscopy

Das AFM ist eine nahe mit dem STM verwandte Rastermethode. Dieses beruht auf der Messung von atomaren Kräften, die zwischen der Messspitze und der Probenoberfläche wirken. Diese Kräfte verbiegen eine Blattfeder (Cantilever), die auf der probenzugewandten Seite eine nanoskopisch kleine Nadel aufweist. Die Biegung wird mit Hilfe einer Laserreflektion auf der Rückseite des Cantilevers und einem positionssensitiven Detektor gemessen. Hieraus können Rückschlüsse auf die wechselwirkenden Kräfte abgeleitet werden. Abbildung 11 zeigt den schematischen Aufbau eines AFM.

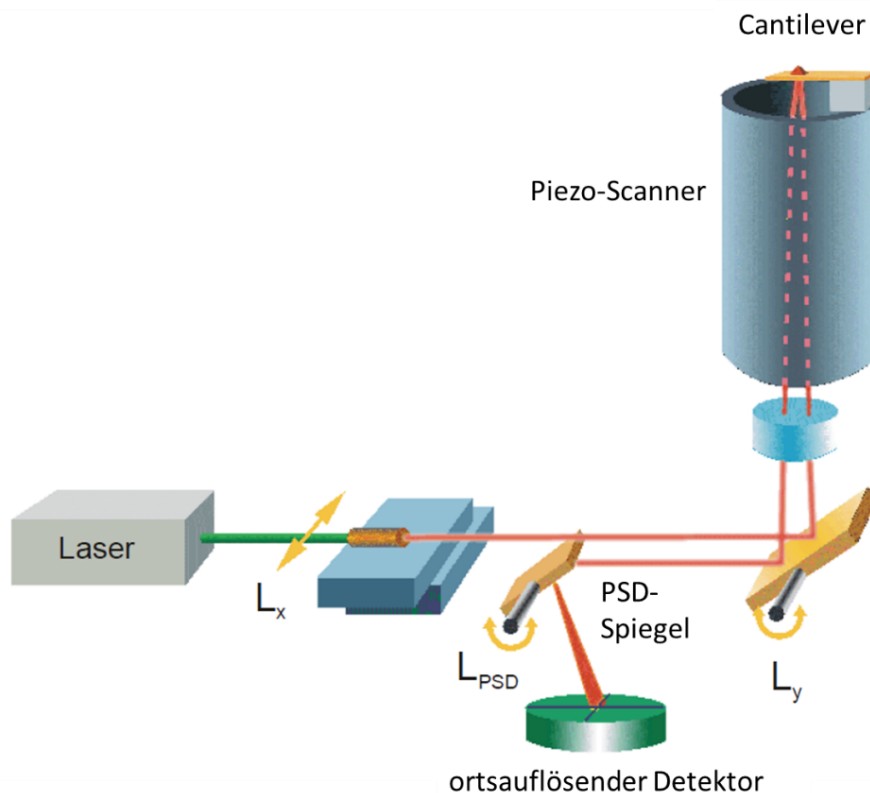


Abbildung 11: Schematische Aufbau des AFM, bestehend aus Lasereinheit, Spiegeln zur Ausrichtung des Laserspots auf der Cantileverspitze, in x,y-Richtung verschiebbaren Cantilever und ortsauflösendem Detektor^[157]

Neben dem Cantilever selbst sind auch hier die Piezoelemente zur relativen 3-dimensionalen Ausrichtung des Cantilevers bezüglich der Probenoberfläche wesentliche Bestandteile. Zusätzlich wird ein Laser und positionssensitiver Detektor benötigt. Im Gegensatz zum STM fließt hier kein Strom, was die Untersuchung von nichtleitenden Proben wie bspw. Polymeren erlaubt. Das im AG Aeschlimann vorhandene System (Omicron Technology VT-SPM XA) ist sowohl für STM- als auch für AFM-Messungen geeignet.

Messungen können in verschiedenen Messmodi durchgeführt werden. Beim Kontaktmodus wird der Cantilever solange angenähert, bis er sich leicht verbiegt. Der Abstand ist hierbei sehr gering. Die Gefahr eines Stoßes mit Unebenheiten der Oberfläche ist daher höher als beim non-contact Modus. Bei diesem Modus wird der Cantilever in einen größeren Abstand zur Probe gebracht und durch eine periodisch wirkende, externe Kraft zur Schwingung angeregt. Die Schwingung erfolgt bei der Resonanzfrequenz. Treten nun zwischen der Spitze des Cantilevers und der zu untersuchenden Oberfläche Kräfte auf, ändert sich die Resonanzfrequenz des Schwingkreises. Diese Frequenzverschiebung wird als Regelsignal beim Abrastern der Oberfläche genutzt und dient als Maß für die Kraftwechselwirkung. Damit lassen sich höhere Auflösungen erzielen.^[158]

Zu Beginn der Arbeit lag jedoch nur eine sehr geringe Erfahrung in der Durchführung von AFM-Messungen vor. In Kapitel 9.1 soll detailliert auf die apparativen Details, die bis zur ersten erfolgreichen Messung entdeckt wurden, eingegangen werden.

6 Untersuchungen einkerniger Platinkomplexe

6.1 Etablierung des neuen Aufbaus

Um den einfachen Aufbau (vgl. Kapitel 5.2) in Hinblick auf Totzeit und zeitliche Auflösung zu verbessern, wurden mehrere Ansätze erfolgreich verfolgt. Einerseits wurde ein neues Spektrometer des Herstellers Bruker, Typ Invenio R^[133] ausgewählt und angeschafft. Dieses zeichnet sich u.a. durch eine Rapid-Scan Funktion mit bis zu 72 Spektren pro Sekunde aus.^[135] Andererseits verlagerte sich der Fokus der Reaktandenzufuhr auf eine Stopped-Flow-Einheit.^[148,159] Die Anpassung und Etablierung des Stopped-Flow Aufbaus und die Verschaltung mit dem Rapid-Scan IR-Spektrometer sowie die anschließende Anwendung auf Komplexe mit unbekannter Kinetik war das Ziel.

Eine solche Einheit einfacher Bauweise wurde freundlicherweise von Prof. Dr. Siegfried Schindler (Uni Gießen) für Testzwecke überlassen. Es handelt sich um einen Aufbau des Typs SFA-20 vom Hersteller TgK Scientific. So konnten erste Messungen damit vorgenommen werden. Die in der Literatur beschriebenen Untersuchungen unter Verwendung der Stopped-Flow Technik beruhen auf der Messung von UV-Spektren.^[160–170] Oft wird die Verfolgung der Reduktion des 2,6-Dichlorphenolindophenol und Kaliumhexacyanoferrat (III) durch L-Ascorbinsäure mittels UV-Spektroskopie als Testreaktion verwendet.^[171,172]

Im Rahmen erster Versuche wurde eine langsam verlaufende Reaktion^[173] unter Verwendung der Stopped-Flow Anlage untersucht. Es wurde die Solvolyse von Malachitgrün (4-[[4-(Dimethylamino)phenyl] (phenyl)methyliden]-N,N-dimethylcyclohexa-2,5-dien-1-iminiumchlorid) in basischem Medium beobachtet, vgl. Abbildung 12.

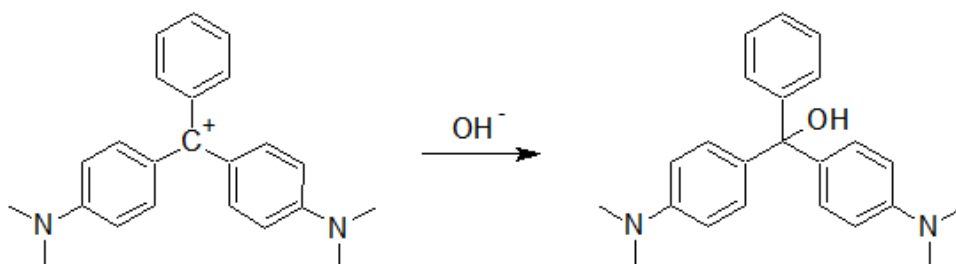


Abbildung 12: Reaktionsgleichung der Solvolyse von Malachitgrün

Die Dauer, bis keine spektroskopisch verfolgbare Änderungen mehr auftreten liegt in Abhängigkeit des pH-Werts im Bereich von ca. 40-90 Minuten und ermöglichte damit erste Erfahrungen der Anwendung der Stopped-Flow Einheit. Dazu wurde eine Lösung aus $4 \cdot 10^{-5}$ -molarer Malachitgrünlösung mit einer Pufferlösung aus 0,2-molarer Borsäure und 1-molarer Kaliumhydroxydlösung bei pH-Werten von 11,08 und 12,25 gemischt und die Veränderung des Absorptionsmaximums in zeitlichen Abständen von je ca. 5 Minuten verfolgt. Die Temperatur betrug 295 K. Die Reaktion wurde verfolgt, bis die intensivste Bande auf weniger als ein Zehntel der ursprünglichen Intensität abgefallen war (ca. 70 Minuten), siehe Abbildung 13.

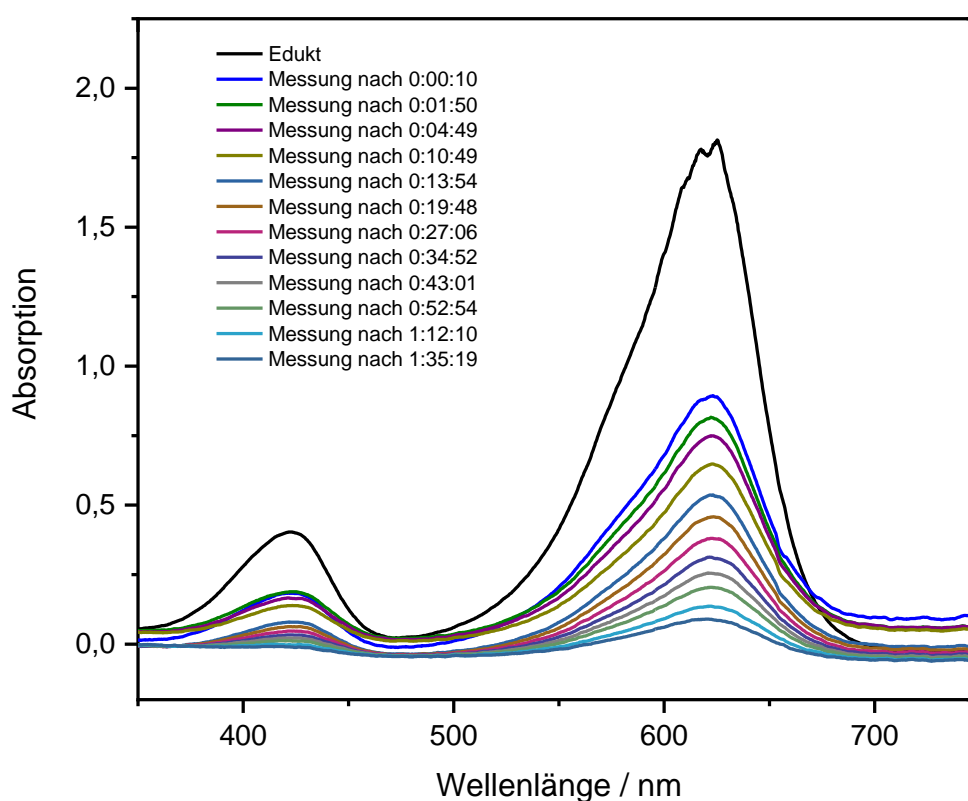


Abbildung 13: zeitliche Veränderung des UV/VIS-Spektrums während der Reaktion bei pH=11,08. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden Spektren ausgeblendet.

Bei einer Wellenlänge von 621 nm ist die Eduktabnahme eindeutig beobachtbar. Zudem gibt es eine weitere Bande bei etwa 422 nm. Für die kinetische Auswertung wurde die langwelligste Bande herangezogen.

Die wellenlängenabhängige Extinktion E_λ ergibt sich zu:

$$E_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

I_0 = Intensität des eingestrahnten Lichts

I = Intensität des austretenden Lichts

Nach Mischung der Reaktionspartner wurde die Küvette auf Luftblasen kontrolliert. Eine solche war nicht vorhanden, jedoch waren leichte Schlieren erkennbar. Um den Inhalt der Küvette zu homogenisieren wurde sie vor dem Platzieren im Strahlengang geschüttelt. Die Auftragung der logarithmischen Extinktion bei 621nm gegen die Zeit zeigt einen linearen Verlauf. In vorangegangenen Versuchen mit langsamerer Flussgeschwindigkeit kam es hier zu deutlichen Abweichungen. Durch das schnellere Drücken der Spritzen in den gegenwärtigen Experimenten liegen die ersten Datenpunkte nahe an der Geraden. Der Sprung zwischen dem achten und neunten Datenpunkt in Abbildung 14 ist auf eine Kontrolle der Küvette auf Blasenfreiheit zurückzuführen.

Aus der Steigung der Geradengleichung lässt sich die Geschwindigkeitskonstante der Eduktabnahme ablesen. Es ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante von $4,18 \cdot 10^{-4}$ bzw. $3,93 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Geringe Abweichungen können durch verschieden hohe Kalium-Ionenstärken bedingt sein. Die Ionenstärke wird durch unterschiedliche Mengenverhältnisse beim Herstellen der Pufferlösungen unterschiedlicher pH-Werte beeinflusst.

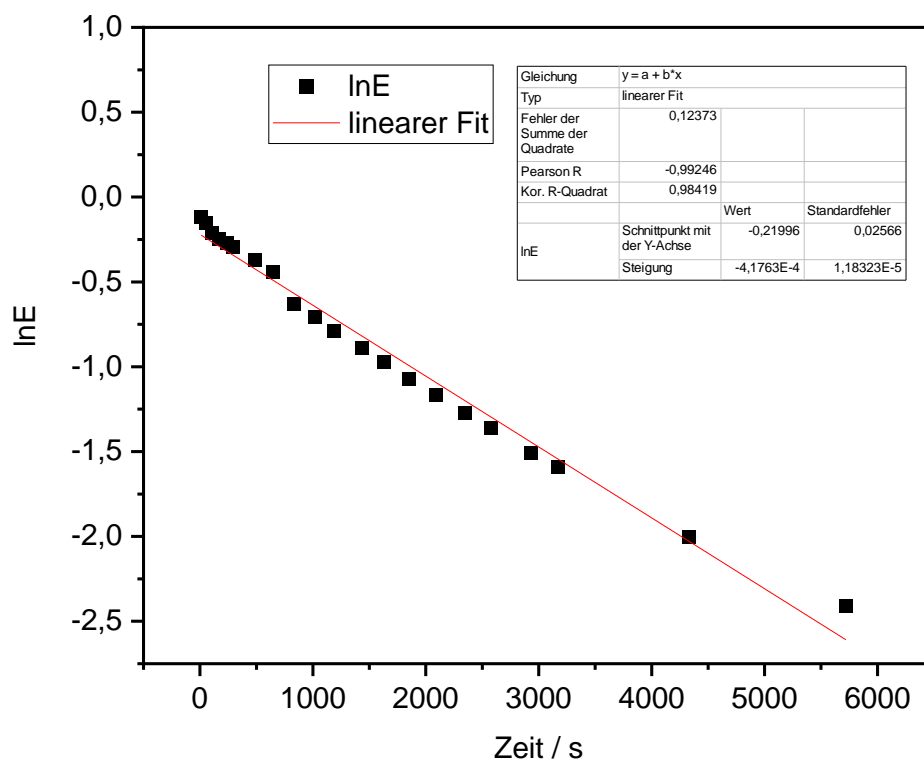


Abbildung 14: logarithmische Auftragung der Extinktion bei pH=11,08 gegen die Reaktionszeit samt linearem Fit. Der Sprung zwischen dem achten und neunten Datenpunkt ist auf eine Kontrolle der Küvette zurückzuführen.

Tabelle 1: Vergleich der experimentellen Daten mit Literaturwerten

pH	Quelle	k / s^{-1}
11,05	Eigener Test	$3,93 \cdot 10^{-4}$
11,08	Wiederholung	$4,18 \cdot 10^{-4}$
10,87	Domi ^[1]	$4,28 \cdot 10^{-4}$
10,98	Leinisch ^[3]	$3,95 \cdot 10^{-4}$
11,00	Uhl ^[4]	$3,25 \cdot 10^{-4}$

Insgesamt passt der gemessene Wert recht gut zu den Referenzwerten, vgl. Tabelle 1. Hiermit konnten wertvolle, erste Erfahrungen im Umgang mit dem Aufbau gesammelt werden.

Eine Wiederholung des Experiments bei einem pH-Wert von 12,25 und weiterer Steigerung der Flussgeschwindigkeit durch noch höheren Druck auf die Spritzen lieferte

einen eindeutig linearen Verlauf, siehe Abbildung 15. Man kann nun auch zu frühen Zeiten nach Beginn der Reaktion ein stabiles Signal erhalten.

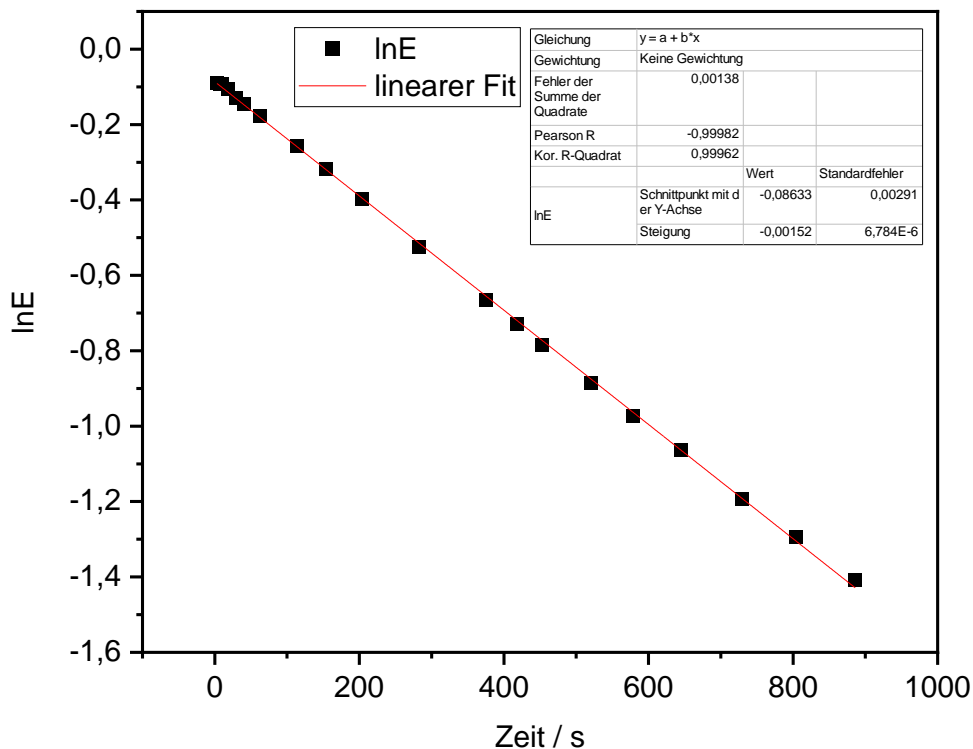


Abbildung 15: logarithmische Auftragung des Extinktionswerts bei pH=12,25 gegen die Reaktionszeit samt linearem Fit. Zur einfacheren Überprüfung des linearen Verhaltens der ersten Datenpunkte ist der Bereich vergrößert dargestellt.

Parallel zu den UV-Messungen wurde eine neue Stopped-Flow Einheit angeschafft, da die bereits vorhandene durch vorangegangene Versuche in der AG Schindler zum Teil stark verunreinigt war. Es handelt sich um einen Aufbau des Typs RX2000 des Herstellers Applied Photophysics. Zudem wurde diese um einen pneumatischen Antrieb und eine Einheit zum Ausschluss von Sauerstoff erweitert. Der Antrieb sorgt für ein gleichmäßiges und wiederholbares Strömungsverhalten.^[174]

Der Aufbau (vgl. Abbildung 8) verfügt über zwei Glasspritzen, welche als Reservoir für die Edukte dienen. Eine dritte Glasspritze fängt das Produktgemisch auf. Die Reservoirs sind über Dreiwegeventile mit den jeweiligen Schläuchen, die zum Mischer und von der Messzelle zurückführen und einem Ein- bzw. Auslasstutzen verbunden. Besonders an

diesem Aufbau ist die Verwendung von hochresistenten FEP-Schläuchen (Fluorethylenpropylen).^[159] Dieses Material zeigt eine ähnlich hohe chemische Resistenz gegenüber Lösungsmitteln wie PTFE.^[175]

Der Trigger der Stopped-Flow-Einheit sendet ein 5V-Signal bei Betätigung des Druckknopfes. Am Stecker, welcher in die Einheit führt, wurde Pin 3 und 2 angeschlossen, vgl. Abbildung 16. Dieses Signal wird elektronisch an das Spektrometer weitergeleitet und in der Software als Messstart konfiguriert („Wait Input High 5“), vgl. Abbildung 17. Die Zahl 5 bezeichnet hier den Eingangspin DIO am Spektrometer.

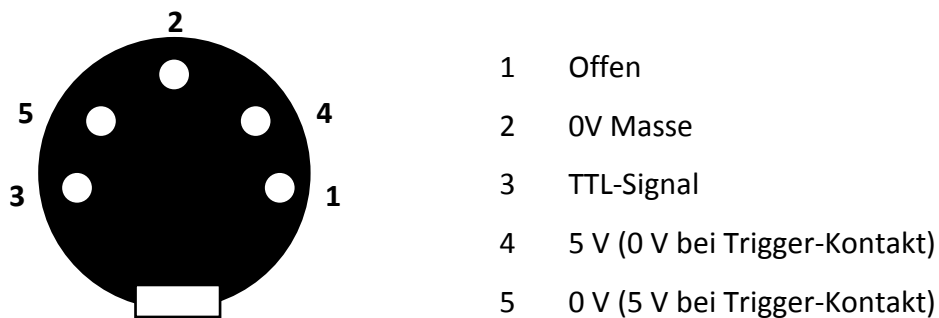


Abbildung 16: Pinbelegung des Steckers an der Stopped-Flow-Einheit

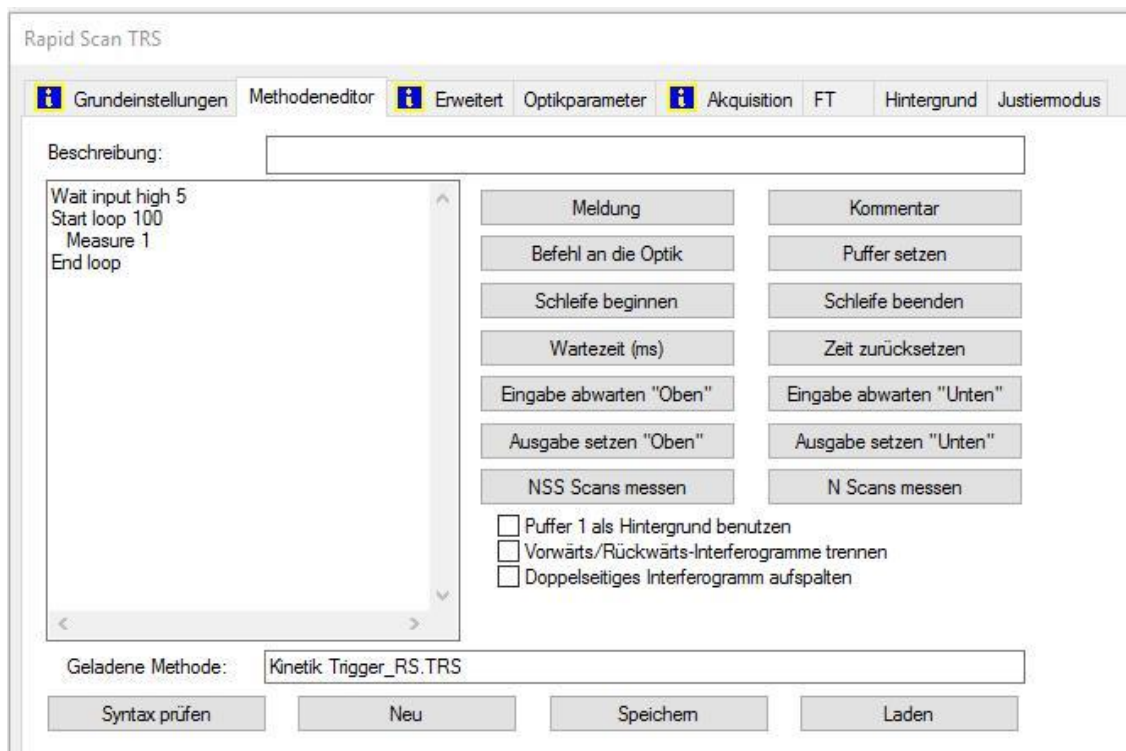


Abbildung 17: Einstellung in der Software OPUS zur Messung einer Schleife, die aus 100 hintereinander gemessenen Spektren besteht, beginnend nach Eingang des Triggersignals am Pin DIO (spektrometerintern mit „5“ bezeichnet).

Ziel der weiteren Optimierung des Aufbaus sind Messungen mit IR in Lösung auf ms-Zeitskala. Daher wurde eine Referenz-Reaktion für Stopped-Flow gesucht, die folgende Anforderungen erfüllt:

Die Reaktion muss mit IR-Spektroskopie verfolgbar sein und in Lösung stattfinden. Das Lösungsmittel muss für IR-Strahlung durchlässig sein. Die Kinetik bzw. die Geschwindigkeitskonstante nebst Angabe der Reaktionsbedingungen muss literaturbekannt sein. Die Reaktionsdauer soll im Bereich von μs bis Minuten (max. Auflösung 15ms) liegen, um das System auch zu frühen Zeiten auf korrekte Funktion prüfen zu können. Die verwendeten Stoffe müssen (günstig) kommerziell erhältlich sein. Die Reaktion sollte idealerweise bei Raumtemperatur erfolgen, um den apparativen Aufwand zu verringern.

Zwecks Anwendung von IR-Spektroskopie wurde die ursprünglich verbundene UV-Küvette samt Verbindungsschläuchen durch die vorhandene IR-Durchflussküvette samt Schläuchen ersetzt, vgl. Abbildung 18. Der Aufbau ist reversibel trennbar, es wurden neue Schläuche aus FEP mit 0,8 und 1,6mm Innendurchmesser für die Eduktzufuhr bzw. Produktrückführung verbaut. Die Anschlüsse (mit blauen Pfeilen gekennzeichnet) sind irreversibel mit den Schläuchen verbunden und wurden dabei ebenfalls erneuert. Dabei wurde der Mantel zur Temperierung der Versorgungsleitungen entfernt, s. rote Markierungen in Abbildung 18. Nach dem Umbau steht diese Option aus Gründen der Einfachheit nicht mehr zur Verfügung.

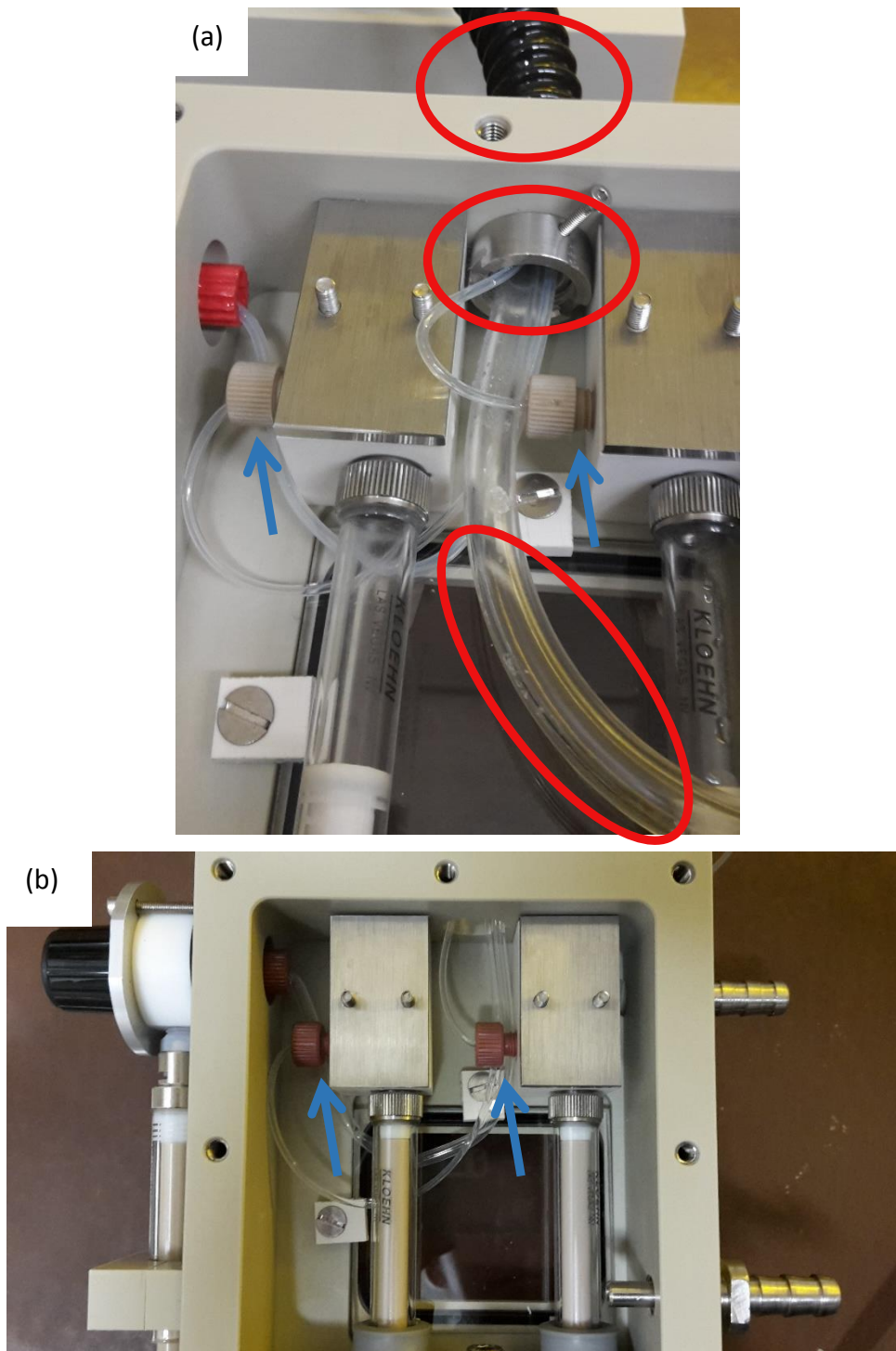


Abbildung 18: innerer Aufbau der neu angeschafften Stopped-Flow Einheit (a) vor und (b) nach dem Umbau. Die Schläuche samt Anschlüssen wurden gegen neue ersetzt.

Um auch diese Kombination zu testen und eine weitere Steigerung des Anspruchs der Testreaktion hinsichtlich zeitlicher Auflösung zu erreichen, wurde die Referenzreaktion zwischen Methylmonochloracetat und Natriumhydroxyd (siehe Abbildung 19) mit IR-

Spektroskopie verfolgt. Es handelt sich um eine basische Esterspaltung. Diese Reaktion wurde bereits ausführlich untersucht und dient auch beim Spektrometerhersteller als Referenzreaktion.^{[44][176]}

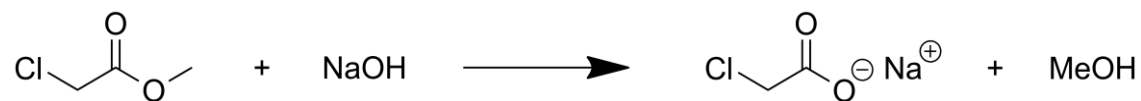


Abbildung 19: Reaktionsschema der Referenzreaktion

Bei Messungen mit einer sehr hohen zeitlichen Auflösung wurde eine Oszillation des Signals gefunden, die auf den Messmodus und die daraus resultierenden ungleichen Zeitabstände zurückzuführen ist. Anfänglich überlagert sich eine Oszillation, die mutmaßlich durch die Relaxation des Drucks ausgelöst wird. Beim Abfall des Injektionsdrucks gewinnen Reibungsverluste bzw. der Gegendruck von der Produktspitze an Einfluss.

Im ursprünglichen Zustand wird der Trigger indirekt über die viskose Flüssigkeitssäule im System betätigt. Die Position des Triggers wurde so umgebaut, dass nicht mehr der Rückfluss aus der Küvette, sondern die Druckplatte den Trigger auslöst während sie auf einen Anschlag trifft. Durch das offene Ende ist die Leitung druckfrei und es kann zu einer schnelleren Relaxation des Drucks kommen. Die Oszillation der Flüssigkeitssäule konnte dadurch deutlich verringert werden. Der Zeitpunkt des Auslösens ist unverändert. Nach einer Injektionsphase kommt es zu einem plötzlichen Stopp der Bewegung der Flüssigkeitssäule und einer anschließenden Messung des sich zeitlich ändernden Signals.

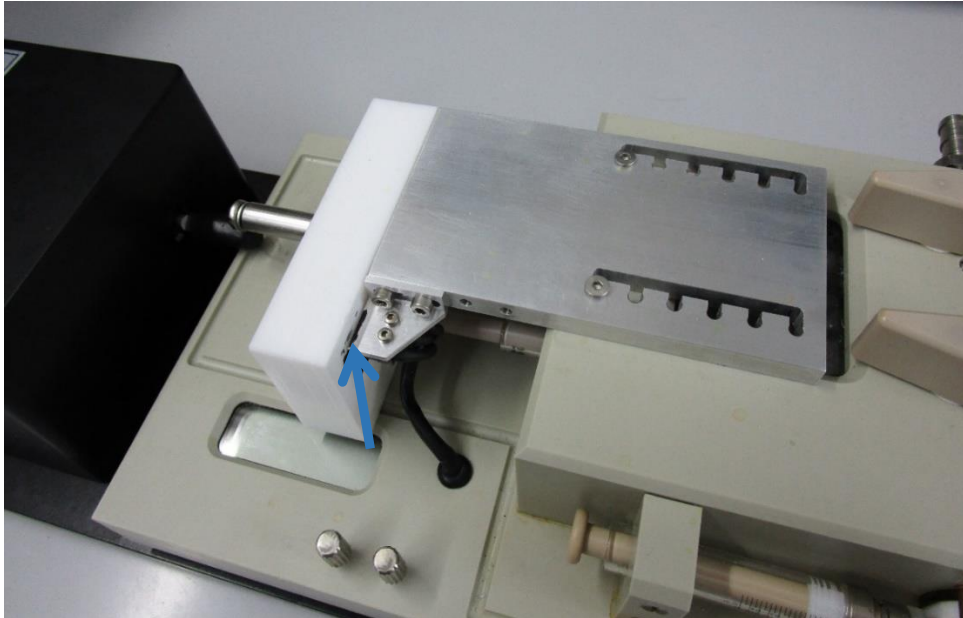


Abbildung 20: Neupositionierung des Triggers. Die weiße Druckplatte drückt beide Spritzen gleichzeitig. Die Metallplatte dient als Anschlag. Seitlich daran ist der Triggerknopf (blauer Pfeil) befestigt, der den Beginn der Messung initiiert.

Das Betätigen der Eduktspritzen erfolgt über einen pneumatischen Antrieb, welcher mit Druckluft gesteuert wird. Diese Pneumatik schiebt auf Knopfdruck einen Dorn heraus, welcher auf einen Teflon-Block wirkt, vgl. Abbildung 20. Dieser Block drückt auf die Glasspritzen der Edukte. Sobald der Teflon-Block auf die Metallplatte als Anschlag trifft, stoppt die Vorwärtsbewegung der Spritzenstempel und damit der Fluss der Edukte und es wird ein Trigger-Signal zum Start der Messung an das Spektrometer gesendet. Das Injektionsvolumen wird mittels des Überstands der auf dem Gehäuse angebrachten Metallplatte gesteuert. Dieser Abstand kann in verschiedenen, definierten Niveaus eingestellt werden. Das endgültige Design des Teflon-Blocks und der Metallplatte wurde von Patrick Di Martino-Fumo beauftragt.

Mit den genannten Anpassungen des Aufbaus konnten der Literatur entsprechende Daten gemessen werden. Die zuverlässige Funktionsfähigkeit wurde an Hand bekannter Reaktionen nachgewiesen.

Um zusätzlich auch die Temperatur während der Messung variieren zu können, wurde eine Dünnschichtküvette für Messungen bei variabler Temperatur im Bereich von 73 bis 343 K angeschafft (Hersteller Specac), s. Abbildung 21. Um ein Ausfrieren von

Luftfeuchtigkeit an der Oberfläche der Küvette zu verhindern, befindet sich die Küvette in einem Vakuummantel. Der Strahlengang wird durch zwei Calciumfluoridfenster im Mantel ermöglicht. Herstellerseitig ist dieses System nur für die Untersuchung einer einzelnen Lösung bzw. eines Reaktionsgemischs vorgesehen. Die Schichtdicke zwischen den Calciumfluoridfenstern der Küvette beträgt 100µm. Das System wurde so verändert, dass nun zwei Zuläufe und ein Ablauf vorhanden sind. In Analogie zur Mischkammer der kommerziellen Stopped-Flow Einheit wurde ein T-Stück in die Zuleitung der Küvette integriert, vgl. Abbildung 21. Der Innendurchmesser r des Rohrs beträgt 0,8mm und der Volumenstrom $\dot{V} = 1 \text{ ml/s}$.

Zur Vorhersage des Strömungsverhaltens wurde die Reynolds-Zahl Re berechnet.

$$Re = \frac{\rho \cdot d \cdot u}{\eta}$$

mit ρ = Dichte des Mediums

d = charakteristische Länge

u = Strömungsgeschwindigkeit

η = dynamische Viskosität

Die charakteristische Länge d entspricht der Länge der Leitung vom Mischer zur Küvette, hier $d = 10 \text{ cm}$.

Die Strömungsgeschwindigkeit u lässt sich wie folgt berechnen:

$$u = \frac{\dot{V}}{\pi r^2} = 0,4975 \frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Für die übrigen stoffspezifischen Größen wurden die Werte für Dichlormethan eingesetzt, da dieses Lösungsmittel für die Durchführung der folgenden Reaktionen genutzt wurde.

$$\eta = 0,43 \text{ mPa} \cdot \text{s} \text{ [177]}$$

$$\rho = 1,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \text{ [177]}$$

Es ergibt sich eine Reynolds-Zahl von $Re \gg 2240$. Damit ist die Strömung eindeutig als turbulent charakterisierbar. Simulationen der Strömung in der Mischkammer sind literaturbekannt. [178]



Abbildung 21: Aufnahme des inneren Aufbaus der temperierbaren Dünnschichtküvette. Der obere Teil dient als Deckel des Vakuummantels. Die Zuleitungen münden in ein T-Stück, von wo aus die Reaktionsmischung durch die Küvette geleitet wird. Die Temperierung erfolgt konduktiv über die Füllung des Kühlfingers mit vorgekühltem Medium von oben. Ein Thermoelement samt Heizwiderstand erlaubt die Temperaturkontrolle direkt an der Küvette.

Eine Übersicht über den gesamten Aufbau gibt folgendes Schema.

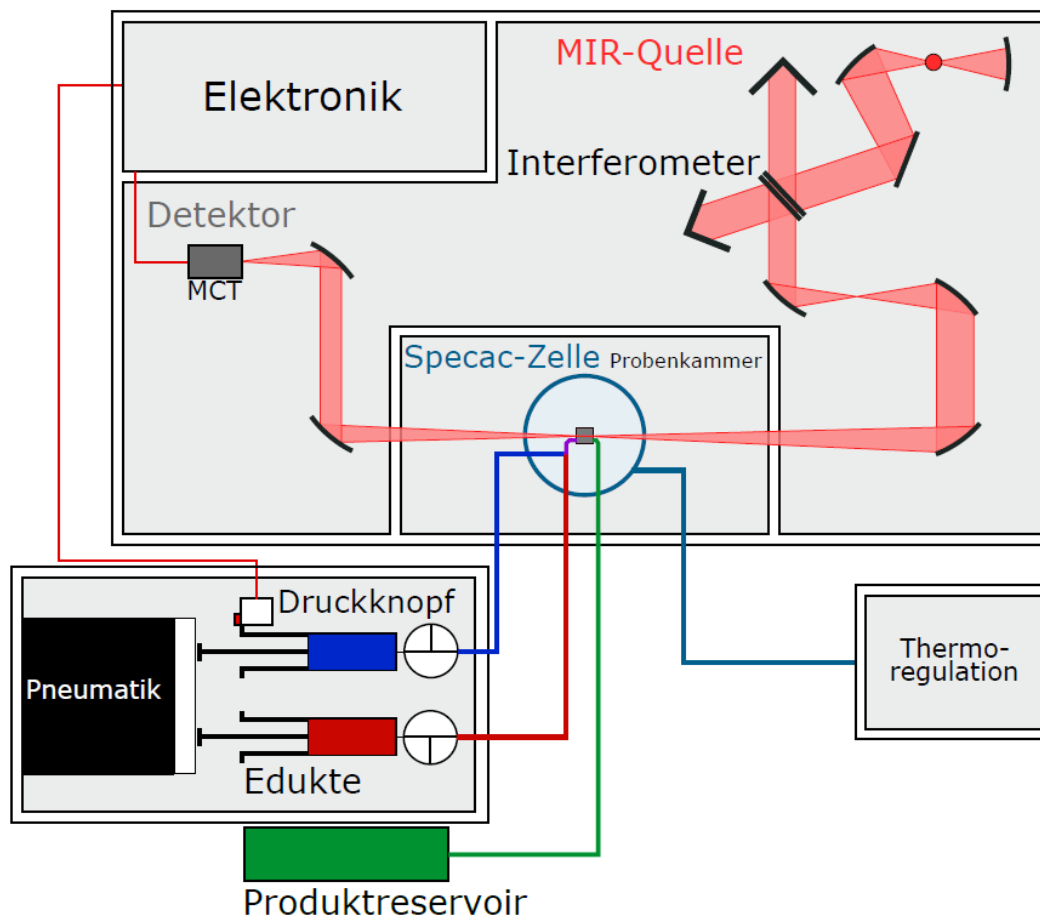


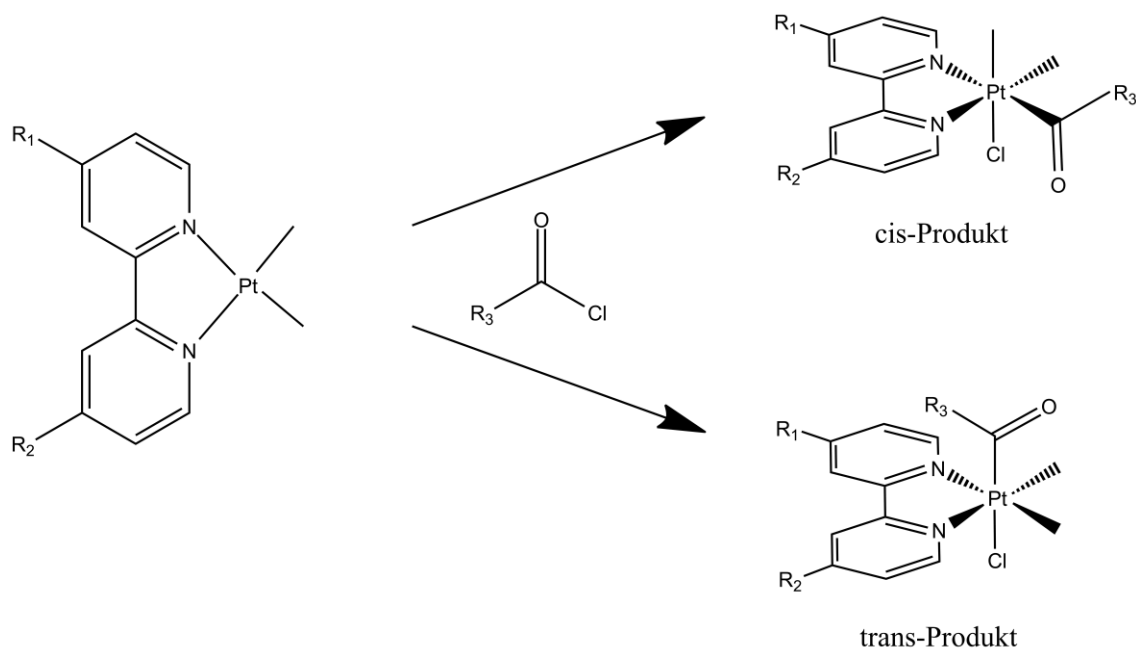
Abbildung 22: Schema des neuen Aufbaus, bestehend aus Rapid-Scan-Spektrometer, Stopped-Flow-Einheit und temperierbarer Specac Dünnschichtküvette^[179]

Auf Grund des erfolgreichen Messablaufs und der guten Übereinstimmung der gemessenen Daten mit den Referenzwerten wurden im weiteren Vorgehen auch Reaktionen mit unbekannter Kinetik untersucht.

6.2 Statische Vorversuche

Im Rahmen einer Kooperation mit der AG Thiel sollte eine Reaktion zwischen den Komplexen **1-3** und Carbonsäurechloriden in Dichlormethan (DCM) untersucht werden, s. Abbildung 23. Dabei handelt es sich um eine oxidative Addition, einem wichtigen Elementarschritt vieler metallorganischer Katalysezyklen. Diese Reaktion zeichnet sich wegen der deutlichen Rotverschiebung der Carbonylbande durch eine Verfolgbarkeit mittels IR-Spektroskopie aus, die Reaktionsdauer liegt im einstelligen Sekundenbereich.

Dabei werden die koordinativ ungesättigten Komplexe unter Erhöhung der Koordinationszahl als auch der Oxidationsstufe umgesetzt, beide steigen bedingt durch die Reaktion um zwei Einheiten.



$R_1 = R_2 =$	Komplex	$R_3 =$	Carbonäurechlorid
H	1	Me	Acetylchlorid
<i>t</i> Bu	2	BzO	Benzoylchlorid
Me	3	TriMeAcCl	Trimethylacetylchlorid

Abbildung 23: Reaktionsschema der oxidativen Addition von Carbonsäurechloriden an Leist-Komplexe **1-3**

Es wurde eine Reihe aus den drei einkernigen Platinkomplexen mit je drei Carbonsäurechloriden (AcCl, BzOCl, TriMeAcCl) in stöchiometrischem Verhältnis umgesetzt und statische Spektren der Edukte und Produkte mittels Attenuated Total Reflexion (ATR) aufgenommen. Zum Zeitpunkt der Messungen war das neue Spektrometer noch nicht vorhanden und die zeitliche Auflösung des bisherigen Spektrometers reichte für dynamische Messungen nicht aus. Die Stoffmengenkonzentration lag im Bereich von 10^{-2} mol/l. Beim Vermischen der beiden Reaktionslösungen entfärbt sich die orangene Lösung des Komplexes. Die Reaktionsdauer konnte optisch auf wenige Sekunden eingegrenzt werden. Die Produktkomplexe wurden zur besseren Vergleichbarkeit der Spektren getrocknet.

Die Reaktion von Komplex **1** mit Acetylchlorid verläuft besonders glatt und dauert rund 3 Sekunden. Nach der Reaktion ist eine klar separierte Produktbande bei 1654 cm^{-1} zu beobachten, vgl. Abbildung 24. Diese resultiert aus Schwingungen der Carbonylgruppe. Es ist zu erkennen, dass die Carbonylbande im Verlauf der Reaktion stark rotverschoben wird. Dieses Verhalten lässt sich mit der stark veränderten Umgebung der Carbonylgruppe begründen. Ausgehend von Acetylchlorid führt die Reaktion zu einer Substitution einer elektronegativen Chlorid-Gruppe durch einen elektropositiveren Platinrest.

Bei der Reaktion des Komplex **1** mit BzOCl und TriMeAcCl ist von einem unvollständigen Umsatz auszugehen (Abbildung 25) bzw. es ist nur eine schwache Bande beobachtbar (Abbildung 26). Die Bandenintensität ist geringer und damit sind auch etwaige Änderungen schwieriger nachvollziehbar. Daher wurde im weiteren Verlauf insbesondere die Reaktionen mit Acetylchlorid genauer untersucht.

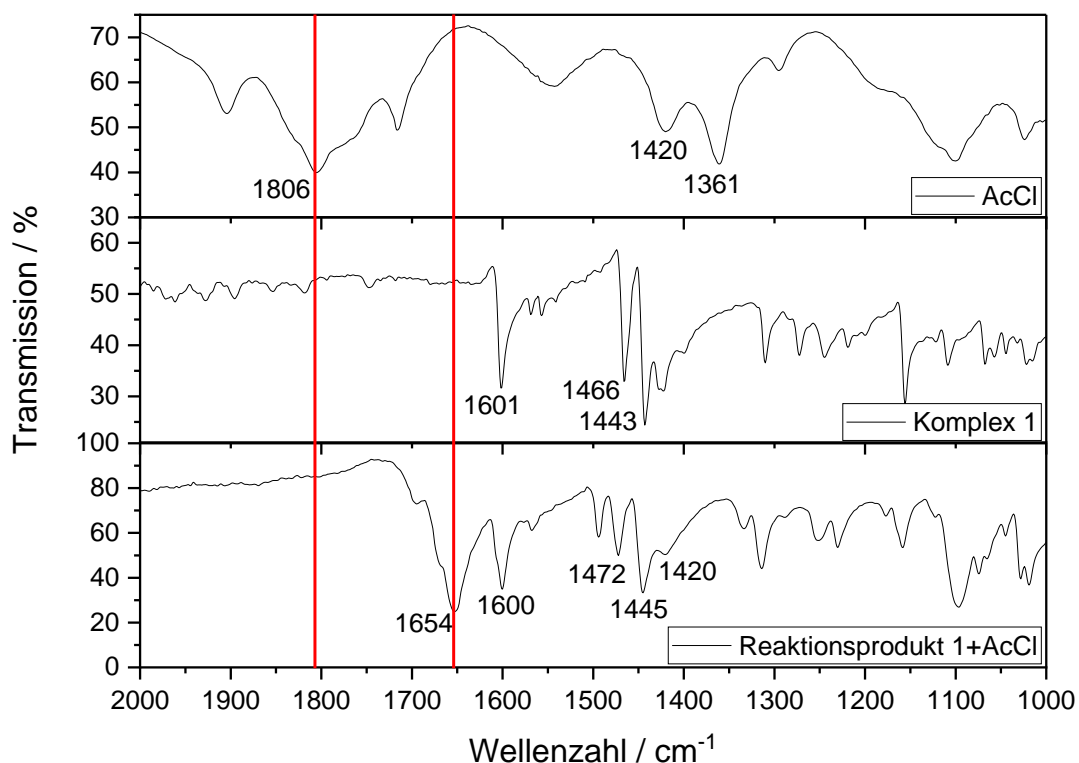


Abbildung 24: Vergleich der Spektren des Acetylchlorids, des Eduktkomplex **1** und des Produktkomplexes. Es bildet sich eine klar separierte Bande bei 1654 cm^{-1} . Die Carbonylbande des Acetylchlorids verschwindet vollständig. Nach ca. 3 Sekunden treten keine spektroskopisch nachweisbaren Änderungen mehr auf.

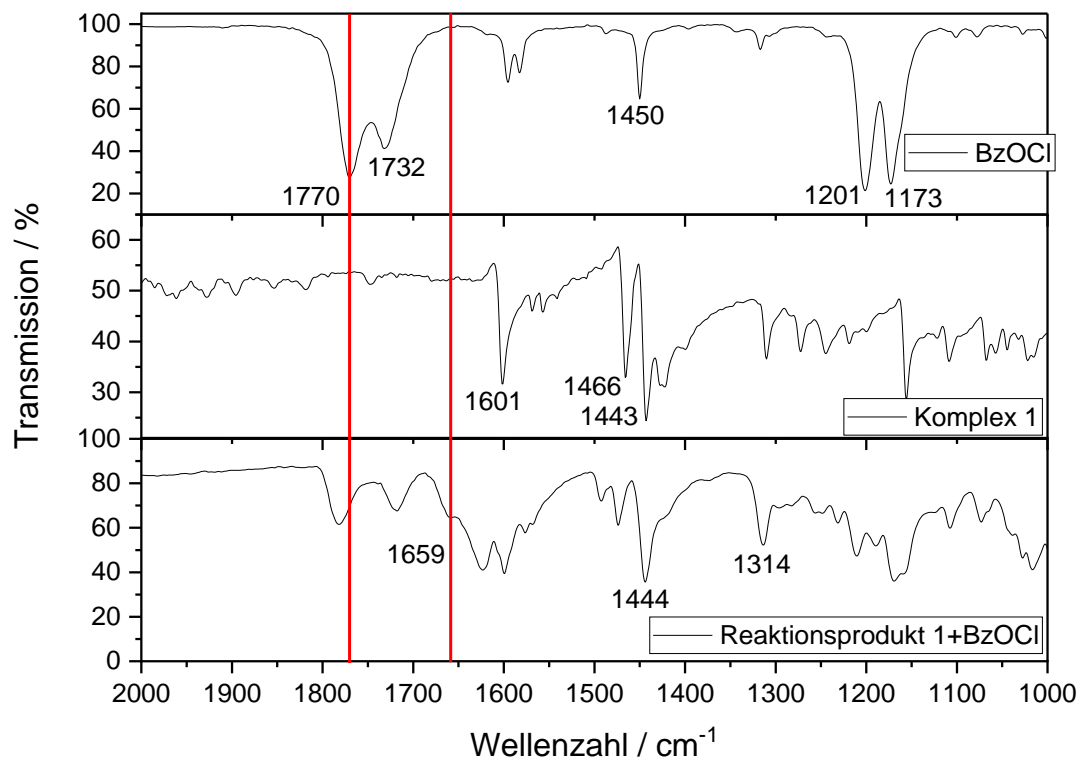


Abbildung 25: Vergleich der Spektren des Benzoylchlorids, des Eduktkomplex 1 und des Produktkomplexes. Es bildet sich eine Schulter bei 1659 cm^{-1} . Die Carbonylbande des Benzoylchlorids verschwindet trotz stöchiometrischem Ansatz nicht vollständig. Nach ca. 5 Sekunden treten keine spektroskopisch nachweisbaren Änderungen mehr auf.

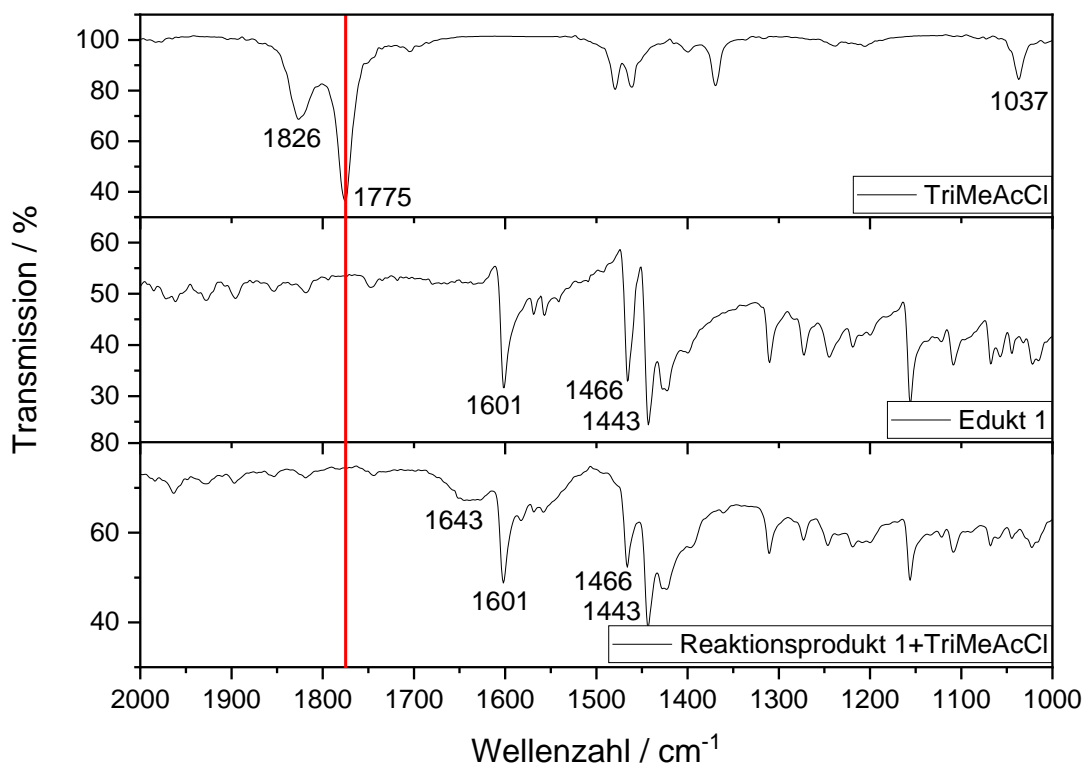
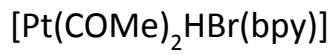
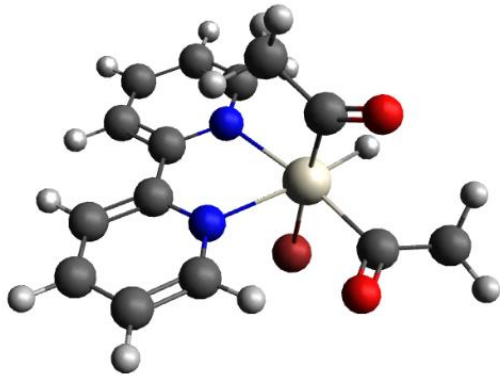


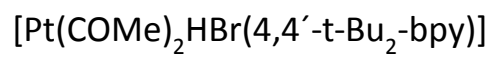
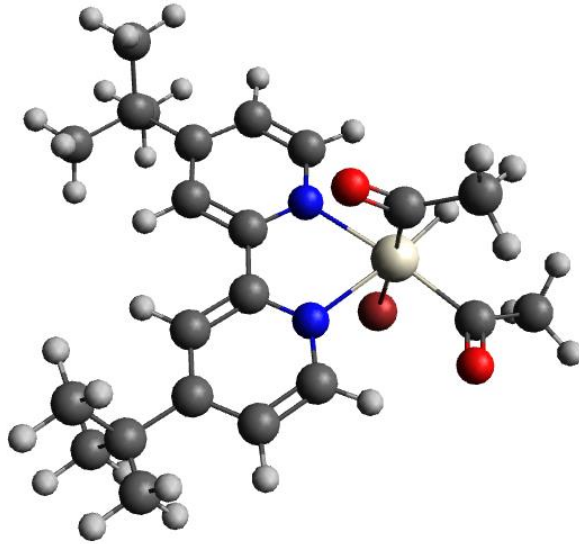
Abbildung 26: Vergleich der Spektren des Trichloracetylchlorids, des Eduktkomplex 1 und des Produktkomplexes. Es bildet sich eine schwache Bande bei 1643 cm⁻¹. Die Carbonylbände des Trichloracetylchlorids verschwindet vollständig. Nach ca. 4 Sekunden treten keine spektroskopisch nachweisbaren Änderungen mehr auf.

6.3 Quantenchemische Modellierung

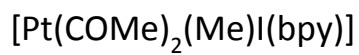
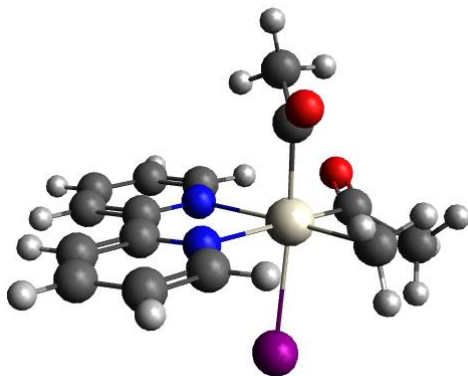
Zum besseren Verständnis der Spektren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit quantenmechanische Rechnungen durchgeführt und die so erhaltenen Spektren mit den experimentell ermittelten verglichen. Die Strukturen der Produktkomplexe wurden in einem ersten Schritt geometrieoptimiert. Anschließend konnte das Schwingungsspektrum berechnet werden. Dazu wurden DFT-Rechnungen^[180,181] mit dem Funktional B3-LYP^[182,183] und dem Basissatz def2-TZVP^[184] durchgeführt. Ein Skalierungsfaktor wurde ausgehend von literaturbekannten IR-Daten strukturell stark ähnlicher Pt-Komplexe^[185] abgeleitet. Konkret wurden folgende Verbindungen herangezogen, es handelt sich um oktaedrische 18 Valenzelektronen-Systeme.



Ref 1



Ref 2



Ref 3

Abbildung 27: Strukturen der Komplexe, die zur Bestimmung eines Skalierungsfaktors herangezogen wurden.

Tabelle 2: Bestimmung eines gemittelten Skalierungsfaktors aus Literaturdaten^[185]

Komplex	Experiment ^[185]	Berechnung	Zuordnung	Skalierung
Ref 1	1706	1761	CO-Streck, axial	0,9688
	1656	1738	CO-Streck, äquatorial	0,9528
Ref 2	1693	1761	CO-Streck, axial	0,9614
	1660	1736	CO-Streck, äquatorial	0,9562
Ref 3	1704	1763	CO-Streck, axial	0,9665
	1651	1729	CO-Streck, äquatorial	0,9549
Mittelwert				0,9601

Für diese Komplexe wurden die Schwingungsfrequenzen berechnet und der erhaltene Wert der Schwingungsfrequenz der Carbonylgruppe in Bezug zu experimentellen Literaturwerten gesetzt, s. Tabelle 2. Durch Mittelung der erhaltenen Faktoren für die drei Referenzsysteme ergab sich ein Skalierungsfaktor von 0,9601. Dieser wurde auch für alle weiteren Skalierungen verwendet.

Ein Vergleich der mit diesem Faktor skalierten, mit 10 cm⁻¹ FWHM gefalteten Daten und der experimentellen Spektren zeigt eine gute Übereinstimmung, vgl. Abbildung 30. Beispielhaft sind hier das experimentelle Spektrum und die berechneten Spektren des cis- und trans-Produktkomplexes nach der Reaktion zwischen Komplex **1** und AcCl dargestellt. Prinzipiell ist die Bildung eines cis- und trans-Produkts denkbar. Um zu beurteilen, welche Struktur vorliegt, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Die optimierte und energetisch günstigste Struktur zeigt eine Geometrie mit cis-Anordnung der CO-Gruppe, vgl. Abbildung 29. Diese Anordnung ist für alle Produktkomplexe gegenüber den trans-Anordnungen mit Ausrichtung der CO-Gruppe über den Stickstoffatomen (Abbildung 28) bzw. in die entgegengesetzte Richtung bevorzugt und zwar um 10-15 kJ/mol. Die berechneten Spektren unterscheiden sich nur geringfügig in der Bandenlage. Bedingt durch die experimentelle Halbwertsbreite lässt sich an Hand dieses Kriteriums jedoch keine Struktur ausschließen. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurde angenommen, dass die energieärmste Struktur vorliegt. Weitere Strukturen

können vorliegen, sind aber wegen der ähnlichen Bandenlagen nicht relevant in Bezug auf die Fragestellung.

Durch den Abgleich der experimentellen Daten mit den berechneten Spektren konnten Zuordnungen von Schwingungen zu einzelnen Banden vorgenommen werden. Neben der intensiven Bande der Schwingung der Carbonylgruppe sind weitere Banden zu erkennen, die sich überwiegend auf Gerüstschwingungen des Bipyridin-Liganden und C-H-Biegeschwingungen an den Methylgruppen zurückführen lassen. Eine intensive Bande bei 760 cm^{-1} korreliert mit einer delokalisierten C-H-Biegeschwingung. Hierbei werden alle Wasserstoffatome des Bipyridin-Liganden aus der Ebene des Ringsystems ausgelenkt (Out-of-plane Schwingung).

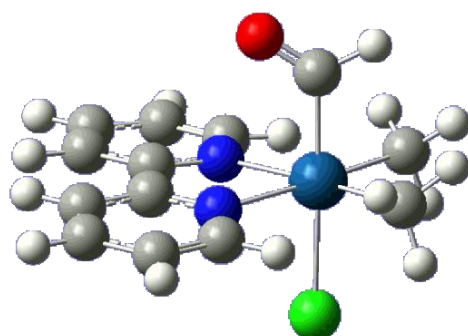


Abbildung 28: Mögliche Struktur eines trans-Produktkomplexes aus 1 und AcCl mit axialer Anordnung der CO-Gruppe.

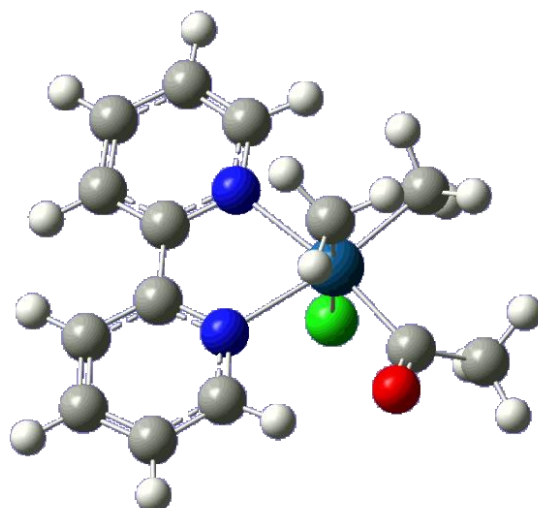


Abbildung 29: Mögliche Struktur eines cis-Produktkomplexes aus 1 und AcCl mit äquatorialer Anordnung der CO-Gruppe.

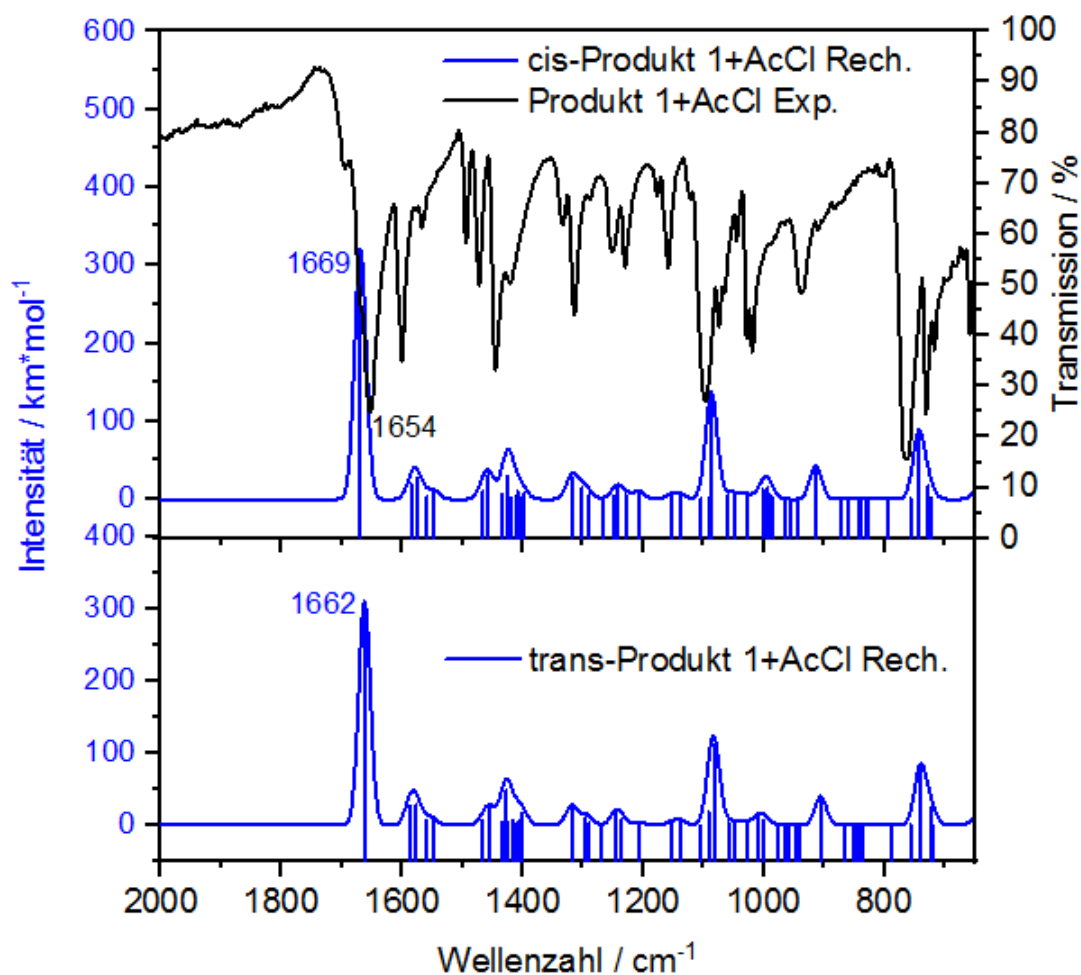


Abbildung 30: Vergleich des experimentellen Spektrums des Reaktionsprodukts aus Komplex 1 und AcCl (oben; schwarz) und je einem berechneten Schwingungsspektrum der gezeigten cis- und trans-Struktur, gefaltet mit $\text{FWHM}=10 \text{ cm}^{-1}$, skaliert mit 0,9601 (unten; blau).

6.4 Kinetische Reaktionsanalyse

Für die spektroskopische Nachverfolgung einer Reaktion sind die folgenden beiden Kriterien von zentraler Bedeutung. Einerseits ist es besonders günstig, wenn Edukt- und Produktspektren im Bereich der zu analysierenden Banden, hier die Carbonylbanden von Acetylchlorid und dem Produktkomplex, möglichst unterschiedlich sind. Im vorliegenden Fall ist dies gegeben. Andererseits führen Banden mit hoher Intensität zu einer guten zeitlichen Verfolgbarkeit der Änderung mit einem hohen Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

Wegen der starken Änderung des Dipolmoments dieser Normalmode sind die Carbonylbanden sehr intensiv. Somit erfüllt die Carbonylbande die zuvor beschriebenen Kriterien zwecks spektroskopischer Verfolgbarkeit der Reaktion.

Basierend auf den bisher dokumentierten Vorarbeiten wurden mit der Stopped-Flow Einheit dynamische Messungen vorgenommen, s. Abbildung 31. Dazu wurden die Komplexe (vgl. Abbildung 23) in DCM gelöst und mit einer Lösung aus AcCl in DCM gemischt. Die Untersuchung der Reaktion aus Komplex **1** und AcCl wurde zeitlich aufgelöst an Hand der Zunahme der Produktbande 1668 cm^{-1} sowie auch der Abnahme der Eduktbande bei 1806 cm^{-1} verfolgt. Geringe Veränderungen der Bandenlagen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Werten (vgl. Abbildung 24) sind auf den Wechsel von Feststoff-ATR-Messungen zu Messungen in flüssiger Phase zurückzuführen.

Als Bezugsspektrum diente das erste aus der Rapid-Scan Messung erhaltene Spektrum ($t = 0$ Sekunden) beim Betätigen des Triggerknopfs. Differenzspektren zu einem späteren Zeitpunkt erhielten wir durch das Abziehen dieses Bezugsspektrums. Korrekturen wie z. B. das Zero-Filling werden softwaregestützt durchgeführt und ermöglichen die Aufnahme eines qualitativ hochwertigen Spektrums. Negative (positive) Banden im Differenzspektrum korrelieren mit denen des Edukts (Produkts). Die Messung erfolgte im Rapid-Scan Verfahren unter Verwendung folgender Einstellungen (Tabelle 3).

Tabelle 3: Messbedingungen zur Aufnahme der zeitaufgelösten Spektren

Lösungsmittel	Dichlormethan
Apertur	1 mm
Auflösung	8 cm ⁻¹
Detektor	Mercury-Cadmium-Tellurid (MCT) dt.: Quecksilber-Cadmium-Tellurid
Detektorkühlung	flüssiger Stickstoff
Aufnahmebereich	420-7800 cm ⁻¹
Zeitliche Auflösung	18 ms
Temperatur	20 °C
Konzentration	2·10 ⁻² mol/l

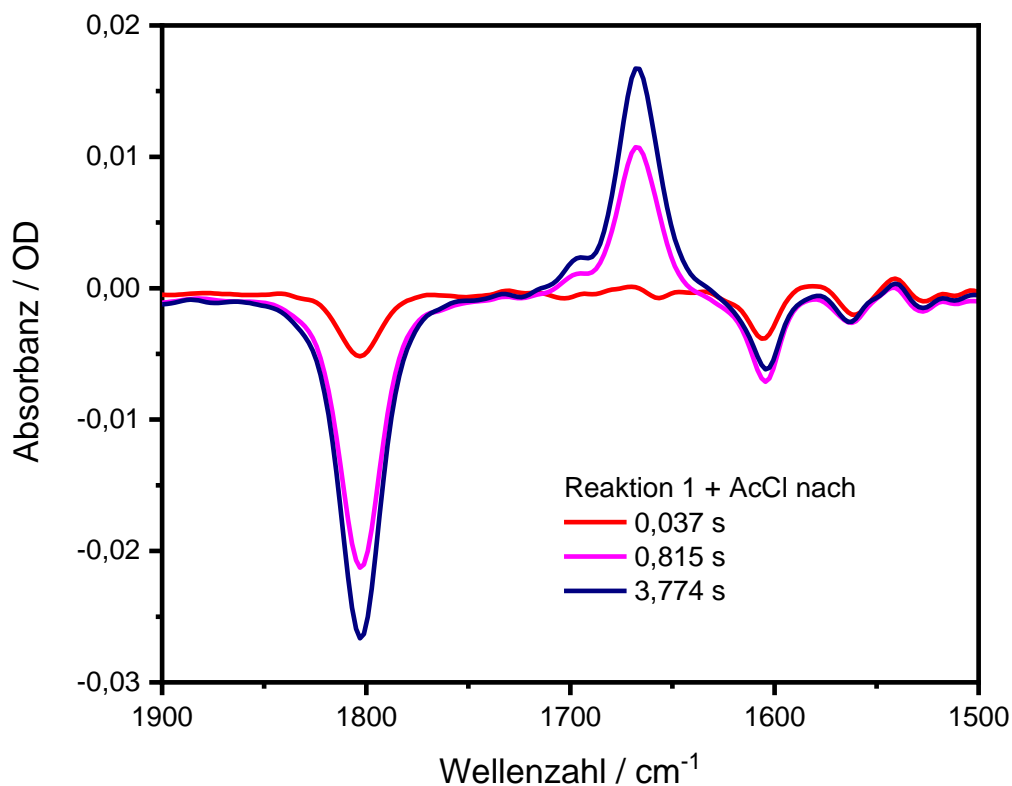


Abbildung 31: zeitaufgelöste Differenzspektren der Reaktion zwischen Komplex 1 und AcCl bei 20 °C. Als Bezugsspektrum diente das erste aus der Rapid-Scan erhaltene Spektrum zur Zeit $t = 0$ s.

Als nächstes wurde der Aufbau um eine temperierbare Dünnschichtküvette erweitert, die Messungen im Temperaturbereich von 73 bis 343 K ermöglicht. Zur Ermittlung der Aktivierungsenergie und der Reaktionskonstanten bei verschiedenen Temperaturen wurde das Experiment¹ bei unterschiedlichen Temperaturen wiederholt, s. Abbildung 32ff.

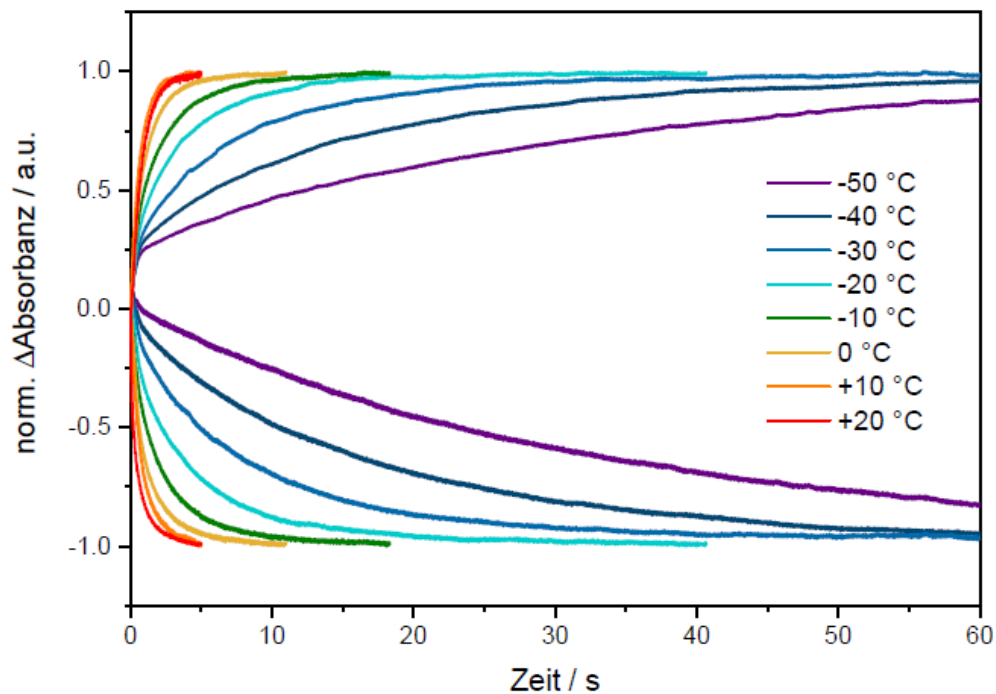


Abbildung 32: Reaktionskinetiken der Eduktabnahme und Produktzunahme während der Reaktion zwischen Komplex 1 und AcCl bei verschiedenen Temperaturen.^[179]

¹ Die zeitaufgelösten FT-IR-Messungen der Platinkomplexe wurden gemeinsam mit Dominik Gond durchgeführt und sind als Teil seiner Masterarbeit dokumentiert.^[179]

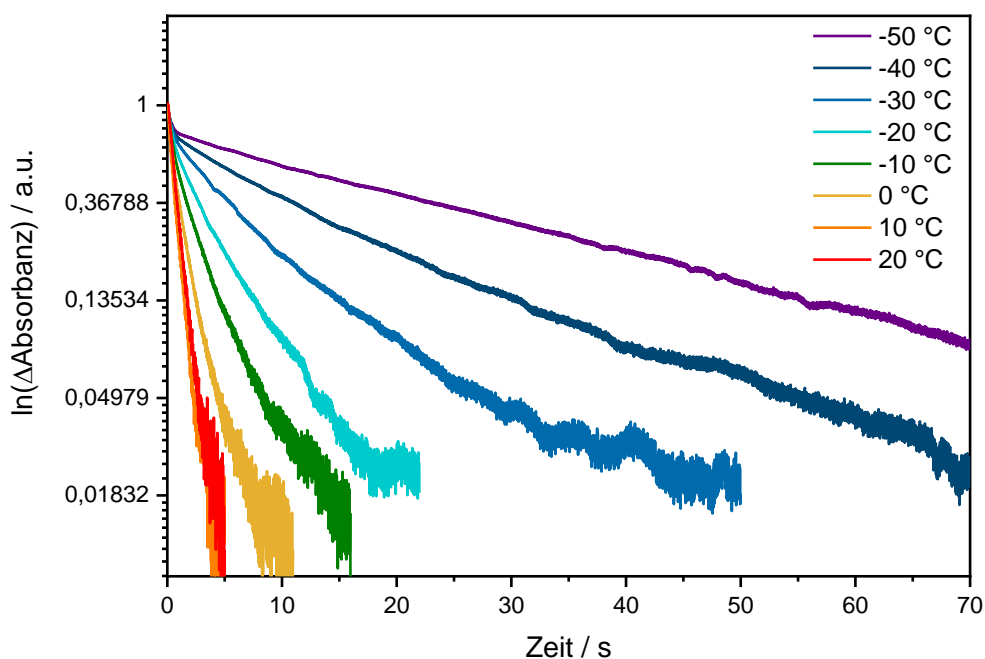


Abbildung 33: Reaktionskinetiken der Eduktabnahme während der Reaktion zwischen Komplex 1 und AcCl bei verschiedenen Temperaturen in einer semilogarithmischen Auftragung

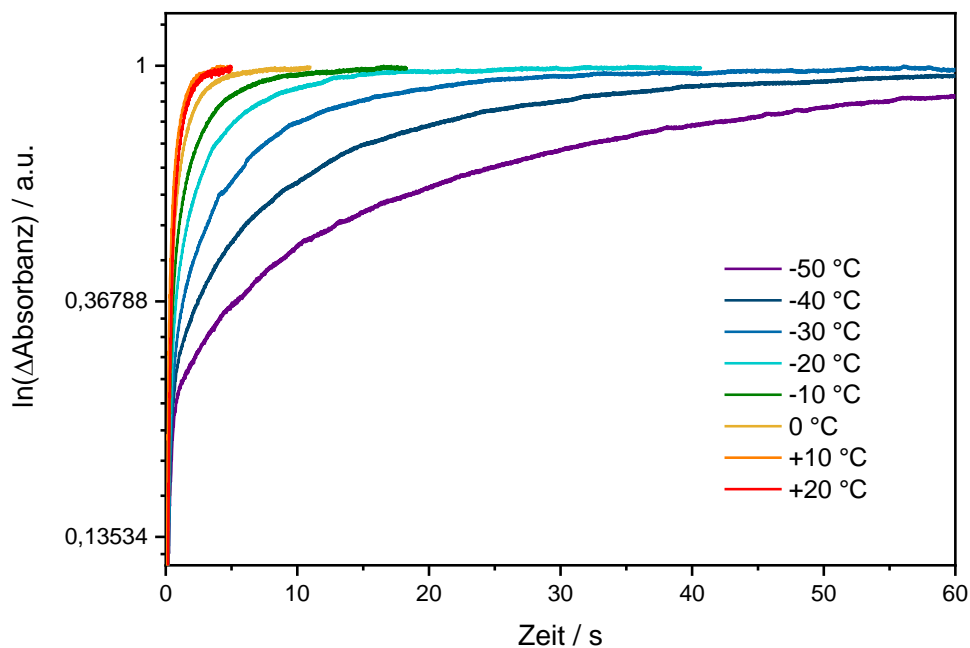


Abbildung 34: Reaktionskinetiken der Produktzunahme während der Reaktion zwischen Komplex 1 und AcCl bei verschiedenen Temperaturen in einer semilogarithmischen Auftragung.

An Hand der Daten lässt sich erkennen, dass die Reaktion stark temperaturabhängig ist und sich ein Verlauf nach Arrhenius vermuten lässt. Zur näheren Analyse wurden die Eduktabsorbanz $[A]$ und Produktabsorbanz $[B]$ mit Hilfe eines Modells für mononukleare Reaktionen erster Ordnung gefittet.

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

$$[B] = [A]_0 \cdot (1 - e^{-kt}) + [B]_0$$

Die so erhaltenen Fits stimmen überwiegend besser mit den Messdaten überein als die Fits, welche einer Reaktion zweiter Ordnung entsprechen. An Hand der Reaktionsgleichung wäre allerdings eine Reaktion zweiter Ordnung zu erwarten. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung könnte ein vorgelagertes, sich schnell einstellendes Gleichgewicht sein, vgl. Abbildung 35. Treffen beide Reaktanden aufeinander, bilden sie ein Begegnungspaar, welches in der weiteren Folge zum Produkt reagieren kann.

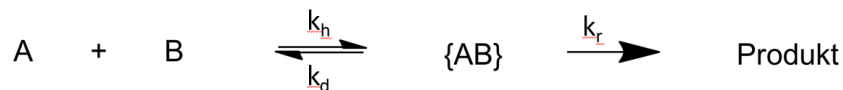


Abbildung 35: Ein der Reaktion vorgelagertes, sich schnell einstellendes Gleichgewicht führt zur Beobachtung einer Geschwindigkeitskonstanten erster Ordnung.

Dabei ist k_h eine Konstante zweiter Ordnung, während k_d und k_r erster Ordnung sind. Unter der Annahme, dass $k_h \gg k_d \gg k_r$ ist, wird die beobachtbare Reaktionsgeschwindigkeit von k_r bestimmt und die Reaktionskonstante erscheint somit erster Ordnung. Dieses Verhalten wird als aktivierungskontrolliert bezeichnet und ist bei Aktivierungsenergien von $E_a > 20$ kJ/mol zu finden, wie sie auch theoretisch für diese Reaktion vorhergesagt wurde.

An Hand der Fits erster Ordnung lassen sich folgende Werte ermitteln.

Tabelle 4: Übersicht der ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in 10^{-2} s^{-1} der Reaktion von Komplex 1 mit AcCl

T/ K	Edukt 1801 cm^{-1}	Produkt 1668 cm^{-1}
218	1,894(3)	2,031(7)
223	2,751(4)	2,969(7)
233	5,71(1)	6,29(2)
243	11,24(3)	13,11(4)
253	23,4(1)	27,3(1)
263	47,5(3)	48,1(4)
273	86,9(9)	89,3(6)

Generell stimmen die Werte der Geschwindigkeitskonstanten, die an Hand der Edukt- und Produktbande ermittelt wurden, für die jeweiligen Temperaturen recht gut überein. Es ist eine klare Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur zu beobachten.

Der Zusammenhang zwischen diesen Werten wird über die Arrhenius-Gleichung hergestellt:

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}$$

A = präexponentieller Frequenzfaktor

E_a = Aktivierungsenergie

Diese Gleichung kann in eine lineare Form überführt werden:

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \cdot T^{-1}$$

Eine Auftragung des logarithmischen Wertes der Reaktionskonstanten k gegen die reziproke Temperatur liefert eine Gerade. Ersichtlich wird dies in einem Arrhenius-Plot, s. Abbildung 36. Dabei korreliert die Steigung mit der Aktivierungsenergie E_a (in Einheiten der allg. Gaskonstanten R) und der Ordinatenabschnitt mit dem Logarithmus des präexponentiellen Faktors A .

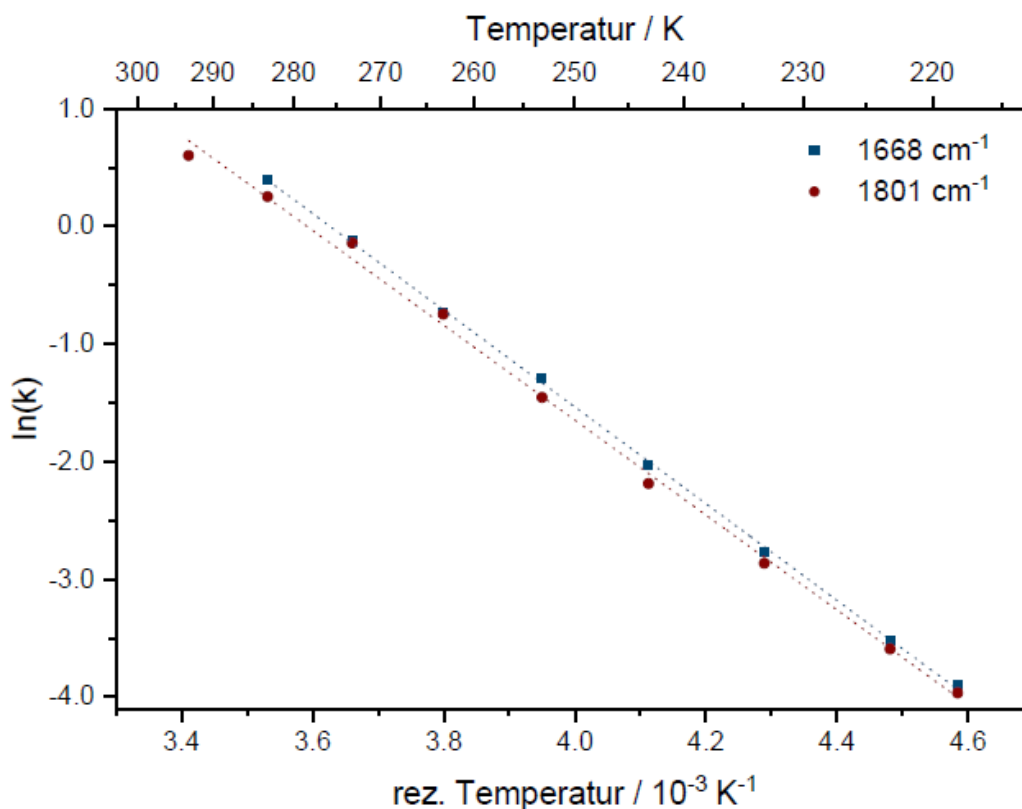


Abbildung 36: Arrhenius Plot der Reaktion aus Komplex 1 und AcCl^[179]

Da ein linearer Zusammenhang erhalten werden konnte, ist eine Auswertung nach Arrhenius gerechtfertigt. Die Fehlerbalken sind kleiner als die Symbole der Messpunkte. Die aus diesem Plot extrahierten Größen sind in der folgenden Tabelle dargestellt. Die gefundenen Werte für den präexponentiellen Faktor A liegen in der Größenordnung von 10^6 , dies stimmt mit der in der Literatur beschriebenen Größenordnung für Reaktionen in flüssiger Phase überein.^[186]

Tabelle 5: ermittelte Werte für die Aktivierungsenergie und den präexponentiellen Faktor der Reaktion aus Komplex 1 und AcCl

Bande	$E_a / \text{kJ mol}^{-1}$	$\ln(A)$	A
1801 cm^{-1}	34,5(7)	15,0(4)	$3,3 \cdot 10^6$
1668 cm^{-1}	34,2(4)	14,9(2)	$3,0 \cdot 10^6$

Um diese Ergebnisse zu verifizieren wurde im Rahmen der Masterarbeit vom Dominik Gond^[179] ein Vergleich mit Rechnungen basierend auf der QST3-Methode und dem Funktional B3-LYP sowie dem Basissatz def2-TZVP inklusive Dispersionskorrektur (D3,

Becke-Johnson-Damping) durchgeführt. Dabei wurden sowohl für die energetisch günstigere, äquatoriale als auch für die energetisch höher liegende, axiale Anordnung der Carbonylgruppe im Reaktionsprodukt die Aktivierungsenergie des geschwindigkeitsbestimmenden Schritts erhalten, vgl. Kapitel 9.2.2. Für die äquatoriale (axiale) Anordnung wurde eine Aktivierungsenergie von 45,3 (40,0) kJ mol⁻¹ gefunden. Diese Werte liegen leicht über den experimentell ermittelten, was durch die fehlende Berücksichtigung von Lösemiteleinflüssen in den Gasphasenrechnungen erklärbar ist.

Weiterhin wurden die Komplexe **1-3** in analoger Weise untersucht. Diese unterscheiden sich durch die Substituenten am Liganden (R= H, Me, *t*Bu). Dadurch ist eine Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit je nach elektronischem Einfluss möglich. Die Geschwindigkeit der oxidativen Addition sollte mit steigendem Elektronenreichtum am Metallzentrum bzw. der Nucleophilie steigen. Durch den +I-Effekt der Methylgruppe (*t*Bu-Gruppe) wird die Elektronendichte am Ringsystem gegenüber dem unsubstituierten (methylierten) Liganden erhöht und damit ist eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit der oxidativen Addition zu erwarten. Die vergleichende Diskussion der, analog zu dem für den Komplex **1** beschriebenen Vorgehen, erhaltenen Daten der zwei weiteren Komplexe ist Bestandteil der Masterarbeit von Dominik Gond^[179] und soll hier nicht weiter ausgeführt werden.

6.5 Zusammenfassung und Ausblick

Für die Untersuchung einer Reaktion mittels IR-Spektroskopie in flüssiger Phase wurde ein System aufgebaut, das Messungen unter Kühlung erlaubt. Zunächst wurden statische Messungen vorgenommen, deren Ergebnisse wurden mit theoretischen Berechnungen verglichen und dadurch konnten einzelnen Banden Schwingungen zugeordnet werden, wobei ein Skalierungsfaktor aus literaturbekannten Referenzsystemen verwendet wurde.

Es wurde ein neues IR-Spektrometer und eine Stopped-Flow-Einheit beschafft und synchronisiert. Nach einiger Optimierung kann man auch bei kurzen Zeitabständen nach Beginn der Reaktion ein stabiles Signal erhalten. Damit ist es nun möglich

Reaktionskinetiken bis in den ms-Bereich zu untersuchen. Parallel dazu konnten wertvolle Erfahrungen im Umgang mit einer solchen Stopped-Flow-Einheit beim Nachverfolgen von Referenzreaktionen gesammelt werden. Zudem wurde der Aufbau um eine temperierbare Zelle erweitert, die Messungen im Temperaturbereich von 73 bis 343 K ermöglicht. Die Untersuchung der Reaktion aus Komplex **1** (vgl. Abb. auf S. 46) und AcCl wurde zeitlich aufgelöst bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Der Reaktionsfortschritt wurde an Hand der Zunahme der Produktbande bei 1668 und der Abnahme der Eduktbande bei 1801 cm^{-1} nachvollzogen. Verschiedene Anordnungen der Carbonylgruppe im Reaktionsprodukt wurden diskutiert. Die Messdaten ergaben eine Geschwindigkeitskonstante von $0,87 \text{ s}^{-1}$ (273 K) und eine Aktivierungsenergie aus einem Arrhenius-Plot von $34,5 \pm 0,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. DFT-Rechnungen unter Vernachlässigung der Lösemittelumgebung ergaben dafür einen leicht höheren Wert von $45,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die cis- bzw. $40,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ für die trans-Anordnung. Zur genaueren Analyse der Konfigurationsisomere wären NMR-Spektren und eine Röntgenstrukturanalyse des Produkts hilfreich.

Es konnte die Optimierung des neuen Systems demonstriert werden, sodass künftig ein leistungsfähiges System zur Messung zeitaufgelöster IR-Spektren in flüssiger Phase bis in den ms-Zeitbereich bereitsteht. Während den Messungen wurden apparative Mängel festgestellt, deren Behebung oberste Priorität haben sollte. So kommt es beispielsweise bei Messungen unter starker Kühlung zu einer deutlichen Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit und einer damit verbundenen höheren Empfindlichkeit gegenüber Temperaturschwankungen. Da das System zur Zeit über eine diskontinuierliche Kühlung verfügt, muss das Kühlmedium im Kühlfinger der temperierbaren Zelle in gewissen Zeitabständen ausgetauscht werden. Dadurch lässt sich kein isothermes Verhalten erreichen. Daher muss bei wiederholten Messungen bei der gleichen Temperatur nach jeder Messung Kühlmittel ausgetauscht werden. Eine sinnvolle Möglichkeit zur Behebung dieses Problems ist die Einbindung eines externen Kryostaten, um das Kühlmittelreservoir zu temperieren.

Weiterhin fällt bei genauerer Betrachtung der Spektren bis ca. 450 ms nach Beginn der Messung auf, dass die Reaktionsgeschwindigkeit höher ist als zu späteren Zeiten. Dies kann durch die mangelnde Kühlung des Eduktreservoirs und die damit verbundene Zeit bis zur Einstellung des thermischen Gleichgewichts erklärt werden. Die Lösungen

werden ungekühlt in die temperierte Küvette geleitet, wodurch es zu einer lokalen Erwärmung der Küvette und einem Anstieg der Geschwindigkeit kommt. Die Lösung hierfür wäre eine weitere Verringerung des Injektionsvolumens und die Vorkühlung der Eduktspritzen samt Zuleitungen zur Küvette mittels des bereits angesprochenen Kryostaten. Ein entsprechendes Gehäuse ist werkseitig um die Spritzen angebracht, kam aber im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht zum Einsatz. Grund ist ein offenes Loch bedingt durch das Entfernen des Mantelschlauchs beim Umbau auf die IR-Küvette.

Die Totzeit, welche durch die Länge der Leitung zwischen Mischer und Küvette (ca. 8 cm) und dem Innendurchmesser von 0,8 mm bedingt ist, führt auch bei Messungen bei der tiefsten Temperatur zu einer teilweisen Produktbildung in frühen Spektren. An Hand der Injektionszeit und den geometrischen Abmessungen ergibt sich rein rechnerisch eine Totzeit von etwa 60 ms. Dies lässt sich durch Verwendung eines Rohres mit geringerem Innendurchmesser und einer Verkürzung des Rohres positiv beeinflussen. Die Verkürzung ist allerdings mit einem hohen Aufwand verbunden, da das Raumangebot im Inneren des Kühlmantels durch die Küvette begrenzt wird. Eventuell lässt sich dieses Problem aber auch bereits mit der Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Kühlung beheben bzw. reduzieren, sodass der Einfluss der Leitungslänge weniger stark ausfällt.

Um die zeitliche Auflösung weiter zu erhöhen gibt es eine Kooperation mit dem Schweizer Unternehmen IR-Sweep.

Um den Einfluss der Substituenten näher analysieren zu können, sollten auch Komplexe mit elektronenziehenden Gruppen (z.B. -OH, -COOH, -Halogen) im Ligandenrückgrat untersucht werden. Die zweikernigen Homologen dieser Komplexe sollen synthetisiert und falls darstellbar, auf möglicherweise vorliegende kooperative Effekte in Bezug auf die Katalyse der ablaufenden oxidativen Addition untersucht werden.

7 Untersuchungen der Strukturen des C8-BTBT

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden STM-Messungen am Molekül C8-BTBT auf verschiedenen Metalloberflächen vorgenommen. Dabei wurde die Temperatur und die Bedeckung variiert und die Strukturen in Abhängigkeit der Bedingungen systematisch analysiert.

Inspiziert durch vorangegangene Untersuchungen an MoMo (Dimolybden-tetraacetat)^[88,103] wurde nach weiteren Molekülen mit einer reversiblen Phasenumwandlung bei Temperaturänderung gesucht. Dafür schien das C8-BTBT (2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophen) geeignet. Es zeichnet sich durch ein aromatisches Benzothiophen-Grundgerüst aus, das an zwei Positionen des Rings mit einer aliphatischen Oktyl-Seitenkette substituiert ist, vgl. Abbildung 37. Die Arme können um die Längsachse rotieren, was im Vergleich zu starren Molekülen eine höhere Zahl an inneren Freiheitsgraden zur Folge hat.

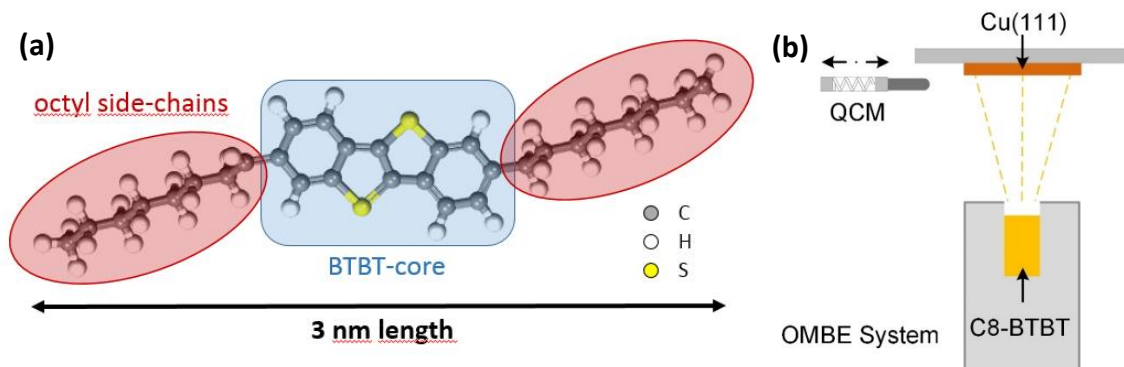


Abbildung 37: (a) Ball-and-stick Model des C8-BTBT Moleküls (b) Schematische Probenvorbereitung des C8-BTBT auf einer Cu(111) Oberfläche.

Das Aufdampfen erfolgte immer bei Raumtemperatur, gefolgt von Experimenten bei verschiedenen Temperaturen. Zuerst sollte die Anordnung der Moleküle bei Raumtemperatur untersucht werden. Da die Eigenbewegung der Moleküle auf der Oberfläche jedoch zu groß ist, konnte keine Struktur aufgelöst werden. Die Eigenbewegung ist so stark ausgeprägt, da die Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Oberfläche durch die thermische Energie der Moleküle übertroffen werden. Daher wurden die Messungen unter Kühlung durchgeführt. Dabei fand sich durchgehend eine

intakte Molekülstruktur. Ein Indiz für Bindungsspaltungen und Fragmentbildung gab es nicht.

7.1 Struktur des C8-BTBT auf Cu(111)

Es wurden STM-Untersuchungen der Strukturen, die sich bei Aufdampfen des Moleküls C8-BTBT auf einer Cu(111)-Oberfläche bilden, durchgeführt. Vor Beginn der Messung wurde die Probenoberfläche des Cu(111)-Kristalls jeweils neu präpariert. Die Reinigungsmethode basiert auf abwechselnder Anwendung von Ar-Ionen Beschuss und thermischem Heizen bei ca. 850 K. Die Moleküle wurden thermisch mittels PVD (Physical Vapour Depositopn) aufgedampft.

Um einen aussagekräftigen Überblick der Phasenumwandlung zu erhalten, wurden unterschiedliche Bedeckungsgrade bei verschiedenen Temperaturen systematisch miteinander verglichen. Zwei unterschiedliche Bedeckungen (ermittelt mit STM) von ca. 0,4 und 0,7 Monolagen (ML) wurden bei Temperaturen im Bereich zwischen 70 und 200K auf deren Anordnung und die jeweiligen Phasenübergänge untersucht. Dazu wurden STM- und LEED-basierte (low energy electron diffraction) Methoden verwendet. Anhängig von äußeren Bedingungen wurden unterschiedliche Anordnungen gefunden. Die Messungen fanden im Temperaturbereich von 106 K bis 200 K statt. Mit steigender Temperatur und bei sehr geringen Bedeckungen ($\ll 0,4$ ML) wird eine ungeordnete Struktur wahrscheinlicher. Zunächst sollen die gefundenen Strukturen für die einzelnen Bedeckungen näher beschrieben werden.

7.1.1 Bedeckung von 0.4 ML

Für eine Bedeckung von ca. 0,4 ML wurde bei 70 K eine Netzwerkstruktur (N) gefunden, vgl. Abbildung 38a-c. Diese zeichnet sich durch einen Versatz der Moleküle zueinander um etwa $2/3$ der Moleküllänge aus. Ausschlaggebend für die Bildung einer Netzwerkstruktur ist eine ausreichend hohe Bedeckung, um eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen zu ermöglichen.

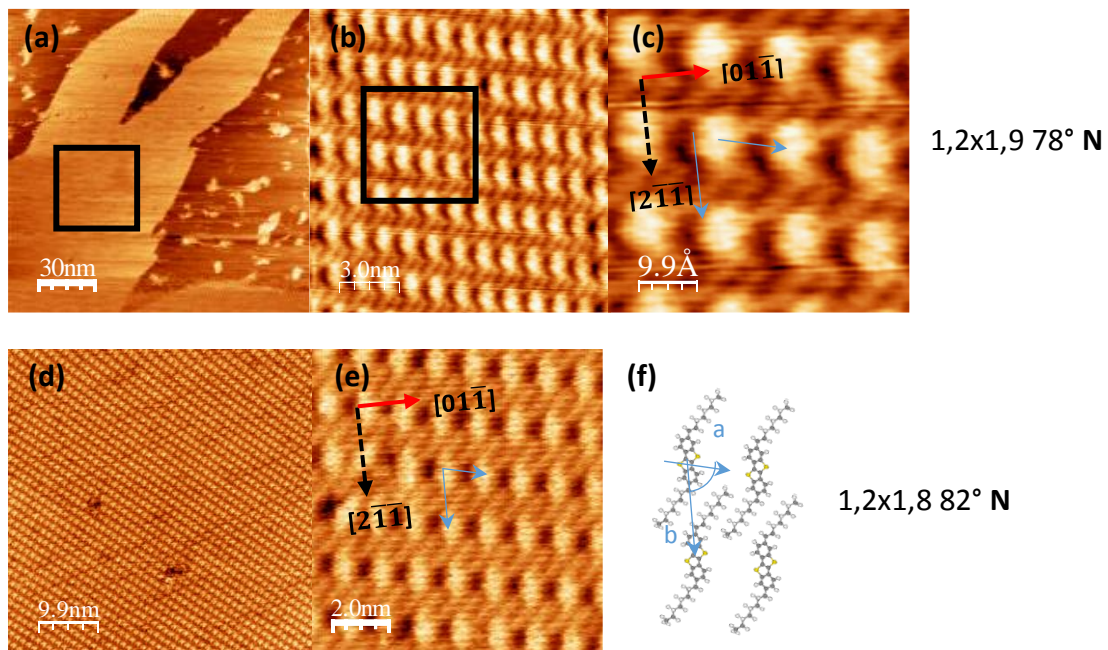


Abbildung 38: (a) – (c) STM Bild von 0,4 ML C8-BTBT auf Cu(111) gemessen bei 70 K. (b) und Zoom-in der markierten Regionen auf die jeweils linken Seite. (d) – (e) STM Bilder von 0,4 ML C8-BTBT auf Cu(111) gemessen bei 106 K (f) korrespondierendes Strukturmodell einer Einheitszelle der Netzwerkstruktur.

Die Arme sind parallel zueinander orientiert, was Van-Der-Vaals Wechselwirkungen ermöglicht. Alle Arme sind jeweils in die gleiche Richtung orientiert, wenn man aus der Mitte des Moleküls entlang der Längsachse blickt. Es resultieren Löcher zwischen den Kernen. Die Einheitszellgröße beträgt $1,2 \times 1,9$ nm mit einem Winkel von 78° . Die erste Zahl gibt (wie immer im folgenden Text) den Abstand senkrecht zur Längsachse an. Die Länge der Fehlerbalken der Längenangaben (der Winkel) beträgt ca. $\pm 0,3$ nm ($\pm 5^\circ$).

Die Kerne in Abbildung 38b erscheinen wegen dem positiven Bias von 1,65 V als helle Punkte. Dies korreliert mit der höheren Dichte von Elektronen bedingt durch das aromatische Ringsystem und die Schwefelatome.

Bei 106 K (ohne zwischenzeitliches Tempern oberhalb 300K) wird ebenfalls die gleiche Netzwerkstruktur gefunden, siehe Abbildung 38d - e. Die intermolekularen Abstände betragen jeweils $1,2 \times 1,8$ nm. Die Längsachse des Moleküls ist entlang der Symmetrierichtung $[2\bar{1}\bar{1}]$ angeordnet. Der Winkel zwischen der Längsachse und der kurzen Achse beträgt ungefähr 82° . Wie aus Abbildung 38 ersichtlich ist, orientieren sich die Moleküle für 70 K und 106 K jeweils entlang der gleichen Vorzugsrichtungen. Die Einheitszellengröße ist unter Berücksichtigung der Fehlerbalken gleich, was bedeutet,

dass die Struktur für den ganzen Temperaturbereich stabil ist. Geringfügige Größenabweichungen können durch Drift erklärt werden.

Bei weiterer Erhöhung der Temperatur auf 160 K wird die Dimerstruktur (D) dominant, vgl. Abbildung 39d. Eventuell vorhandene Übergangsphasen konnte dabei nicht beobachtet werden. Dies kann allerdings in der Zeit begründet sein, die zwischen der Bedingungsänderung und der Messung liegt.

Die Bildung dieser Struktur lässt sich durch eine Stärkung der intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche erklären. In Abbildung 39 ist das Ergebnis einer Messreihe bei 160 K zu sehen. Markierte Bereiche sind je rechts davon vergrößert dargestellt.

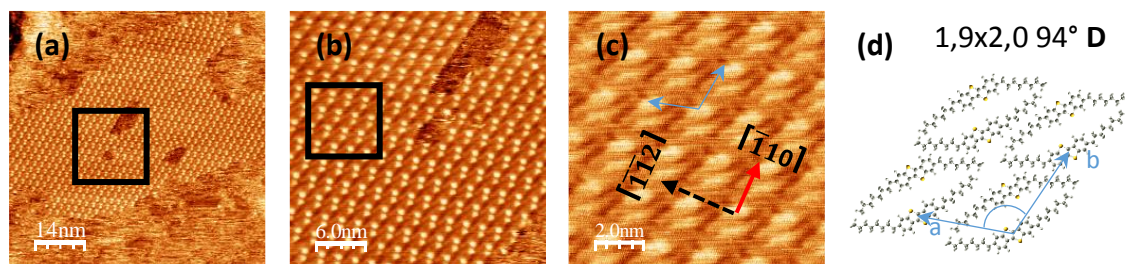


Abbildung 39: (a) – (c) STM Messreihe von 0,4 ML C8-BTBT auf Cu(111) gemessen bei 160 K. markierte Bereiche sind rechts davon vergrößert dargestellt. (d) Strukturmodell einer Einheitszelle der Dimer-Struktur mit π - π -Wechselwirkungen.

Die Arme von Molekülen innerhalb eines Dimers sind zueinander gebogen und bilden eine zyklische Struktur. Dies kann durch Folgendes erklärt werden: (i) Eine höhere Wärmeenergie führt zu einer schnelleren Rotation der Alkylarme. (ii) Diese Bewegung führt zu einem größeren Abstand zwischen den Kernen. (iii) Ein Arm eines einzelnen Moleküls dreht sich im Vergleich zur Netzwerkstruktur um 180° . (iv) π - π -Wechselwirkungen gewinnen an Einfluss. Die Einheitszellengröße beträgt $1,9 \times 2,0$ nm bei einem Winkel von 94° .

Wie aus Abbildung 39a ersichtlich ist, wird nur ein kleiner Bereich von einer geordneten Struktur bedeckt. Der Großteil der Fläche ist mit mobilen Molekülen bedeckt. Eine weitere Temperaturerhöhung führt zu einer höheren Bewegung, die es unmöglich macht, eine Molekülstruktur aufzulösen. Die induzierte Bewegung wird stärker, was durch abnehmende Molekül-Substrat-Wechselwirkungen sowie schwächere

intermolekulare Wechselwirkungen bedingt wird. Nach erneuter Abkühlung bilden sich wieder geordnete Strukturen. Die Übergänge sind reversibel.

7.1.2 Bedeckung von 0.7 ML

Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchung höherer Bedeckung beschreiben. Für Anwendungen in elektronischen Bauteilen wird es notwendig sein, die molekulare Anordnung in Abhängigkeit des Bedeckungsgrades zu verstehen, um somit die elektronische Struktur steuern zu können.

Für die Bedeckung von 0,7 ML wurde bei 106 K eine Netzwerkstruktur (N) gefunden, die auch bei einer Temperaturänderung im Bereich von 106 K bis 180 K stabil bleibt, vgl. Abbildung 40. Markierte Bereiche sind je rechts davon vergrößert dargestellt. In Bildern mit teilweiser Bedeckung wurde eine Stufenhöhe von 1,7 nm (vgl. Abbildung 40e) gefunden, was auf eine eher flach liegende Geometrie des Moleküls auf der Oberfläche schließen lässt. Im Vergleich dazu wurden größere Stufenhöhen bis zu 3 nm für höhere Bedeckungen gefunden.^[187] Die letztere Höhe stimmt mit der Moleküllänge überein, was auf eine aufrecht stehende Anordnung hinweist.

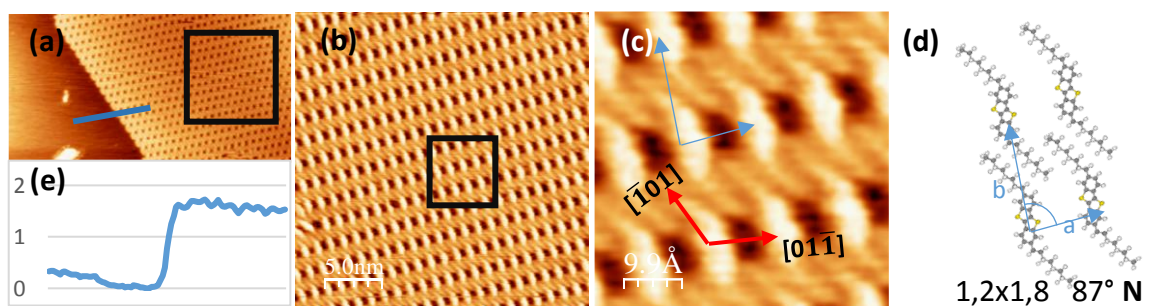


Abbildung 40: (a) - (c) STM Bilderserie von 0.7 ML C8-BTBT auf Cu(111) gemessen bei 106 K. Quadrate in den Bildern werden jeweils rechts daneben hineingezoomt. (d) Strukturmodell einer Einheitszelle der Netzwerkstruktur. (e) zeigt das Höhenprofil in nm entlang der Linie in (a).

Die Größe der Einheitszelle beträgt 1,2 x 1,8 nm und die molekulare Anordnung innerhalb des Netzwerks ist ähnlich der für eine Bedeckung von 0,4 ML beschriebenen. Ein Unterschied liegt in der Ausrichtung der Arme, vgl. Abbildung 38f und Abbildung 40d. Diese ist hier linksseitig, wenn man ausgehend vom Kern entlang der Längsachse des

Moleküls blickt. Beide Orientierungen sind aufgrund der gleichen Wechselwirkungskräfte zwischen den Molekülen und der Oberfläche energetisch entartet. Bei einer Bedeckung von 0,7 ML ist das Netzwerk energetisch bevorzugt gegenüber einer Dimer-Struktur.

Bei Erhöhung der Temperatur auf 160 K (Abbildung 41) sind die Moleküle immer noch in der gleichen Geometrie ausgerichtet wie bei 106 K. Hier beträgt die Einheitszellengröße $1,2 \times 1,8$ nm bei einem Winkel von 82° .

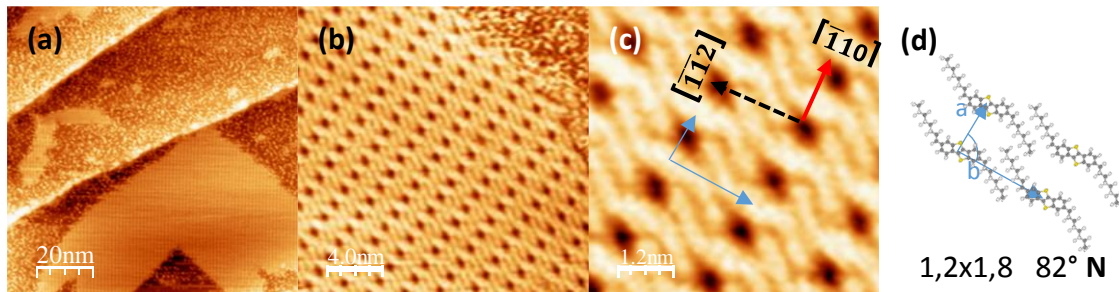


Abbildung 41: STM Bild von 0.7 ML C8-BTBT auf Cu(111) gemessen bei 160 K. Es wurde eine Netzwerkstruktur gefunden.

Auch bei einer Temperaturerhöhung auf 180 K ist dieselbe Orientierung vorzufinden. Eine weitere Temperaturerhöhung über 180 K hinaus führt zu einer höheren Molekülbewegung, die es unmöglich macht, eine Struktur aufzulösen. Die thermisch induzierte Bewegung wird stärker als die Molekül-Substrat-Wechselwirkung.

Alle beobachteten Phasenübergänge im Temperaturbereich zwischen 70 K und RT sind reversibel. Ein Aufdampfen der Moleküle fand stets bei RT statt. Die Temperatur wurde in unterschiedlicher Reihenfolge auf die zuvor definierten Sollwerte eingestellt. Es fand kein lineares Vorgehen entlang der Temperaturachse statt. Die Ergebnisse für jeden Sollwert waren immer gleich. Dies zeigt ein reversibles Phasenverhalten im Bereich 70 K - RT an.

Zusätzlich wurde ein 0,5-stündiges Tempern bei 343 K, gefolgt von einer erneuten Untersuchung bei 106 K durchgeführt, s. Abbildung 42. Es wurde festgestellt, dass (i) die Bedeckung abnimmt. (ii) Die Fläche mit geordneter Struktur abnimmt, weil sich Moleküle bewegen und die Arme sich viel schneller drehen, als bei niedrigeren

Temperaturen. (iii) Die gefundene Struktur sich von der zuvor bei derselben Temperatur gefundenen unterscheidet. Die molekularen Abstände sind entlang der Längsachse verlängert.

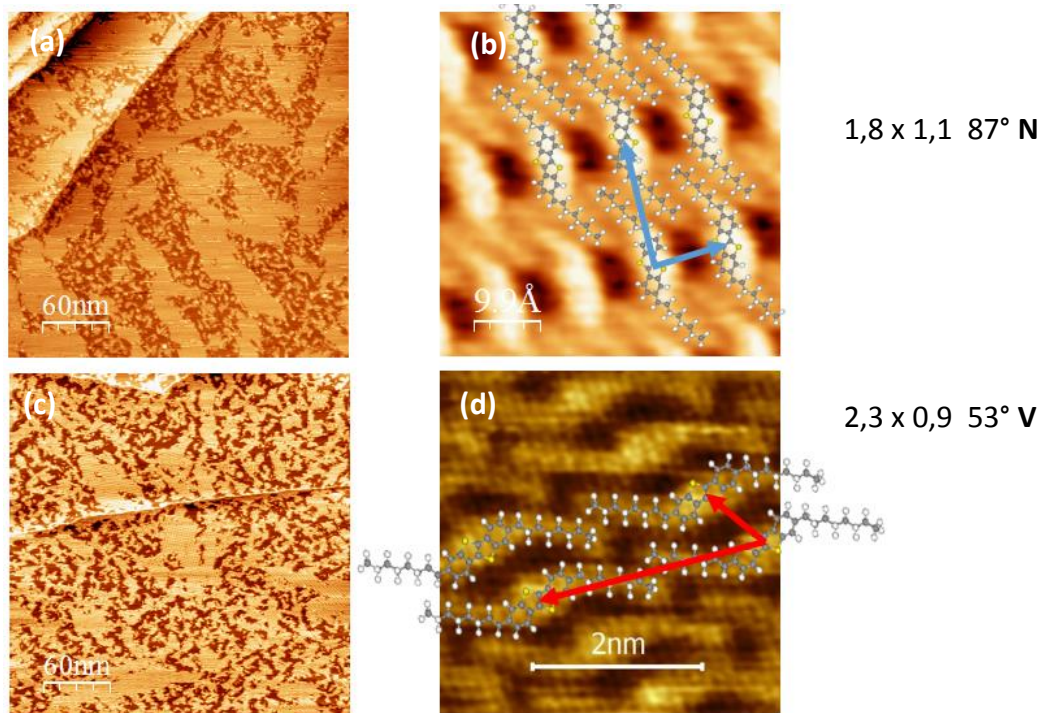


Abbildung 42: (a-b) Netzwerkstruktur gemessen bei 106K vor dem Tempern. (c-d) Verzernte Netzwerkstruktur bei 106 K nach 0,5-stündigem Tempern bei 343 K.

7.1.3 Phasendiagramm

Abbildung 43 gibt einen Überblick über die zuvor beschriebenen Strukturen. Mit Ausnahme des Dimers, das bei 160 K für 0,4 ML gefunden wurde, sind alle Strukturen netzwerkartig. Es handelt sich also bei niedrigen Temperaturen um die energetisch günstigste Struktur. Die Bildung der Dimer-Struktur lässt sich durch eine Stärkung der intermolekularen Wechselwirkungen im Vergleich zu den Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche erklären.

Die Größen und Winkel der Einheitszellen der Netzwerkstrukturen sind mit geringfügigen Abweichungen gleich. Diese können durch thermischen Drift beeinflusst werden. Es wurden energetisch entartete Phasen mit um 180° gedrehten Armen gefunden. Die Wechselwirkungskräfte sind für beide Orientierungen gleich. Sobald die

Temperatur auf über 180 K erhöht wird, sind die Moleküle hauptsächlich mobil, wodurch ein molekular aufgelöstes Bild verhindert wird.

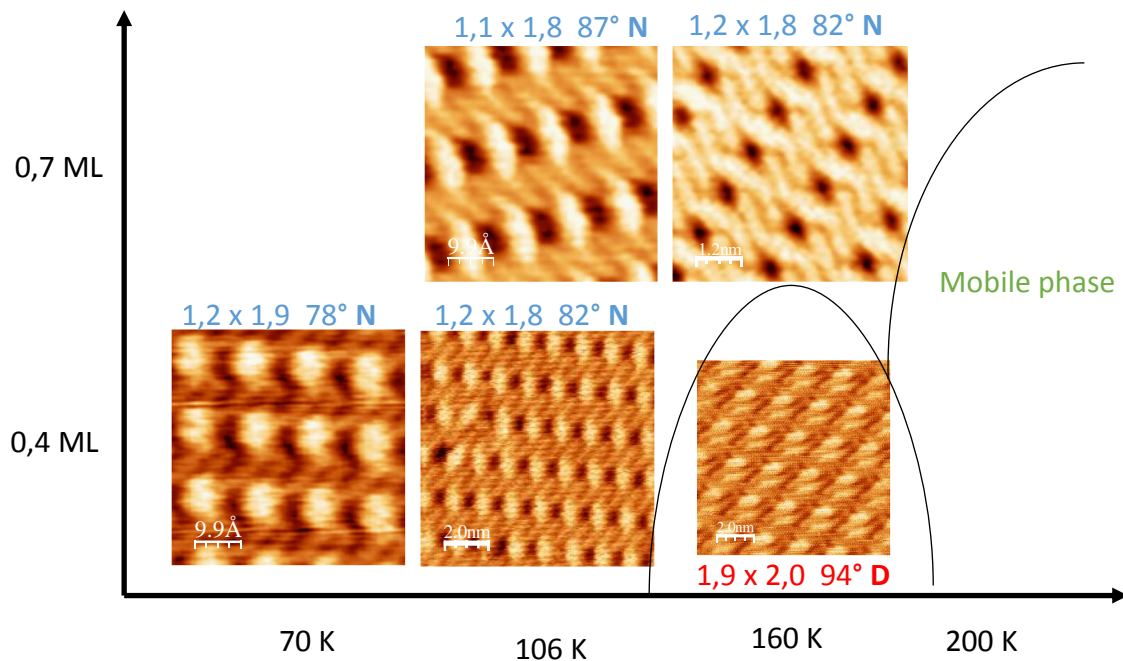


Abbildung 43: Phasendiagramm der gefundenen Strukturen für unterschiedliche Bedeckungen in Abhängigkeit der Temperatur. Die schwarzen Linien geben die Bereiche an, in denen die Strukturen vorliegen.

Für beide Reihen wurden die zu Grunde liegenden Kräfte und möglichen Einflussfaktoren diskutiert. Maßgeblich für die Anordnung ist die Orientierung der Ringsysteme zueinander, sowie die Rotation der aliphatischen Seitenarme.

7.2 Struktur des C8-BTBT auf Cu(001) und Cobalt

Aufbauend auf dem Verständnis aus bereits vorhandenen Daten zur elektronischen Struktur wurde das Molekül auf eine Cobaltoberfläche aufgedampft, um nun auch Aussagen über die molekulare Struktur treffen zu können.

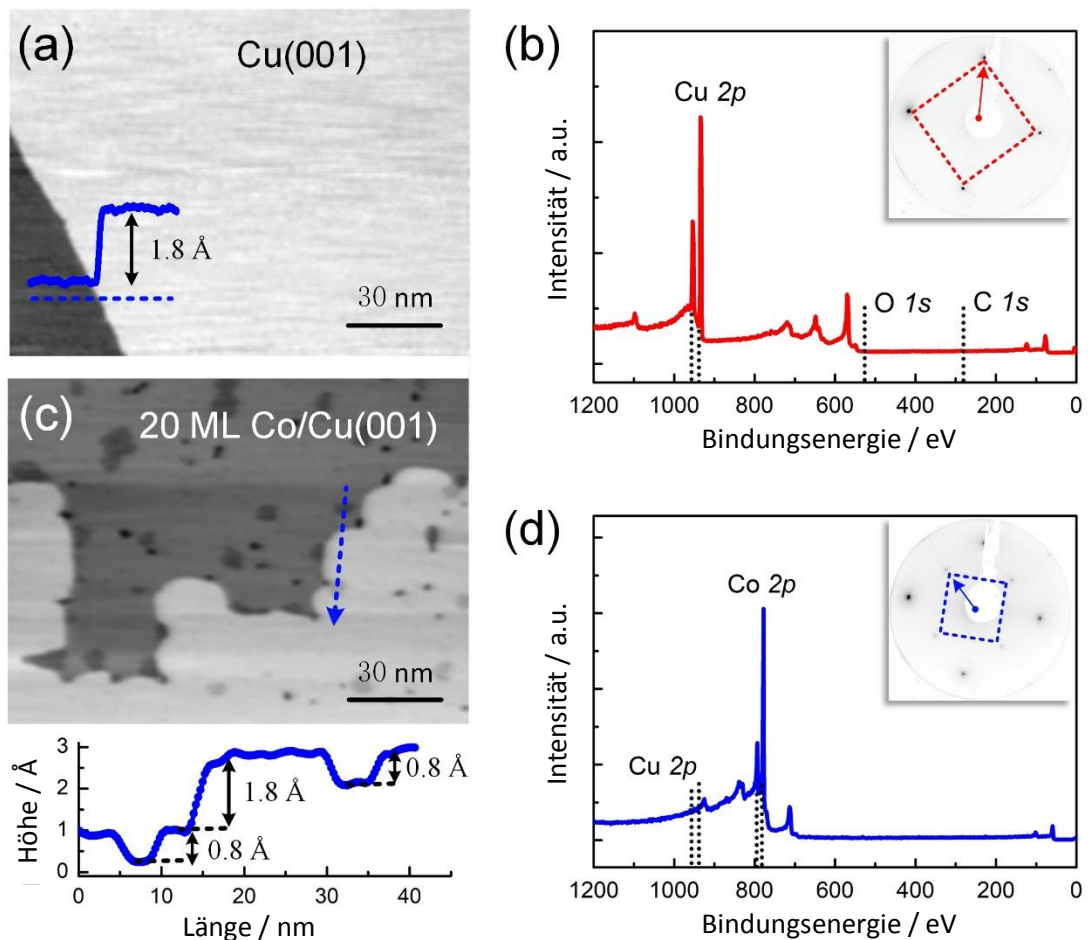


Abbildung 44: (a, b) STM Bild und entsprechendes XPS-Spektrum einer gereinigten Cu(001) Oberfläche. (c, d) STM Bild ($V_{\text{tip}} = 0.30 \text{ V}$) und entsprechendes XPS-Spektrum vom post-annealed 20 ML Co/Cu(001). Zusatz in (b) und (d) zeigt jeweils das dazugehörige LEED Pattern bei 70 eV. Das Höhenprofil entlang der blauen gestrichelten Linie in (a) und (c) ist eingefügt. Alle Daten wurden bei Raumtemperatur gemessen.

Vor Beginn der Messungen wurden Struktur und Qualität des Substratmaterials, d.h. der dünnen Co-Filme geprüft, s. Abbildung 44. Diese Magnetfilme wurden auf eine hochwertige Einkristall-Cu(001)-Oberfläche mit großen und fehlerfreien, flachen Terrassen aufgedampft, s. Abbildung 44a. Die chemische Reinheit der Oberfläche wird durch die XPS-Daten (Röntgen-Photoemissions Spektroskopie, Core Level) in Abbildung 44b bestätigt. Die XPS-Messungen wurden von Lu Lyu an der Central South University, Changsha (China) mit einer analog präparierten Probe durchgeführt. Das Fehlen typischer Signaturen von Oberflächenverunreinigungen wie Kohlenstoff (C 1s) und Sauerstoff (O 1s) bestätigt den Reinigungserfolg. Die scharfen

Elektronenbeugungspunkte im LEED-Pattern mit niedriger Energie im Einschub von Abbildung 44b unterstreichen deutlich die Fernordnung der Cu(001)-Oberfläche.

Im Gegensatz zur bekannten hcp-Bulk-Phase von Co^[188] wachsen die Co-Dünnschichten bei Bedeckungen bis 20 ML (1 ML \sim 1,8 Å) auf Cu(001) bei Raumtemperatur in einer pseudomorphen fcc-Struktur.^[189–191] Die Oberflächenmorphologie und -struktur der 20 ML Co-Filme auf Cu(001) nach dem Tempern bei 450 K sind in Abbildung 44c dargestellt. Ein Höhenprofil über die Oberfläche (blaue gestrichelte Linie) zeigt zwei charakteristische Stufenhöhen. Der erste Schritt mit einer Höhe von 1,8 Å entspricht einer atomaren Stufe einer epitaktischen Co-Bulk-Schicht.^[192] Die Höhe der zweiten Stufe von 0,8 Å wird nur auf flachen Co-Terrassen beobachtet. Dieser Befund weist auf die Existenz lochartiger Defekte auf der Co-Oberfläche hin. Der Nachglühprozess bei 450 K führt zu einer intrinsischen p(2×2)-Rekonstruktion in der äußersten Oberflächenschicht der Co-Filme auf Cu(001). Das Kippen ist das Ergebnis der p(2×2)-Rekonstruktion der Co-Oberflächenatome, die im entsprechenden LEED-Muster im Einschub von Abbildung 44d (blau markiertes Strichquadrat) deutlich sichtbar ist. Das XPS-Spektrum der Co-Filme in Abbildung 44d zeigt keine Anzeichen von Oberflächenverunreinigungen (Kohlenstoff oder Sauerstoff) oder Anzeichen einer Interdiffusion von Cu-Atomen durch Löcher des Co-Films während des Probenglühvorgangs bei 450 K.^[193,194]

7.2.1 Zersetzung von C8-BTBT auf Co/Cu(001).

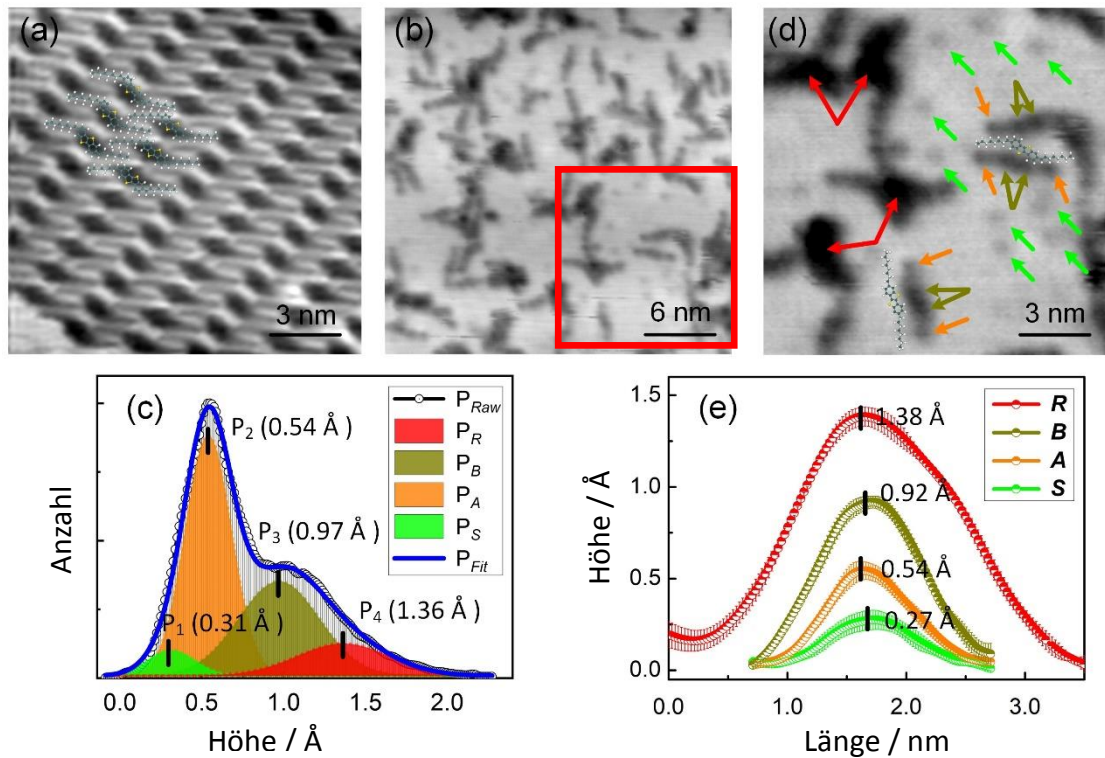


Abbildung 45: (a) STM Bild ($V_{\text{tip}} = 1.07$ V) von 0,3 ML C8-BTBT auf Cu(001). (b) STM Bild ($V_{\text{tip}} = 0.63$ V) von 0,3 ML C8-BTBT auf 20 ML Co/Cu(001) und (c) entsprechende Höhenverteilung im Histogramm, die blaue Kurve wurde mittels vier Gaußkurven P_S , P_A , P_B und P_R gefittet. (d) Zoom-in STM Bild des markierten Bereichs in (b). In (d) und (e) sind die extrahierten Höhenprofilinien entlang der Richtung der Pfeile an unterschiedlichen Bereichen dargestellt: Separierte (S , grün), Alkylketten (A , orange), BTBT Kerne (B , ocker) and Reaktionen (R , rot). Einzelne, experimentell erkennbare Moleküle in (a) und (d) sind überlagert mit der Struktur des C8-BTBT. Alle STM-Daten wurden bei 106K gemessen.

Die geometrische Struktur dünner C8-BTBT-Filme auf Co mittels wurde mittels STM untersucht, s. Abbildung 45b, d. Diese Strukturuntersuchungen liefern die notwendige Grundlage für ein klares Verständnis der elektronischen Eigenschaften von Molekülen auf Oberflächen. Dies ist besonders wichtig für Moleküle auf hochreaktiven Oberflächen. Bei geringer Bedeckung von ca. 0,1 ML auf Ni(100) und Cu(100)-Oberflächen wurden bereits molekulare Zersetzung und multiple Adsorptionsgeometrien der Moleküle durch theoretische Berechnungen vorhergesagt bzw. beobachtet.^[195,196]

Zunächst wurden C8-BTBT-Moleküle auf der weniger reaktiven Edelmetalloberfläche Cu(001) untersucht, um intakte C8-BTBT-Moleküle zu identifizieren, s. Abbildung 45a. Dieses bei 106 K aufgenommene STM-Bild zeigt 2D Inseln von C8-BTBT-Molekülen mit einer geordneten Fischgrätenstruktur. Die Untersuchung des STM-Kontrasts der Moleküle innerhalb der 2D-Inseln mit submolekularer Auflösung in Abbildung 45a ermöglicht es, die verschiedenen Teile der C8-BTBT-Moleküle zu identifizieren. Der STM-Kontrast zeigt, dass die scheinbare Höhe bzw. die Elektronendichte des C8-BTBT-Kerns deutlich größer als die der beiden Alkylketten ist. Für den Kern (die Alkylketten) ergibt sich eine Höhe von 1,0 Å (0,6 Å). Beide Werte sind deutlich kleiner als die geometrische Höhe des Moleküls. Diese Diskrepanz ist nicht überraschend, da der STM-Kontrast nicht nur von der geometrischen Struktur der Moleküle abhängt, sondern auch von der elektronischen Ladungsdichte ihrer verschiedenen Orbitale. Insgesamt deutet dies auf eine flach liegende Adsorptionskonfiguration der C8-BTBT-Moleküle auf Cu(001) hin.^[196]

Bei Abscheidung der gleichen Menge von 0,3 ML C8-BTBT-Molekülen auf 20 ML Co/Cu(001) (s. Abbildung 45b) bilden C8-BTBT-Moleküle keine geordneten Strukturen wie auf Cu(001) und Cu(111). Es können verschiedene STM-Kontraste von C8-BTBT-Molekülen beobachtet werden, die das Vorhandensein verschiedener Adsorptionskonfigurationen auf der Co-Oberfläche aufzeigen. Dies wird durch das in Abbildung 45c gezeigte Histogramm der scheinbaren Höhenverteilung weiter bestätigt. Zum Fitten der Höhenverteilungskurve sind vier Gauß'sche Kurven erforderlich, die bei 0,31 Å (P_S , grün), 0,54 Å (P_A , orange), 0,97 Å (P_B , ocker) bzw. 1,36 Å (P_R , rot) zentriert sind. Zusätzlich zeigt das STM-Bild in Abbildung 45d drei molekulare Signaturen auf dem Co-Film: (i) Cluster (Reaktionen **R**, rote Pfeile), (ii) einzelne, unbeschädigte Moleküle und (iii) getrennte punktförmige Fragmente (Separierte **S**, grüne Pfeile). Basierend auf dem STM-Kontrast im einzeln, unbeschädigten C8-BTBT Molekül sind die Alkylketten (**A**, orange Pfeile) und die BTBT-Kerne (**B**, ockerne Pfeile) eindeutig identifizierbar. Diese durchschnittlichen, scheinbaren Höhen der verschiedenen Positionen (**R**, **A**, **B** und **S**) in Abbildung 45c können den entsprechenden Linienscans in Abbildung 45e zugeordnet werden. Die Höhen der **R**-, **A**-, **B**- und **S**-Strukturen stimmen gut mit den Mittelpunkten der vier Gauß'schen Kurven in Abbildung 45c überein. Die Höhen der **A**- und **B**-Strukturen spiegeln flach liegende, unbeschädigte Moleküle wider. Die Anordnung ist

analog zu unseren Ergebnissen für C8-BTBT/Cu(001) und C8-BTBT/Cu(111). Folglich müssen die anderen molekularen Objekte **R** und **S** molekulare Fragmente sein, die das Ergebnis einer adsorptionsinduzierten Zersetzung der C8-BTBT-Moleküle auf der hochreaktiven Co-Oberfläche sind. Es wurde somit eine Spaltung des Moleküls an den C-S Bindungen gefunden.

Ähnliche adsorptionsinduzierte Fragmentationen von Molekülen mit BTBT-Kern wurden bereits auf anderen Übergangsmetalloberflächen beobachtet.^[197–199] Zum Beispiel fand Malone eine Dekomposition des Thiophens auf einer Nickeloberfläche bedingt durch eine Entschwefelung über C-S Bindungsspaltung.^[195] Die Zersetzung von Thiophen führt zur Bildung eines Kohlenwasserstofffragments und eines atomaren Schwefelfragments auf der Oberfläche.^[200] In Analogie lässt sich eine adsorptionsinduzierte Zersetzung und Entschwefelung von C8-BTBT-Molekülen auf der Co-Oberfläche annehmen, die zur Existenz einzelner Schwefelatome (als **S** markiert) und Fragmente auf Kohlenstoffbasis (mit **R** bezeichnet) auf der Co-Oberfläche führt.

7.3 Zusammenfassung

Es wurden Messungen zu unterschiedlichen Fragestellungen mittels STM durchgeführt. In Bezug auf die räumliche Anordnung des 2,7-Dioctyl[1]benzothieno[3,2-b][1]benzothiophens (C8-BTBT) lag der Fokus auf der Beeinflussung der Struktur durch äußere Bedingungen. Die vorliegenden Strukturen in Abhängigkeit der Temperatur und der Bedeckung wurden untersucht. Die zu Grunde liegenden Wechselwirkungen, sowohl zwischen den Molekülen als auch zwischen den Molekülen und der Oberfläche, konnten zur Erklärung herangezogen werden. Eine genaue Analyse der verschiedenen Strukturen erlaubte eine Aussage über das Transformationsverhalten. Für eine Bedeckung von 0,4 ML konnten zwei Strukturen gefunden werden, die sich bei Veränderung der Temperatur ineinander umwandeln. Bei 106 K liegt die Netzwerkstruktur vor. Bei Erhöhung der Temperatur auf 160 K wandelt sich diese in eine zyklische Dimerstruktur um. Diese wird durch π - π -Wechselwirkungen stabilisiert. Für 0,7 ML ist die Netzwerkstruktur im Bereich von 106 K bis 180 K unabhängig von der Temperatur zu finden.

Die gefundenen Ergebnisse wurden zwecks besserer Übersicht in einem Phasendiagramm dargestellt. Für beide Bedeckungen kommt es bei Erhöhung der Temperatur über 180 K zu einer erhöhten Beweglichkeit der Moleküle auf der Oberfläche. Diese Bewegung verhindert die Aufnahme eines molekular aufgelösten STM-Bildes.

Die Übergänge zwischen den verschiedenen Anordnungen im Bereich zwischen 24 K und 180 K sind reversibel. Beim Tempern der Struktur bei 343 K für eine halbe Stunde kommt es zur irreversiblen Umwandlung in eine verzerrte Netzwerkstruktur. Diese ist auch nach anschließendem Kühlen auf 106 K zu finden. Dies indiziert einen irreversiblen Übergang zwischen den gefundenen Minimumstrukturen.

Durch die aufgezeigte Beeinflussung der Struktur lassen sich die elektronischen Eigenschaften der organischen Schicht steuern. So kann die Fähigkeit des Elektronentransports in der organischen Schicht durch einen Überlapp der aromatischen Ringsysteme manipuliert werden.

Neben der Cu(111)- und Cu(001)-Oberfläche war eine Co-Oberfläche von Interesse, da diese einen Spintransport ermöglicht. Bei den Untersuchungen auf einer Co-Oberfläche wurde eine C-S Bindungsspaltung des Moleküls beobachtet. Dazu wurde das Histogramm der Höhenverteilung mit vier Gauß-Kurven gefittet und die erhaltenen Werte mit denen an lokal gemessenen Stellen mit deutlich erkennbarer, intakter Struktur abgeglichen. Es konnten übereinstimmende Werte der Höhe für die BTBT-Kerne (**B**), Alkyl-Seitenketten (**A**), Kohlenstoff-Grundgerüste (**R**) und einzelne Schwefelatome (**S**) gefunden werden. Dies deutet eindeutig auf eine Zersetzung des Moleküls hin. Die Erkenntnisse sind von besonderem Interesse für potentielle Anwendungen.

Im weiteren Verlauf ist eine vertiefte Analyse des Umwandlungsverhaltens der Strukturen sinnvoll. Hierzu sollte die Struktur bei weiteren Temperaturen an zahlreichen Positionen untersucht und im Phasendiagramm ergänzt werden. Damit kann ein noch aussagekräftigeres Bild der Umwandlungen erhalten werden. Der Vergleich mit theoretischen Berechnungen würde hier eine unterstützende Aussage über die zu Grunde liegenden Wechselwirkungskräfte ermöglichen.

7.4 Untersuchung einer Au(111)-Oberfläche

Um nicht leitfähige Proben wie bspw. Polymere zu untersuchen, war geplant AFM-Messungen (Atomic Force Microscopy) durchzuführen. Da in der AG Aeschlimann keine einschlägige Erfahrung mit dieser Messmethode vorhanden war, sollte zuerst eine Referenzprobe untersucht werden. Geeignet hierfür schien eine SiO₂ Probe des Geräteherstellers mit Schachbrettmuster (Chessy Plate) bzw. eine saubere Goldoberfläche eines Au(111)-Kristalls.^[201,202]

Um die Durchführbarkeit von AFM-Messungen zu testen wurde eine Au(111)-Oberfläche untersucht (vgl. Tabelle 6). Die Fischgräten-Struktur ist deutlich zu erkennen, siehe Abbildung 46. Dies deutet auf eine saubere Oberfläche des kubisch-flächenzentrierten Kristalls wieder.

Tabelle 6: Messparameter zur Messung der Au(111)-Oberfläche

Scanbereich	200x200 nm
Modus	Contact mode
Richtung	abwärts
Setpoint	0,220 V
p-gain	3,479E-8 mV
l-gain	1,221E-6 mV/s
T-const	2,848E-2 s

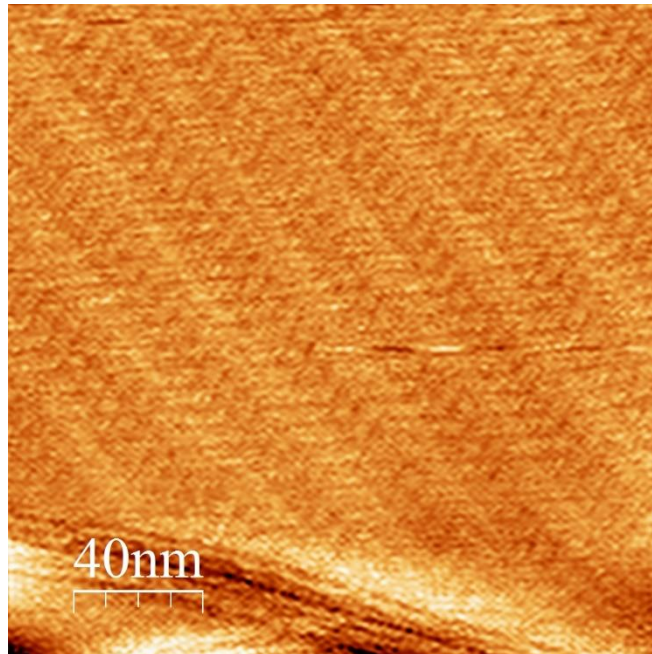


Abbildung 46: Contact-AFM-Aufnahme einer Au(111)-Oberfläche mit deutlich erkennbarer Fischgräten-Struktur.

8 Fazit und Ausblick

In Bezug auf die IR-spektroskopischen Untersuchungen steht nun ein leistungsfähiger Aufbau zu Verfügung, der die Kopplung von FT-IR Rapid-Scan und Stopped-Flow ermöglicht. Darüber hinaus kann die Temperatur im Bereich von 73 bis 343 K variiert werden. Damit wurden Messreihen der Reaktion zwischen einkernigen Platinkomplexen und Carbonsäurechloriden durchgeführt. Eine Verbesserung der angesprochenen apparativen Probleme wird in Zukunft zu einem noch höheren zeitlichen Auflösungsvermögen führen.

In Bezug auf die Untersuchung der Strukturen des Moleküls C8-BTBT auf Cu(111) konnte ein Phasendiagramm erstellt werden. Dieses soll in zukünftigen Messungen verfeinert werden. Auf Co wurde eine Bindungsspaltung gefunden, was für potentielle Anwendungen kontraproduktiv ist. Hier sollten andere Moleküle oder eine alternative Oberfläche untersucht werden.

In Bezug auf das AFM konnten wertvolle Erfahrungen im Umgang mit dem vorhandenen System gemacht werden. Erste Messungen mit dem System wurden erfolgreich durchgeführt. Eine Anwendung für weitere Proben ist auf dieser Grundlage möglich.

9 Anhang

9.1 Details zum AFM

In den folgenden Kapiteln soll detailliert auf die apparativen Details, die bis zur ersten erfolgreichen Messung entdeckt wurden, eingegangen werden. Die Beschreibungen beziehen sich speziell auf das vorhandene Gerät und können für andere Aufbauten abweichen.

9.1.1 Ausrichten des Cantilevers unter dem Langfokusmikroskop

Zur groben Annäherung des Cantilevers an die Probenoberfläche wird dieser mit Hilfe eines Langfokusmikroskops (Typ Marlin vom Hersteller Allied Vison) von außerhalb der UHV-Kammer beobachtet. Dabei muss eine Beleuchtung vom Flansch an der gegenüberliegenden Seite des Mikroskops erfolgen, da die Helligkeit in der Kammer sonst nicht ausreicht. Zudem erfolgt eine Beleuchtung durch das Hauptfenster der Kammer. Unterlagsscheiben an der Halterung sorgen für eine winklige Ausrichtung des Mikroskops. Dies ist an beiden unteren Befestigungspunkten notwendig, um die Mitte des Einstellbereichs des Mikroskops auf die Mitte der Probe zu fokussieren, vgl. Abbildung 47. Nach Anschluss des externen Mikroskops und korrekter Beleuchtung muss die Plattform in die Messposition abgesenkt werden. Danach kann mit der Positionierung des Cantilevers in der Mitte des Bildes begonnen werden. Dazu wird zuerst komplett in eine Richtung (oben / unten) bewegt und anschließend rechts/links je ca. 10 Schritte vom Rad entfernt gestartet. In der weiteren Folge wird serpentinenförmig wie im Handbuch^[157] beschrieben verfahren, bis der Cantilever zu sehen ist. Die Ausrichtung des Lasers schließt sich daran an. Dieser Vorgang ist hinreichend beschrieben und soll hier nicht näher erläutert werden.

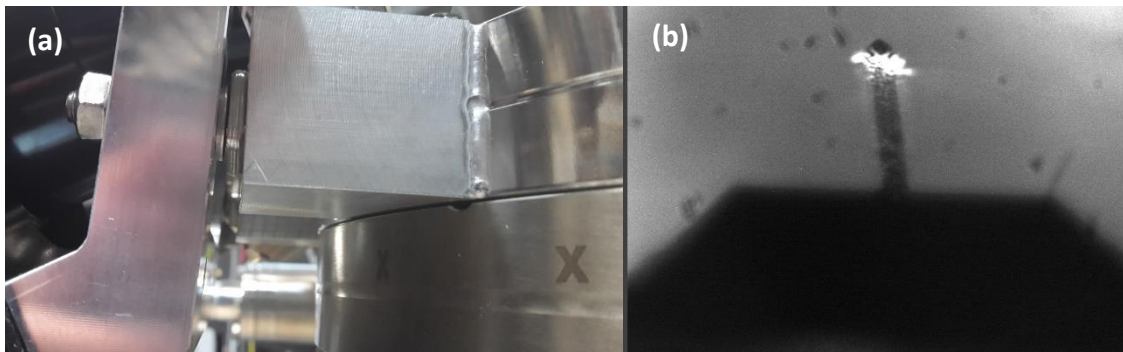


Abbildung 47 (a): Befestigung des Halterahmens des Langfokusmikroskops mit Unterlagscheiben unten zur korrekten Ausrichtung. (b): Aufnahme des Cantilevers unter dem Langfokusmikroskop. Der Laser wurde auf der Spitze des Cantilevers ausgerichtet. Kleine Unebenheiten auf der Probenoberfläche erscheinen als schwarze Punkte.

9.1.2 Einsetzen des Cantilevers in die Halterung

Nach Beendigung der Messung bzw. bei Wechsel des Messbetriebs zum STM muss der Cantilever in einen speziell dafür vorgesehenen Träger eingesetzt werden, vgl. Abbildung 48. Dabei kann es wegen der engen räumlichen Bauweise und der schlechten Beobachtungsmöglichkeit mit winklig verzerrtem Bild zum einem Kontakt der hochempfindlichen Spitze (roter Pfeil) mit der Trägerplatte (gelber Pfeil) kommen. Dabei wird die Spitze irreparabel beschädigt. Dies lässt sich mit dem Langfokusmikroskop überprüfen. Der Trick besteht darin, sich an der Aussparung für den Sockel des Cantileverhalters (grün markiert) zu orientieren und dabei die Spitze ständig zu beobachten.

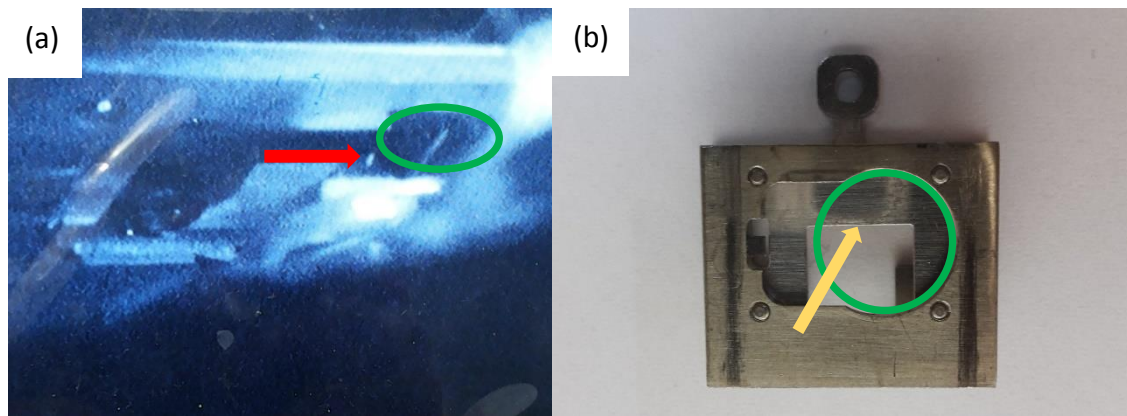


Abbildung 48: (a) Aufnahme des Cantilevers beim Einsetzen in den Halter, die rot markierte Spitze darf nicht mit der Trägerplatte (gelber Pfeil) in Kontakt kommen. (b) Der Sockel des Cantilevers muss in die grün markierte Aussparung der Trägerplatte eingesetzt und anschließend zum Verriegeln nach links geschoben werden.

Neue Cantilever sind kommerziell erhältlich^[203] und müssen individuell auf den Halteblock geklebt werden.^[204] Das hierzu notwendige Know-how^[152] wurde 2018 im Rahmen von Besuchen bei der AG Kühnle in Mainz (JGU) erworben. Folgendes Vorgehen wurde dabei erlernt.

Der 2-Komponenten-Kleber (Epoxy Technology H21D des Herstellers EPO-Tek^[205]) wird gemäß Anleitung gemischt.^[206] Die Lebensdauer des gemischten Klebers beträgt maximal 4 Tage. Beim Auftragen am Tag des Mischens hat er eine sehr glatte Oberfläche. Mit zunehmendem Alter sind unter 25-facher Vergrößerung „kleine Löcher“ erkennbar. Der zu verwendende Block auf dem Halter muss scharfe Ecken haben, siehe Abbildung 49a. Daher darf der Cantilever-Holder Block erfahrungsgemäß max. 6 Mal verwendet werden. Das Ablösen alter Cantilever erfolgt durch Kochen in Wasser für ca. 5 Minuten. Zum Befestigen des Cantilevers wird der Kleber auf dem Block aufgebracht und der Halter erst anschließend in die Stage eingeführt, sodass die Stage nicht verschmutzt wird. Der Kleber wird punktförmig in der Mitte des Halters und in vier kleinen Punkten an den Ecken aufgebracht. Den Cantilever-Chip mittig seitlich packen und aus der Verpackung lösen, dann ablegen und mit einer flachen Pinzette von beiden Seiten greifen. Den Cantilever seitlich in die Stage einführen und aus Richtung des Klappmechanismus in Richtung der Glasplatte einfädeln. Das Einführen erfolgt entlang des blau markierten Pfeils in Abbildung 49a, um einen Kontakt mit der empfindlichen Justierplatte zu vermeiden. Zur exakten Ausrichtung der Spitze auf dem Justierkreuz ist die Verwendung

eines Mikroskops notwendig. Dieses wird so positioniert, dass der Rand des Halters bei 25-facher Vergrößerung am Rand des Blickfelds liegt. Dies führt zu einheitlicher Positionierung bei wiederholten Durchführungen. Der weiße Block kann schief ausgerichtet sein, nicht hieran orientieren, vgl. Abbildung 49b. Die Ausrichtung der Cantilever-Spitze von verschiedenen Personen prüfen lassen, da das Resultat abhängig von der relativen Sehkraft der beiden Augen ist. Den Cantilever zuerst grob ausrichten, dann den Hebel einmal herunterdrücken, um den Kleber glatt zu drücken. Anschließend erfolgt die Feinausrichtung, welche schlussendlich mit dem Hebel gesichert wird. Zum Aushärten des Klebers wird ein Ofen 0,5h aufgewärmt, die Stage bleibt 1h bei 423 K darin. Den Ofen abkühlen lassen und bei Erreichen von 343 K leicht öffnen, bei 313 K Stage entnehmen.

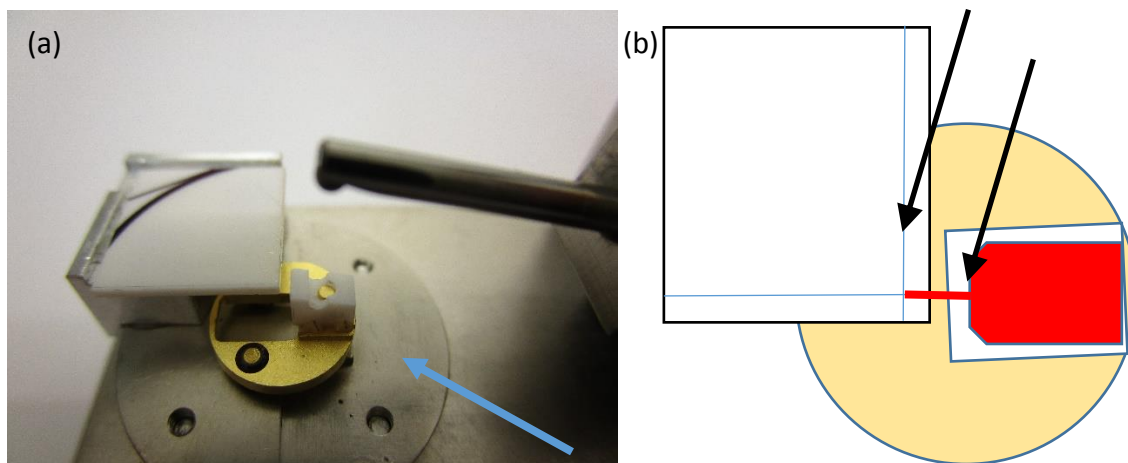


Abbildung 49: (a) Bild der Stage mit Cantilever-Holder vor dem Aufkleben des Cantilevers. Einfügen des Holders entlang des blau markierten Pfeils. (b) Schematische Darstellung des Cantilever-Holders und der Justierplatte der Stage. Es ist auf Parallelität der Vorderkante des Cantilevers und der Platte zu achten (schwarze Pfeile). Der Keramikblock des Halters muss dabei nicht zwingend parallel zur Kante der Platte sein.

9.1.3 Tausch der Lichtleitfaser

Bei ersten Tests fiel auf, dass keine ausreichende Intensität auf dem ortsauflösenden Detektor erreicht werden konnte. Nachdem die Einkopplung ins UHV geprüft wurde, fiel der Verdacht auf eine zu geringe Lichtleistung der externen Lichtquelle. Eine Überprüfung ergab eine ausreichend hohe Leistung (laut Herstellervorgaben ca. 5mW).

Die Ausrichtung des Steckers in der Muffe wurde korrigiert. Die Signalintensität auf dem Detektor konnte dadurch nur minimal gesteigert werden.

Bei einem weiteren Versuch wurde der Stecker der Faser, welche ins UHV führt, abgerissen. Dies machte den Tausch der kompletten Faser notwendig. Im Inneren des Bogens an der Unterseite der STM-Kammer findet sich die UHV-Durchführung der Lichtleitfaser, vgl. Abbildung 50a-b. Dieser sollte wegen der hohen Empfindlichkeit der Faser nicht geöffnet werden. Darin befindet sich ein Stecker samt Muffe zur Befestigung am Gehäuse, siehe Abbildung 50c. Von dort wird die Lichteinheit mit dem Laser gekoppelt. Die externe Lasereinheit ist dazu mit einem federnden Stecker versehen. Bei der Montage wird ein Karton untergestellt, der ein Herunterfallen der Einheit und ein damit verbundenes Abreißen der Faser verhindert (Abbildung 50d).

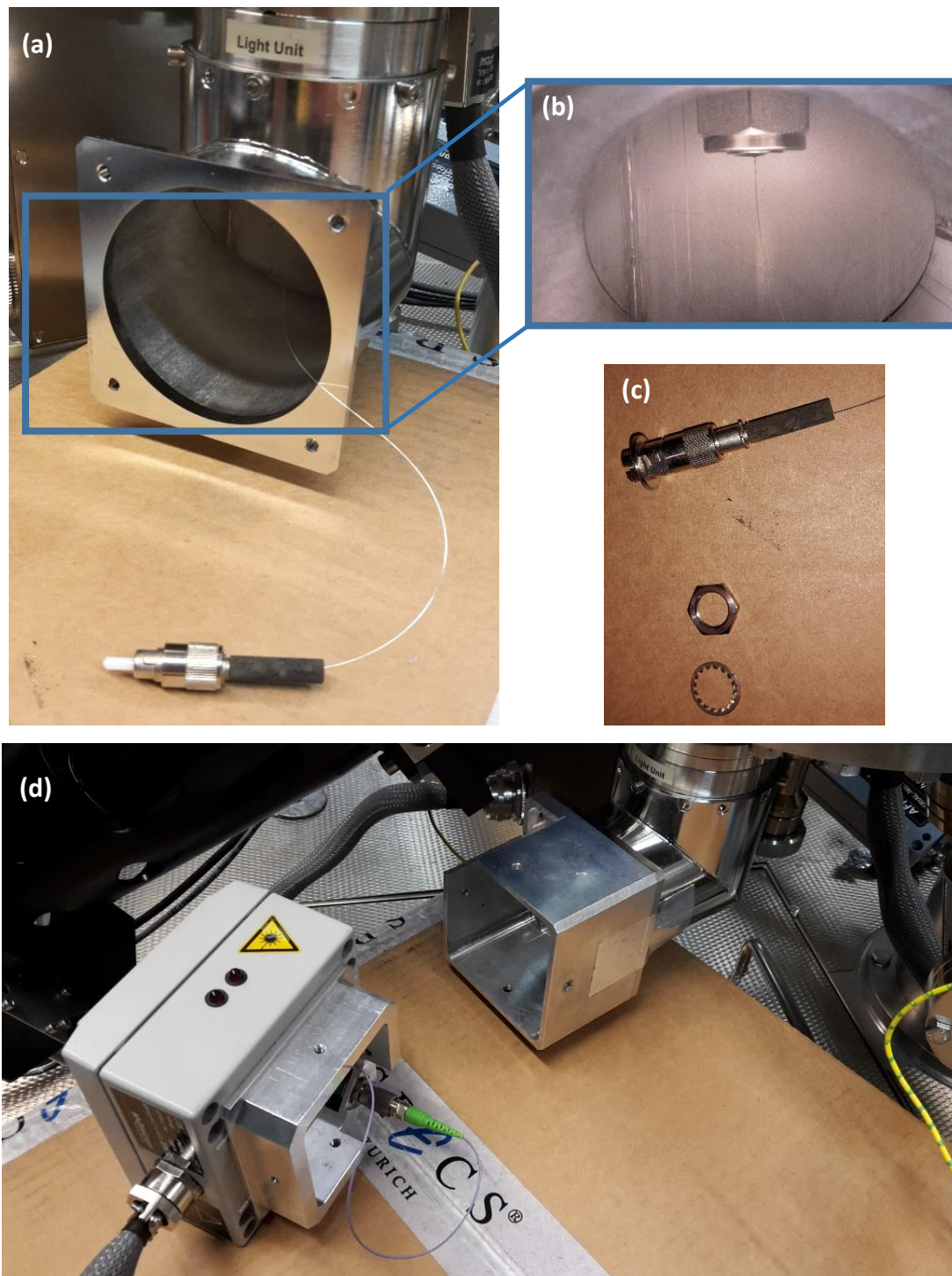


Abbildung 50: (a) Ansicht des geöffneten Bogens an der Unterseite der STM-Kammer. (b) Blick in den Bogen mit verklebter UHV-Durchführung der Faser. (c) Stecker samt Muffe zur Befestigung am Gehäuse. Von dort wird die Lichteinheit mit dem Laser gekoppelt. (d) Lasereinheit mit externem Stecker. Bei der Montage wird ein Karton untergestellt, der ein Herunterfallen der Einheit verhindert.

In einer ca. 1-wöchigen Reparatur war der beauftragte Techniker in der Lage, die ca. 1,5m lange Faser im Inneren der UHV-Kammer zu tauschen und neu zu befestigen, siehe Abbildung 51. Zudem wurde die Verbindung der elektrischen Anschlüsse sichergestellt und die Funktionstüchtigkeit geprüft. Die Spiegel im Strahlengang wurden korrekt eingestellt. Insbesondere wurde auf die Ausrichtung des PSD-Spiegels (vgl. Abbildung 11) geachtet.

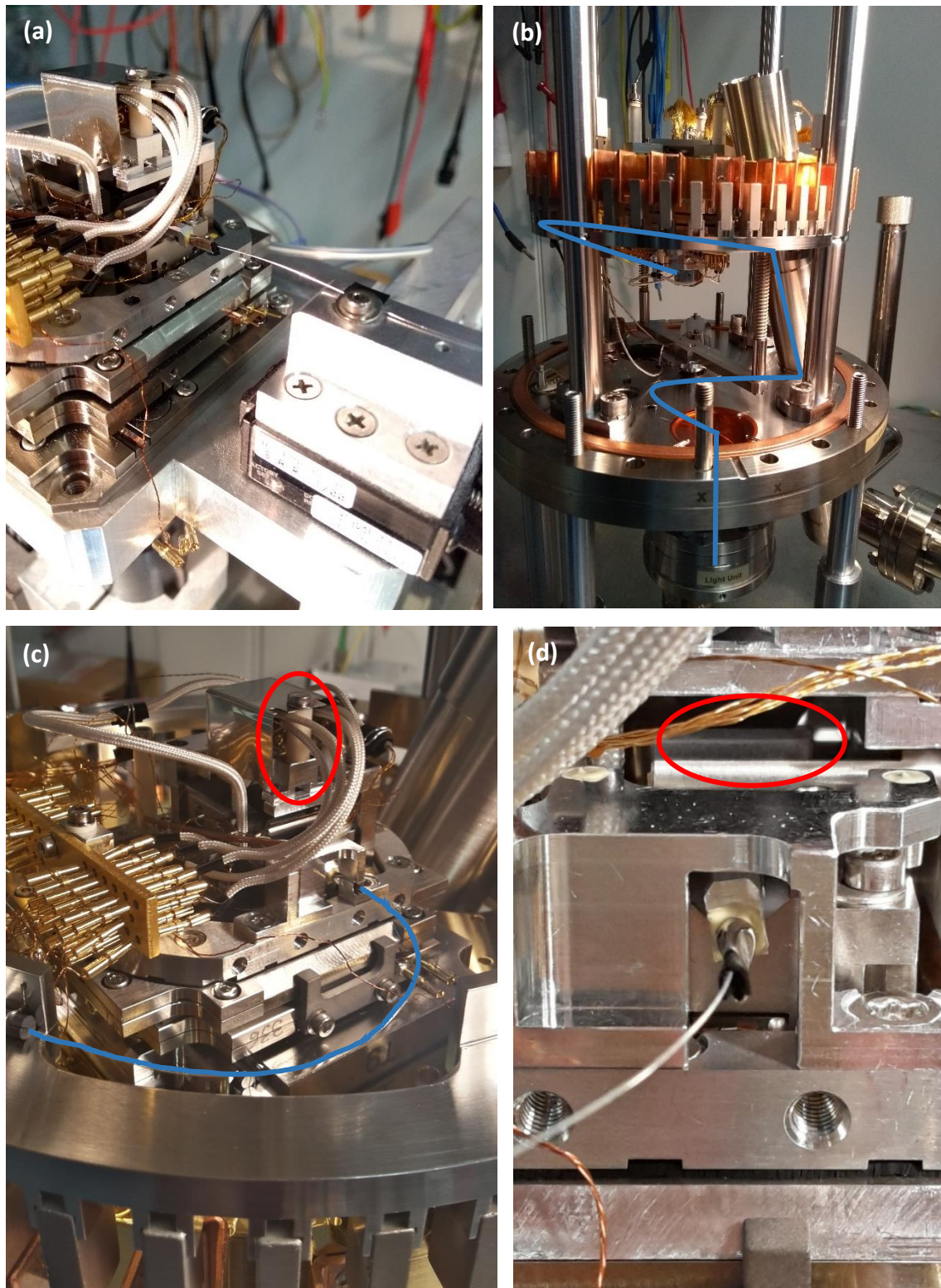
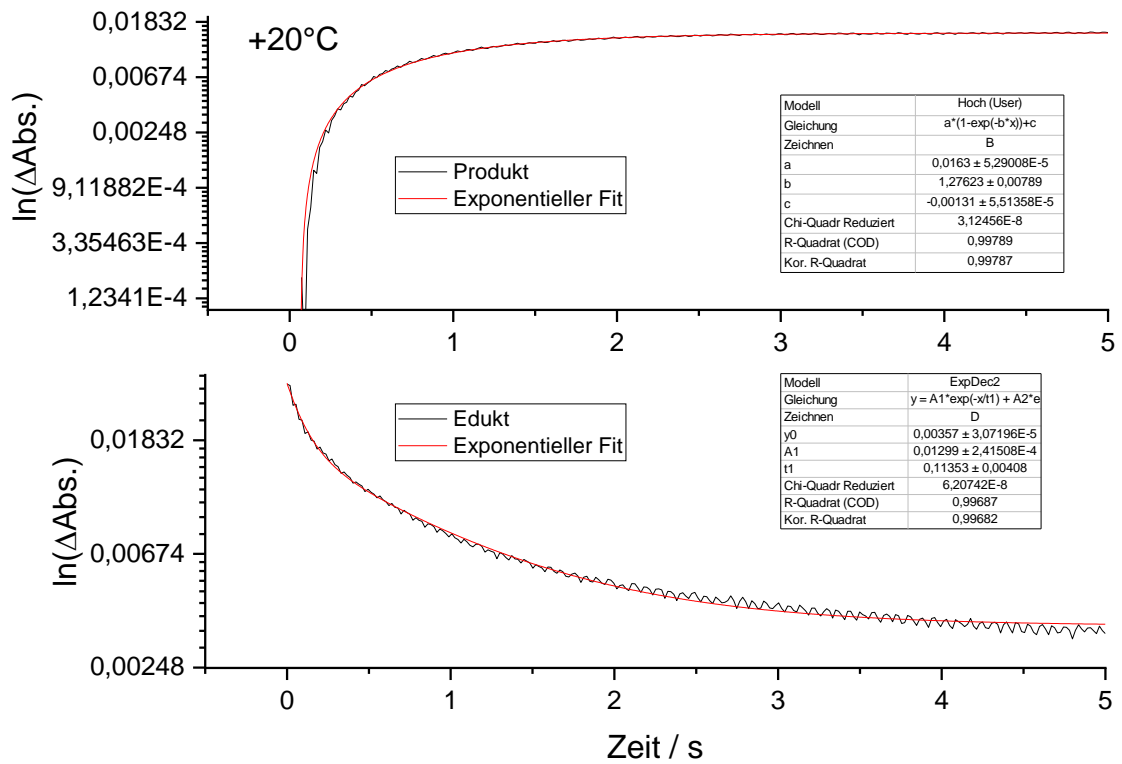


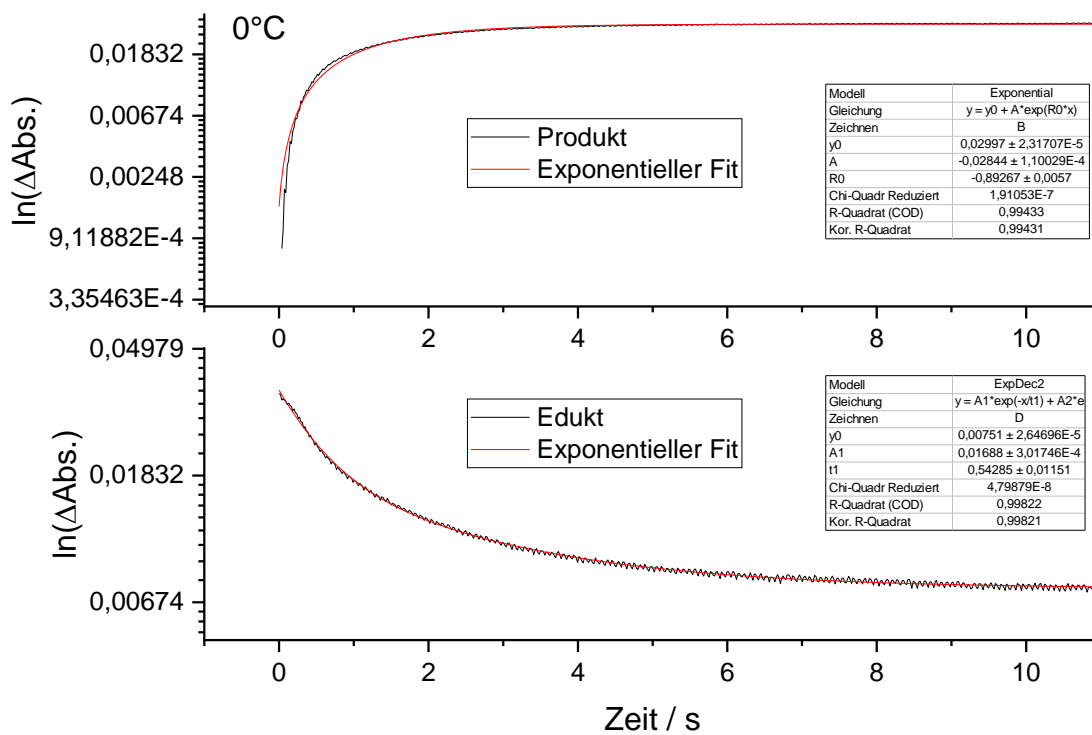
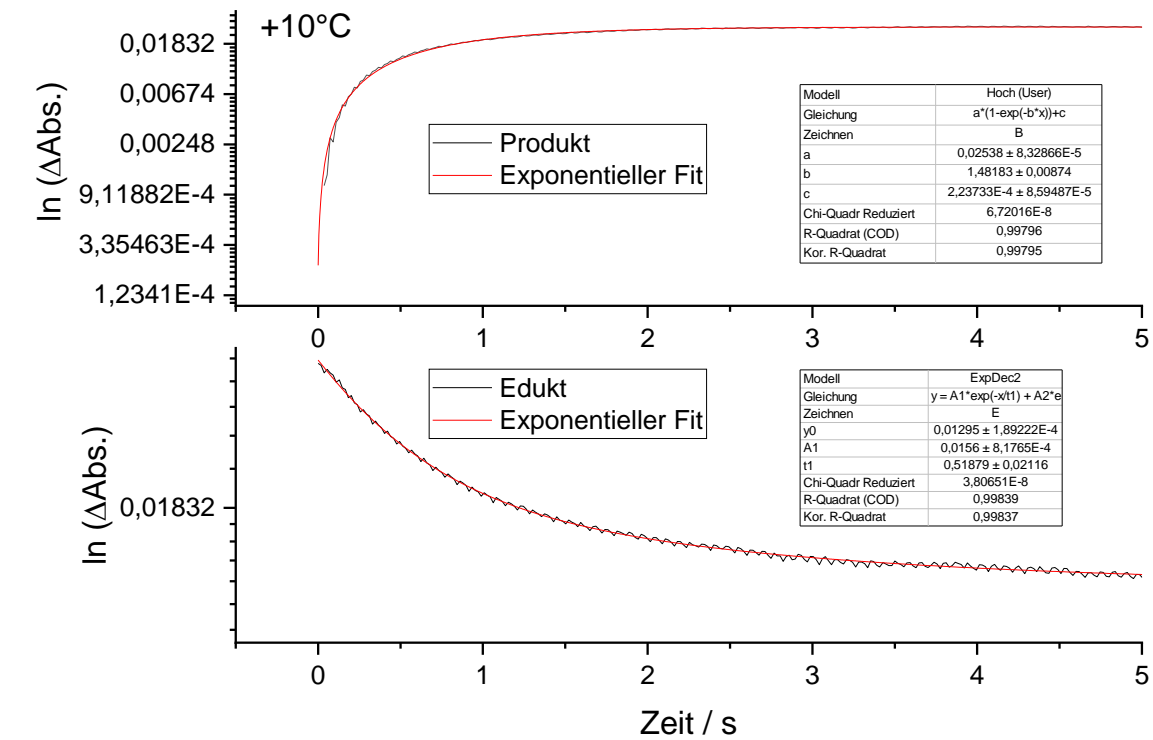
Abbildung 51 (a) Ausrichtung der Faser mit Hilfe einer Halterung. (b) Ansicht des Innenaufbaus der STM-Kammer mit schematisch angedeutetem Verlauf der Faser (blau). (c) Ansicht der Stage mit unabhängig voneinander beweglichen Tischen und dem Piezo (rot) zur Annäherung der Messspitze. (d) Kopplung der Faser an die Stage samt innenliegenden Spiegeln (rot) zur Ausrichtung des Lasers

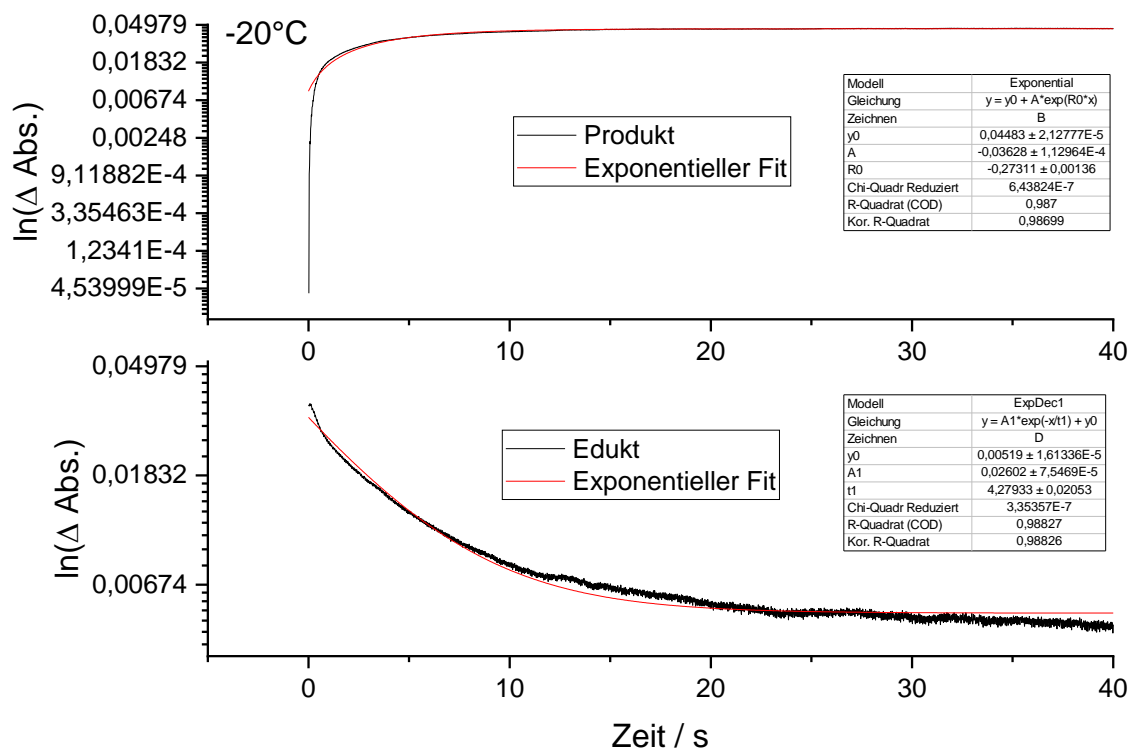
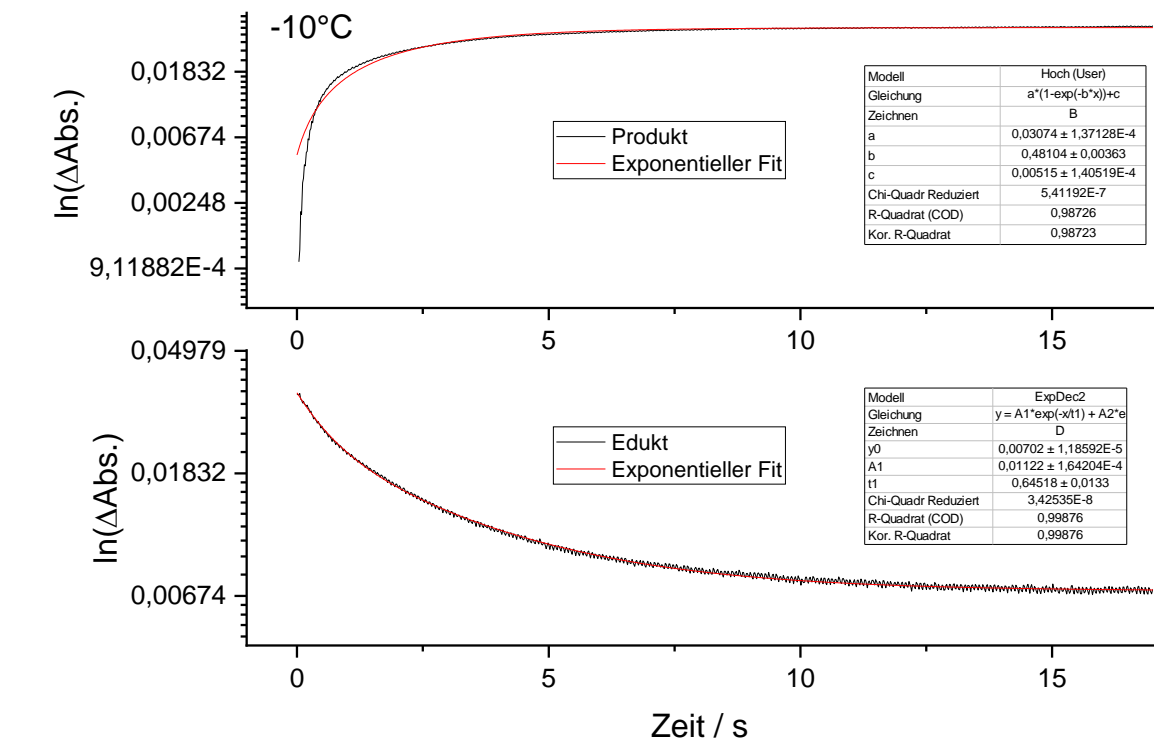
9.2 Details zur Kinetik

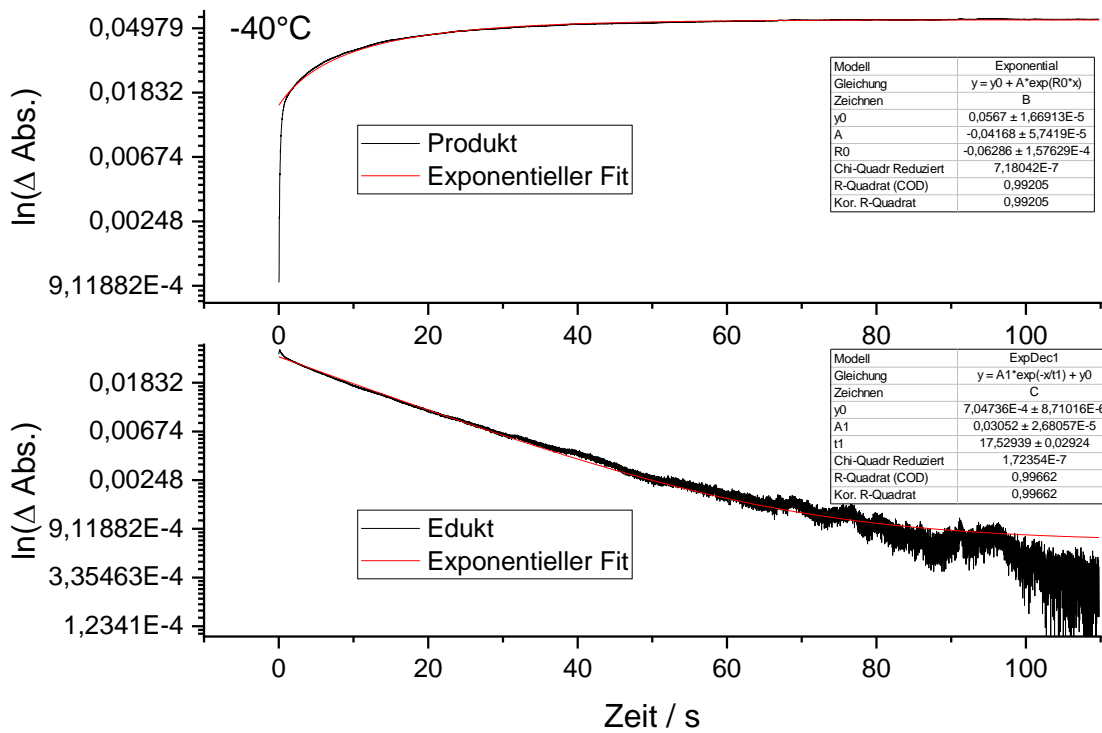
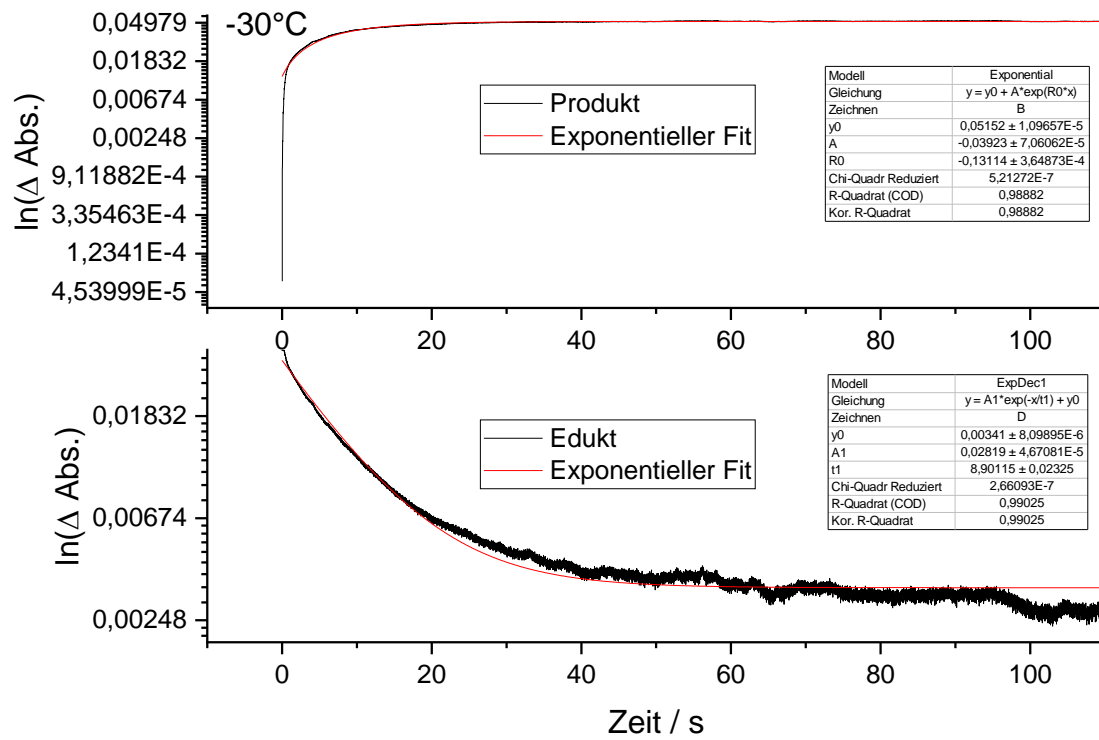
9.2.1 Darstellung der Fits

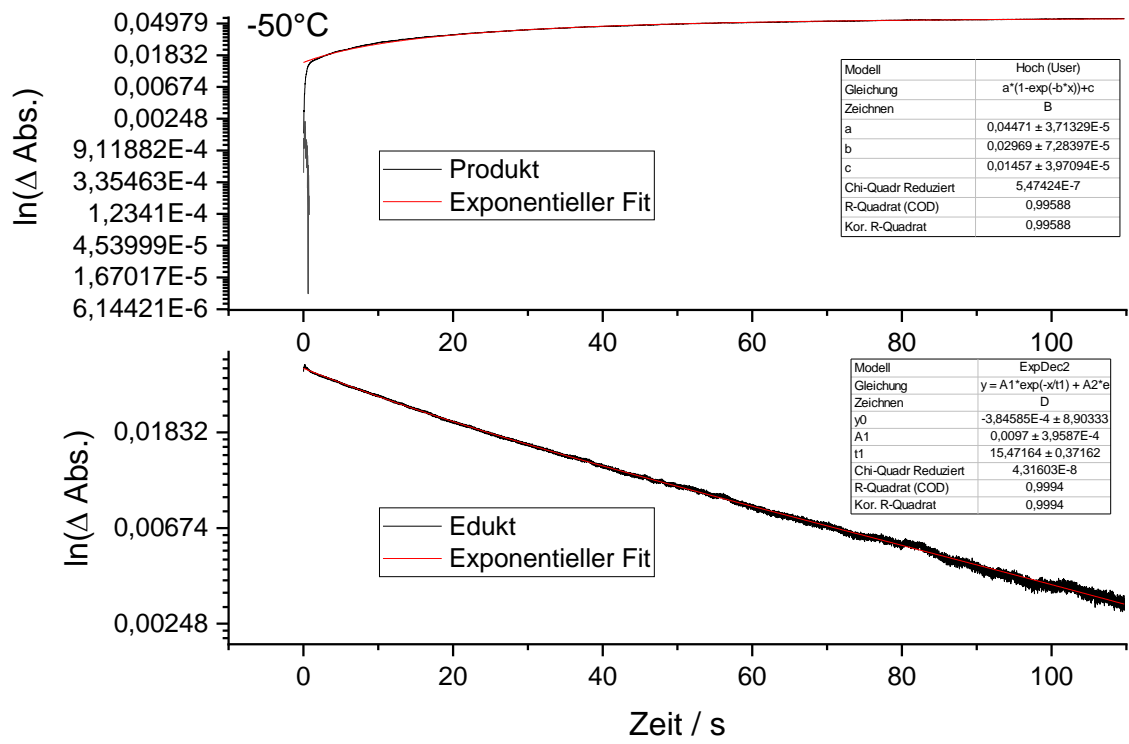
Im Folgenden sind die experimentellen Daten samt Fits erster Ordnung gezeigt.



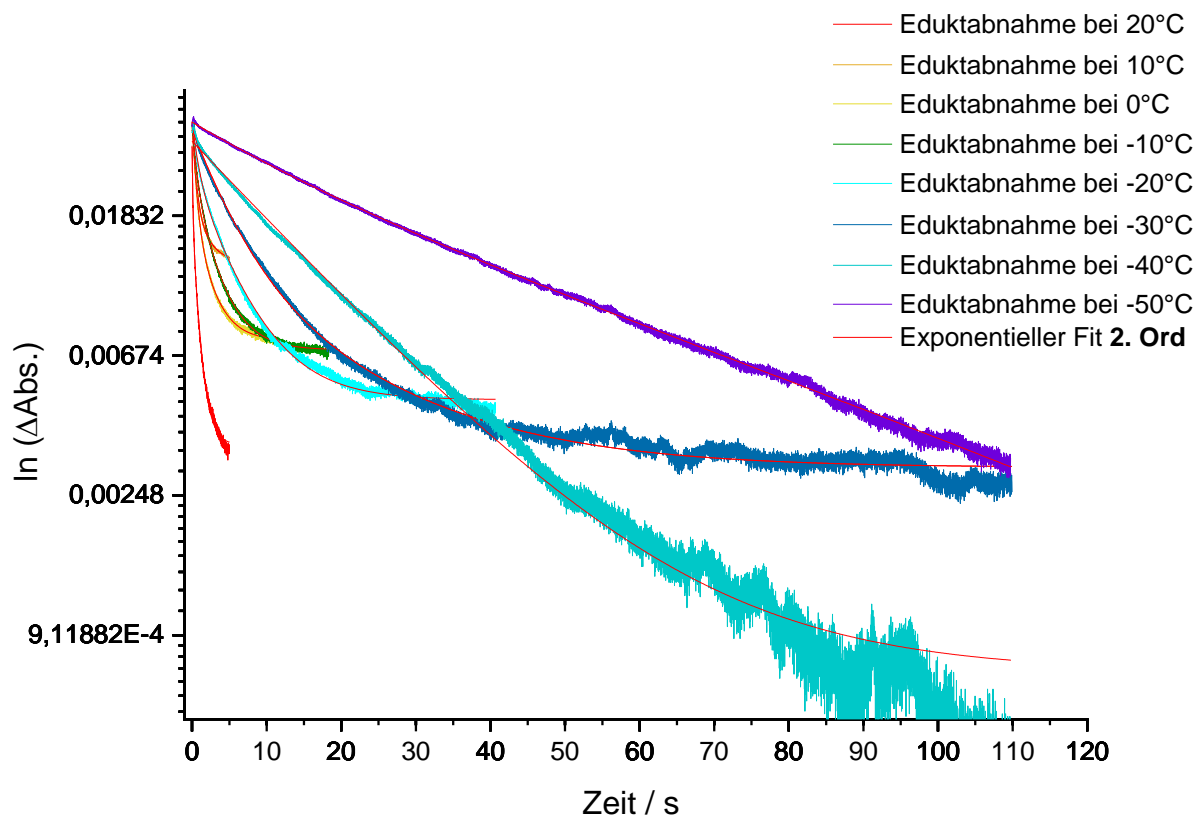
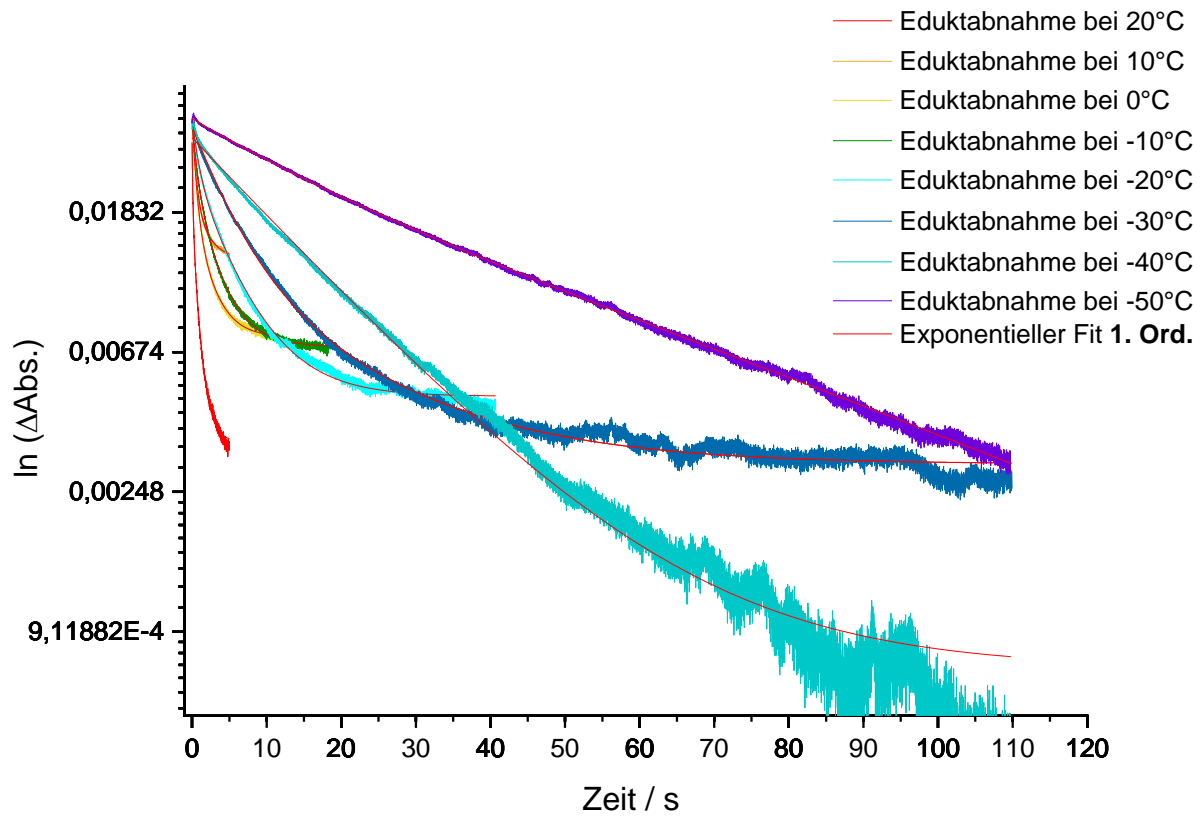








Zur besseren Übersicht wurden alle Fits erster Ordnung in einem Diagramm dargestellt.
Analog wurde mit den Fits zweiter Ordnung verfahren.



9.2.2 Übergangszustände

Im Folgenden sind die berechneten Übergangszustände der Reaktion aus Komplex 1 und AcCl gezeigt (aus Masterarbeit D. Gond).

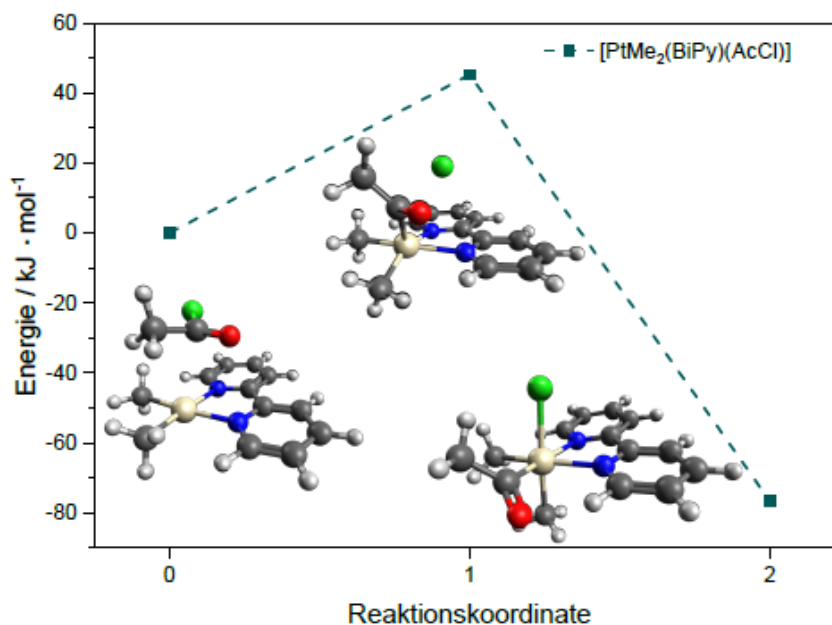


Abbildung 55: Relative energetische Lage zwischen $[\text{Pt}(\text{bipy})]$ -Acetylchlorid-Addukt, *cis*-Übergangszustand und *cis*-Produkt. Die Reaktionskoordinate ist in der Darstellung für das Edukt auf 0, den Übergangszustand auf 1 und das Produkt auf 2 festgelegt.

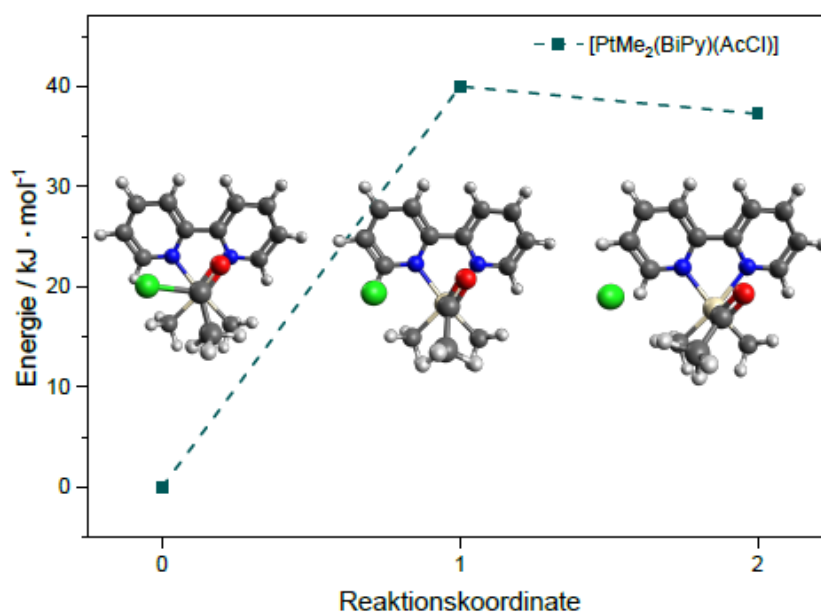


Abbildung 56: Relative energetische Lage zwischen $[\text{Pt}(\text{bipy})]$ -Acetylchlorid-Addukt, *trans*-Übergangszustand und *trans*-Produkt. Die Reaktionskoordinate ist in der Darstellung für das Edukt auf 0, den Übergangszustand auf 1 und das Produkt auf 2 festgelegt.

9.3 Danksagung

Bevor ich den zurückliegenden Zeitabschnitt verlasse und einen neuen beginne ist es an der Zeit einigen Menschen zu danken.

Zuerst möchte ich Prof. Dr. Markus Gerhards für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Übernahme der Betreuung danken. Sein plötzlicher Tod am 28.12.2020 traf mich sehr.

Prof. Dr. Martin Aeschlimann möchte ich ebenfalls für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die damit verbundenen Möglichkeiten Messungen in seiner AG durchzuführen, sowie die Übernahme des Zweitgutachtens danken.

Jun. Prof. Dr. Benjamin Stadtmüller möchte ich für die stetige Diskussionsbereitschaft der Ergebnisse danken.

Prof. Dr. Werner Thiel sei für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission gedankt.

Prof. Dr. Dr. Gereon Niedner-Schatteburg möchte ich für die Übernahme des Erstgutachtens und sein Engagement in der Weiterführung der Angelegenheiten von Prof. Dr. Markus Gerhards danken.

Bei meinen Kollegen aus dem Fachbereich Chemie Patrick, Strobi, Domi und Pit möchte ich mich für die nette Unterstützung bei allen kleinen Fragen des Alltags bedanken.

Darüber hinaus danke ich Dr. Fabian Dietrich für das Beantworten von Fragen bei quantenmechanischen Rechnungen.

Dr. Kisten Schwing danke ich für die stets angenehme Atmosphäre im Büro.

Meinen Teammitgliedern Lu und Sina möchte ich für die Diskussion der Ergebnisse und das kollegiale Miteinander bei den zahlreichen Reparaturen danken.

Den Kollegen aus dem FB Physik Tobias, Ben, Michael und Johannes danke ich für Ratschläge bei verschiedenen Aufgaben.

Simon Aeschlimann und der Technikerin der AG Kühnle möchte ich für das Anlernen des Klebens von AFM-Cantilevern danken.

Den gesamten AK's Aeschlimann und Gerhards möchte ich für das angenehme Miteinander und die tolle Zeit danken, besonders gerne erinnere ich mich dabei an das jährliche Winterseminar.

Den Sekretärinnen der Physikalischen Chemie und Anni gilt ein Dank für die Übernahme manch administrativer Arbeit.

Dr. Marco Leist und Yanik Becker sei für die Bereitstellung der Komplexe und die nette Diskussion gedankt.

Den Technikern von Bruker, Tgk und Applied Photophysics danke ich für die ausführliche Beratung bezüglich der entsprechenden Systeme.

Dr. Martin Rohmer danke ich für die konstruktiven Gespräche rund um das AFM.

Prof. Dr. Siegfried Schindler danke ich für die Überlassung des Stopped-Flow Aufbaus zur Durchführung erster Experimente.

Zuletzt möchte ich meiner Familie und meiner Freundin Ann-Cathrin danken, die mich in den letzten Jahren kontinuierlich unterstützt haben. Ohne sie wäre ich heute nicht in dieser Position.

9.4 Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich, Dipl. Chem. Sebastian Becker, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst habe und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Diese Dissertation wurde an keiner anderen Hochschule als der TU Kaiserslautern eingereicht.

Literaturzitate, Quellen und geistiges Eigentum von Wissenschaftlerinnen und Wissenschaftlern sind als solche gekennzeichnet. Teile dieser Dissertation wurden bereits in Fachzeitschriften und auf Tagungen veröffentlicht.

Kaiserslautern, . .2021

Dipl.-Chem. Sebastian Becker

9.5 Abbildungsverzeichnis

ABBILDUNG 1: DARSTELLUNG DER PRINZIPIELLEN ANORDNUNG INNERHALB EINES STM ^[56]	8
ABBILDUNG 2: AUFTRAGUNG DER INTEGRATIONSDICHTEN GEGEN DAS JAHR, IN DEM DIE ENTSPRECHENDEN MIKROCHIPS VORGESTELLT WURDEN. ^[84]	9
ABBILDUNG 3: AUFBAU DER VORLIEGENDEN ARBEIT	13
ABBILDUNG 4: SCHEMATISCHE ZEICHNUNG DES BRUKER ROCK-SOLID INTERFEROMETER, WELCHES IM INVENIO R VERBAUT IST ^[131]	18
ABBILDUNG 5: SCHEMA DES INNEREN AUFBAUS DES VERWENDETEN FT-IR-SPEKTROMETERS (BRUKER INVENIO R). AUSGEHEND VON EINER IR-QUELLE VERLÄUFT DER STRAHLENGANG (IN ROT GEKENNZEICHNET) DURCH DAS ROCK-SOLID INTERFEROMETER, WIRD ÜBER SPIEGEL IN DIE PROBENKAMMER GELEITET UND VON DORT AUS ZUM DETEKTOR. ^[133]	20
ABBILDUNG 6: DIE FOURIER-TRANSFORMATION FÜR DREI BEISPIELE; LINKS: SPEKTRUM, RECHTS: DAZUGEHÖRIGES INTERFEROGRAMM ^[104]	21
ABBILDUNG 7: (A) VERSUCHSAUFBAU BESTEHEND AUS KRYOSTAT, DOPPELWANDGLAS, VORLAGENGEFÄß, PERISTALTISCHER PUMPE UND SPEKTROMETER. (B) NAHAUFNAHME DES VORLAGENGEFÄßES UNTER STICKSTOFFATMOSPHERE, EIN MAGNETRÜHRER STELLT DIE HOMOGENE DURCHMISCHUNG SICHER.	24
ABBILDUNG 8: SCHEMA EINER STOPPED-FLOW-EINHEIT BESTEHEND AUS ZWEI TEMPERIERBAREN SPRITZEN, VERBINDUNGSLEITUNGEN ZUR MISCHZELLE MIT ANGESCHLOSSENER KÜVETTE UND ZURÜCK ZUR STOPP-SPRITZE. ÜBERSETZT AUS ^[148]	26
ABBILDUNG 9: SCHEMATISCHER AUFBAU EINES STM BESTEHEND AUS EINER MESSSPITZE, DIE AUF EINER IN X,Y-RICHTUNG VERSCHIEBBAREN EINHEIT BEFESTIGT IST, DER PROBEN-OBERFLÄCHE UND EINEM MESSGERÄT ZUR KONTROLLE DES TUNNELSTROMS SAMT FEEDBACK-SCHLEIFE. ^[103]	27
ABBILDUNG 10: ÜBERGANG EINES ELEKTRONS DURCH EINE EINDIMENSIONALEN BARRIERE ^[153]	28
ABBILDUNG 11: SCHEMATISCHER AUFBAU DES AFM, BESTEHEND AUS LASEREINHEIT, SPIEGELN ZUR AUSRICHTUNG DES LASERSPOTS AUF DER CANTILEVERSPITZE, IN X,Y-RICHTUNG VERSCHIEBBAREN CANTILEVER UND ORTSAUFLÖSENDEM DETEKTOR ^[157]	31
ABBILDUNG 12: REAKTIONSGLEICHUNG DER SOLVOLYSE VON MALACHITGRÜN	33
ABBILDUNG 13: ZEITLICHE VERÄNDERUNG DES UV/VIS-SPEKTRUMS WÄHREND DER REAKTION BEI PH=11,08. AUS GRÜNDEN DER ÜBERSICHTLICHKEIT WURDEN SPEKTREN AUSGEBLENDET	34
ABBILDUNG 14: LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DER EXTINKTION BEI PH=11,08 GEGEN DIE REAKTIONSZEIT SAMT LINEAREM FIT. DER SPRUNG ZWISCHEN DEM ACHTEN UND NEUNTEN DATENPUNKT IST AUF EINE KONTROLLE DER KÜVETTE ZURÜCKZUFÜHREN.	36
ABBILDUNG 15: LOGARITHMISCHE AUFTRAGUNG DES EXTINKTIONSWERTS BEI PH=12,25 GEGEN DIE REAKTIONSZEIT SAMT LINEAREM FIT. ZUR EINFACHEREN ÜBERPRÜFUNG DES LINEAREN VERHALTENS DER ERSTEN DATENPUNKTE IST DER BEREICH VERGRÖßERT DARGESTELLT	37
ABBILDUNG 16: PINBELEGUNG DES STECKERS AN DER STOPPED-FLOW-EINHEIT	38

ABBILDUNG 17: EINSTELLUNG IN DER SOFTWARE OPUS ZUR MESSUNG EINER SCHLEIFE, DIE AUS 100 HINTEREINANDER GEMESSENEN SPEKTREN BESTEHT, BEGINNEND NACH EINGANG DES TRIGGERSIGNALS AM PIN D10 (SPEKTROMETERINTERN MIT „5“ BEZEICHNET).....	38
ABBILDUNG 18: INNERER AUFBAU DER NEU ANGESCHAFFTEN STOPPED-FLOW EINHEIT (A) VOR UND (B) NACH DEM UMBAU. DIE SCHLÄUCHE SAMT ANSCHLÜSSEN WURDEN GEGEN NEUE ERSETZT.	40
ABBILDUNG 19: REAKTIONSSCHEMA DER REFERENZREAKTION.....	41
ABBILDUNG 20: NEUPOSITIONIERUNG DES TRIGGERS. DIE WEIßE DRUCKPLATTE DRÜCKT BEIDE SPRITZEN GLEICHZEITIG. DIE METALLPLATTE DIENT ALS ANSCHLAG. SEITLICH DARAN IST DER TRIGGERKNOPF (BLAUER PFEIL) BEFESTIGT, DER DEN BEGINN DER MESSUNG INITIIERT.	42
ABBILDUNG 21: AUFNAHME DES INNEREN AUFBAUS DER TEMPERIERBAREN DÜNNSCHICHTKÜVETTE. DER OBERE TEIL DIENST ALS DECKEL DES VAKUUMMANTELS. DIE ZULEITUNGEN MÜNDEN IN EIN T-STÜCK, VON WO AUS DIE REAKTIONSMISCHUNG DURCH DIE KÜVETTE GELEITET WIRD. DIE TEMPERIERUNG ERFOLGT KONDUKTIV ÜBER DIE FÜLLUNG DES KÜHLFINGERS MIT VORGEKÜHLTEN MEDIUM VON OBEN. EIN THERMOELEMENT SAMT HEIZWIDERSTAND ERLAUBT DIE TEMPERATURKONTROLLE DIREKT AN DER KÜVETTE.	44
ABBILDUNG 22: SCHEMA DES NEUEN AUFBAUS, BESTEHEND AUS RAPID-SCAN-SPEKTROMETER, STOPPED-FLOW-EINHEIT UND TEMPERIERBARER SPECAC DÜNNSCHICHTKÜVETTE ^[179]	45
ABBILDUNG 23: REAKTIONSSCHEMA DER OXIDATIVEN ADDITION VON CARBONSÄURECHLORIDEN AN LEIST-KOMPLEXE 1-3 . 46	
ABBILDUNG 24: VERGLEICH DER SPEKTREN DES ACETYLCHLORIDS, DES EDUKTKOMPLEX 1 UND DES PRODUKTKOMPLEXES. ES BILDET SICH EINE KLAR SEPARIERTE BANDE BEI 1654 cm^{-1} . DIE CARBONYLBANDE DES ACETYLCHLORIDS VERSCHWINDET VOLLSTÄNDIG. NACH CA. 3 SEKUNDEN TRETEN KEINE SPEKTROSKOPISCH NACHWEISBAREN ÄNDERUNGEN MEHR AUF. 47	
ABBILDUNG 25: VERGLEICH DER SPEKTREN DES BENZOYLCHLORIDS, DES EDUKTKOMPLEX 1 UND DES PRODUKTKOMPLEXES. ES BILDET SICH EINE SCHULTER BEI 1659 cm^{-1} . DIE CARBONYLBANDE DES BENZOYLCHLORIDS VERSCHWINDET TROTZ STÖCHIOMETRISCHEM ANSATZ NICHT VOLLSTÄNDIG. NACH CA. 5 SEKUNDEN TRETEN KEINE SPEKTROSKOPISCH NACHWEISBAREN ÄNDERUNGEN MEHR AUF.	48
ABBILDUNG 26: VERGLEICH DER SPEKTREN DES TRICHLORACETYLCHLORIDS, DES EDUKTKOMPLEX 1 UND DES PRODUKTKOMPLEXES. ES BILDET SICH EINE SCHWACHE BANDE BEI 1643 cm^{-1} . DIE CARBONYLBANDE DES TRICHLORACETYLCHLORIDS VERSCHWINDET VOLLSTÄNDIG. NACH CA. 4 SEKUNDEN TRETEN KEINE SPEKTROSKOPISCH NACHWEISBAREN ÄNDERUNGEN MEHR AUF.	49
ABBILDUNG 27: STRUKTUREN DER KOMPLEXE, DIE ZUR BESTIMMUNG EINES SKALIERUNGSFAKTORS HERANGEZOGEN WURDEN.	50
ABBILDUNG 28: MÖGLICHE STRUKTUR EINES TRANS-PRODUKTKOMPLEXES AUS 1 UND ACCL MIT AXIALER ANORDNUNG DER CO-GRUPPE.....	52
ABBILDUNG 29: MÖGLICHE STRUKTUR EINES CIS-PRODUKTKOMPLEXES AUS 1 UND ACCL MIT ÄQUATORIALER ANORDNUNG DER CO-GRUPPE.....	52
ABBILDUNG 30: VERGLEICH DES EXPERIMENTELLEN SPEKTRUMS DES REAKTIONSPRODUKTS AUS KOMPLEX 1 UND ACCL (OBEN; SCHWARZ) UND JE EINEM BERECHNETEN SCHWINGUNGSSPEKTRUM DER GEZEIGTEN CIS- UND TRANS-STRUKTUR, GEFALTET MIT $\text{FWHM}=10\text{ cm}^{-1}$, SKALIERT MIT 0,9601 (UNTEN; BLAU).	53
ABBILDUNG 31: ZEITAUFGELÖSTE DIFFERENZSPEKTREN DER REAKTION ZWISCHEN KOMPLEX 1 UND ACCL BEI 20 °C . ALS BEZUGSSPEKTRUM DIENTE DAS ERSTE AUS DER RAPID-SCAN ERHALTENE SPEKTRUM ZUR ZEIT $t = 0\text{ s}$	55

ABBILDUNG 32: REAKTIONSKINETIKEN DER EDUKTABNAHME UND PRODUKTZUNAHME WÄHREND DER REAKTION ZWISCHEN KOMPLEX 1 UND AcCl BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN. ^[179]	56
ABBILDUNG 33: REAKTIONSKINETIKEN DER EDUKTABNAHME WÄHREND DER REAKTION ZWISCHEN KOMPLEX 1 UND AcCl BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN EINER SEMILOGARITHMISCHEN AUFTRAGUNG.....	57
ABBILDUNG 34: REAKTIONSKINETIKEN DER PRODUKTZUNAHME WÄHREND DER REAKTION ZWISCHEN KOMPLEX 1 UND AcCl BEI VERSCHIEDENEN TEMPERATUREN IN EINER SEMILOGARITHMISCHEN AUFTRAGUNG.	57
ABBILDUNG 35: EIN DER REAKTION VORGELAGERTES, SICH SCHNELL EINSTELLENDEN GLEICHGEWICHT FÜHRT ZUR BEOBACHTUNG EINER GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN ERSTER ORDNUNG.....	58
ABBILDUNG 36: ARRHENIUS PLOT DER REAKTION AUS KOMPLEX 1 UND AcCl ^[179]	60
ABBILDUNG 37: (A) BALL-AND-STICK MODEL DES C8-BTBT MOLEKÜLS (B) SCHEMATISCHE PROBENVORBEREITUNG DES C8-BTBT AUF EINER $\text{Cu}(111)$ OBERFLÄCHE.....	65
ABBILDUNG 38: (A) – (C) STM BILD VON 0,4 ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(111)$ GEMESSEN BEI 70 K. (B) UND ZOOM-IN DER MARKIERTEN REGIONEN AUF DIE JEWEILS LINKEN SEITE. (D) – (E) STM BILDER VON 0.4 ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(111)$ GEMESSEN BEI 106 K (F) KORRESPONDIERENDES STRUKTURMODEL EINER EINHEITZELLE DER NETZWERKSTRUKTUR. 67	67
ABBILDUNG 39: (A) – (C) STM MESSREIHE VON 0,4 ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(111)$ GEMESSEN BEI 160 K. MARKIERTE BEREICHE SIND RECHTS DAVON VERGRÖßERT DARGESTELLT. (D) STRUKTURMODEL EINER EINHEITZELLE DER DIMER-STRUKTUR MIT π - π -WECHSELWIRKUNGEN.....	68
ABBILDUNG 40: (A) - (C) STM BILDERSERIE VON 0.7 ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(111)$ GEMESSEN BEI 106 K. QUADRATE IN DEN BILDERN WERDEN JEWEILS RECHTS DANEBEN HINEINGEZOOMT. (D) STRUKTURMODEL EINER EINHEITZELLE DER NETZWERKSTRUKTUR. (E) ZEIGT DAS HÖHENPROFIL IN NM ENTLANG DER LINIE IN (A).	69
ABBILDUNG 41: STM BILD VON 0.7 ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(111)$ GEMESSEN BEI 160 K. ES WURDE EINE NETZWERKSTRUKTUR GEFUNDEN.....	70
ABBILDUNG 42: (A-B) NETZWERKSTRUKTUR GEMESSEN BEI 106K VOR DEM TEMPERN. (C-D) VERZERTE NETZWERKSTRUKTUR BEI 106 K NACH 0,5-STÜNDIGEM TEMPERN BEI 343 K.....	71
ABBILDUNG 43: PHASENDIAGRAMM DER GEFUNDENEN STRUKTUREN FÜR UNTERSCHIEDLICHE BEDECKUNGEN IN ABHÄNGIGKEIT DER TEMPERATUR. DIE SCHWARZEN LINIEN GEBEN DIE BEREICHE AN, IN DENEN DIE STRUKTUREN VORLIEGEN.....	72
ABBILDUNG 44: (A, B) STM BILD UND ENTSPRECHENDE XPS-SPEKTRUM EINER GEREINIGTEN $\text{Cu}(001)$ OBERFLÄCHE. (C, D) STM BILD ($V_{\text{TIP}} = 0.30 \text{ V}$) UND ENTSPRECHENDES XPS-SPEKTRUM VOM POST-ANNEALED 20 ML $\text{Co}/\text{Cu}(001)$. ZUSATZ IN (B) UND (D) ZEIGT JEWEILS DAS DAZUGEHÖRIGE LEED PATTERN BEI 70 eV. DAS HÖHENPROFIL ENTLANG DER BLAUEN GESTRICHELTEN LINIE IN (A) UND (C) IST EINGEFÜGT. ALLE DATEN WURDEN BEI RAUMTEMPERATUR GEMESSEN.	73
ABBILDUNG 45: (A) STM BILD ($V_{\text{TIP}} = 1.07 \text{ V}$) VON 0,3M ML C8-BTBT AUF $\text{Cu}(001)$. (B) STM BILD ($V_{\text{TIP}} = 0.63 \text{ V}$) VON 0.3 ML C8-BTBT AUF 20 ML $\text{Co}/\text{Cu}(001)$ UND (C) ENTSPRECHENDE HÖHENVERTEILUNG IM HISTOGRAMM, DIE BLAUE KURVE WURDE MITTELS VIER GAUßKURVEN P_S , P_A , P_B UND P_R GEFITTET. (D) ZOOM-IN STM BILD DES MARKIERTEN BEREICHS IN (B). IN (D) UND (E) SIND DIE EXTRAHIERTEN HÖHENPROFILLINIEN ENTLANG DER RICHTUNG DER PFEILE AN UNTERSCHIEDLICHEN BEREICHEN DARGESTELLT: SEPARIERTE (S , GRÜN), ALKYLKETTEN (A , ORANGE), BTBT KERNE (B , OCKER) AND REAKTIONEN (R , ROT). EINZELNE, EXPERIMENTELL ERKENNBARE MOLEKÜLE IN (A) UND (D) SIND ÜBERLAGERT MIT DER STRUKTUR DES C8-BTBT. ALLE STM-DATEN WURDEN BEI 106K GEMESSEN.....	75

ABBILDUNG 46: CONTACT-AFM-AUFNAHME EINER AU(111)-OBERFLÄCHE MIT DEUTLICH ERKENNBARER FISCHGRÄTEN-STRUKTUR.	80
ABBILDUNG 47 (A): BEFESTIGUNG DES HALTERAHMENS DES LANGFOKUSMIKROSKOPS MIT UNTERLAGSSCHEIBEN UNTEN ZUR KORREKTEN AUSRICHTUNG. (B): AUFNAHME DES CANTILEVERS UNTER DEM LANGFOKUSMIKROSKOP. DER LASER WURDE AUF DER SPITZE DES CANTILEVERS AUSRICHTET. KLEINE UNEBENHEITEN AUF DER PROBENOBERFLÄCHE ERSCHEINEN ALS SCHWARZE PUNKTE.	84
ABBILDUNG 48: (A) AUFNAHME DES CANTILEVERS BEIM EINSETZEN IN DEN HALTER, DIE ROT MARKIERTE SPITZE DARF NICHT MIT DER TRÄGERPLATTE (GELBER PFEIL) IN KONTAKT KOMMEN. (B) DER SOCKEL DES CANTILEVERS MUSS IN DIE GRÜN MARKIERTE AUSSPARUNG DER TRÄGERPLATTE EINGESETZT UND ANSCHLIEßEND ZUM VERRIEGELN NACH LINKS GESCHOBEN WERDEN.....	85
ABBILDUNG 49: (A) BILD DER STAGE MIT CANTILEVER-HOLDER VOR DEM AUFKLEBEN DES CANTILEVERS. EINFÜGEN DES HOLDERS ENTLANG DES BLAU MARKIERTEN PFEILS. (B) SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES CANTILEVER-HOLDERS UND DER JUSTIERPLATTE DER STAGE. ES IST AUF PARALLELITÄT DER VORDERKANTE DES CANTILEVERS UND DER PLATTE ZU ACHTEN (SCHWARZE PFEILE). DER KERAMIKBLOCK DES HALTERS MUSS DABEI NICHT ZWINGEND PARALLEL ZUR KANTE DER PLATTE SEIN.	86
ABBILDUNG 50: (A) ANSICHT DES GEÖFFNETEN BOGENS AN DER UNTERSEITE DER STM-KAMMER. (B) BLICK IN DEN BOGEN MIT VERKLEBTER UHV-DURCHFÜHRUNG DER FASER. (C) STECKER SAMT MUFFE ZUR BEFESTIGUNG AM GEHÄUSE. VON DORT WIRD DIE LICHT EINHEIT MIT DEM LASER GEKOPPELT. (D) LASEREINHEIT MIT EXTERNEM STECKER. BEI DER MONTAGE WIRD EIN KARTON UNTERGESTELLT, DER EIN HERUNTERFALLEN DER EINHEIT VERHINDERT.	88
ABBILDUNG 51 (A) AUSRICHTUNG DER FASER MIT HILFE EINER HALTERUNG. (B) ANSICHT DES INNENAUFBAUS DER STM-KAMMER MIT SCHEMATISCH ANGEDEUTETEM VERLAUF DER FASER (BLAU). (C) ANSICHT DER STAGE MIT UNABHÄNGIG VONEINANDER BEWEGLICHEN TISCHEN UND DEM PIEZO (ROT) ZUR ANNÄHERUNG DER MESSSPITZE. (D) KOPPLUNG DER FASER AN DIE STAGE SAMT INNENLIEGENDEN SPIEGELN (ROT) ZUR AUSRICHTUNG DES LASERS.....	90

9.6 Literaturverzeichnis

- [1] Collaborative Research Centre SFB/TRR 88, *Funding Proposal* **2014**.
- [2] Lukas Burkhardt, *Diplomarbeit*, TU KL, Kaiserslautern, **2014**.
- [3] Edgar Grau, *Bachelor-Arbeit*, TU KL, Kaiserslautern, **2015**.
- [4] X. N. Zeng, J. J. Leyden, H. J. Lawley, K. Sawano, I. Nohara, G. Preti, *J. Chem. Ecol.* **1991**, *17*.
- [5] H. Hakola, J. Arey, S. M. Aschmann, R. Atkinson, *J. Atmos. Chem.* **1994**, *18*, 75.
- [6] W. Xie, Z. Gao, W.-P. Pan, D. Hunter, A. Singh, R. Vaia, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2979.
- [7] H. Yang, R. Yan, H. Chen, D. H. Lee, C. Zheng, *Fuel* **2007**, *86*, 1781.

- [8] B. D. Moore, M. Poliakoff, M. B. Simpson: J. J. Turner, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 850.
- [9] C. Rödig, F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **1999**, *53*, 893.
- [10] Donny Magana, Dzmitry Parul, R Brian Dyer, Andrew P Shreve, *Appl. Spectrosc.* **2011**, *65*, 535.
- [11] Sebastian Becker, *Diplomarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2016**.
- [12] Manuel Zimmer, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2017**.
- [13] Randall E. Murphy, Floyd H. Cook, Hajime Sakai, *J. Opt. Soc. Am., JOSA* **1975**, *65*, 600.
- [14] Randall E. Murphy, Hajime Sakai, *Proceedings of the Aspen International Conference, 1971*, 301.
- [15] Richard A. Palmer, Christopher J. Manning, Jeffrey A. Rzepiela, Jeffrey M. Widder, James L. Chao, *Appl. Spectrosc.* **1989**, *43*, 193.
- [16] C. J. Manning, R. A. Palmer, J. L. Chao, *Rev. Sci. Instrum.* **1991**, *62*, 1219.
- [17] R. A. Palmer, J. L. Chao, R. M. Dittmar, V. G. Gregoriou, S. E. Plunkett, *Appl. Spectrosc.* **1993**, *47*, 1297.
- [18] W. Uhmann, A. Becker, C. Taran, F. Siebert, *Appl. Spectrosc.* **2016**, *45*, 390.
- [19] C. Rödig, H. Georg, F. Siebert, I. Rousso, M. Sheves, *Las. Chem.* **1999**, *19*, 50762.
- [20] J. R. S. Kristin, M. Omberg, T. J. Meyer, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9531.
- [21] R. Rammelsberg, B. Heßling, H. Chorongiewski, K. Gerwert, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 558.
- [22] Kristin M. Omberg, Jon R. Schoonover, Joseph A. Treadway, Robert M. Leasure, R. Brian Dyer, Thomas J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7013.
- [23] C. Zscherp, J. Heberle, *J. Phys. Chem. B (The Journal of Physical Chemistry B)* **1997**, *101*, 10542.
- [24] M. Shane Hutson, Sergey V. Shilov, Richard Krebs, Mark S. Braiman, *Biophys. J.* **2001**, *80*, 1452.
- [25] C. Thöing, A. Pfeifer, S. Kakorin, T. Kottke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 5916.
- [26] C. Koutsoupakis, T. Soulimane, C. Varotsis, *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 37495.

- [27] K. Ataka, T. Kottke, J. Heberle, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2010**, *49*, 5416.
- [28] C. Kötting, A. Kallenbach, Y. Suveyzdis, A. Wittinghofer, K. Gerwert, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2008**, *105*, 6260.
- [29] M.-A. Hangarter, A. Hörmann, Y. Kamdzhilov, J. Wirz, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2003**, *2*, 524.
- [30] J. R. Schoonover, G. F. Strouse, R. B. Dyer, W. D. Bates, P. Chen, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 273.
- [31] P. Chen, R. A. Palmer, *Appl. Spectrosc.* **1997**, *51*, 580.
- [32] A. A. Bengali, M. B. Hall, H. Wu, *Organometallics* **2008**, *27*, 5826.
- [33] J. Torres-Alacan, O. Krahe, A. C. Filippou, F. Neese, D. Schwarzer, P. Vöhringer, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2012**, *18*, 3043.
- [34] J. Torres-Alacan, U. Das, A. C. Filippou, P. Vöhringer, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, *52*, 12833.
- [35] F. Zaera, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 7624.
- [36] A. Mezzetti, W. Leibl, *Photosynth. Res.* **2017**, *131*, 121.
- [37] D. Billy Yang, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1993**, *31*, 199.
- [38] Andreas Barth, John E. T. Corrie, Michael J. Gradwell, Yashusi Maeda, Werner Mäntele, Tanja Meier, David R. Trentham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4149.
- [39] E. Barsch, *Dissertation*, Universität Rostock, Rostock, **2016**.
- [40] L. Blanchet, C. Ruckebusch, A. Mezzetti, J. P. Huvenne, A. de Juan, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6031.
- [41] D. Hollmann, F. Gärtner, R. Ludwig, E. Barsch, H. Junge, M. Blug, S. Hoch, M. Beller, A. Brückner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 10246.
- [42] Bruker, *Application Note 74* **2008**.
- [43] TgK Scientific, *Application Note* **2002**, 21.
- [44] Henry John Russell, *Dissertation*, Universität Manchester, Manchester, **2013**.
- [45] P. Boden, P. Di Martino-Fumo, J. Busch, F. Reahak, S. Steiger, O. Fuhr, M. Nieger, D. Volz, W. Klopper, S. Bräse et al., *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2020**.
- [46] M. Grupe, F. Bäßler, M. Theiß, J. M. Busch, F. Dietrich, D. Volz, M. Gerhards, S. Bräse, R. Diller, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 14187.

- [47] M. Zimmer, F. Dietrich, D. Volz, S. Bräse, M. Gerhards, *Chem. Phys. Chem.* **2017**, *18*, 3023.
- [48] Marko Leist, *Dissertation*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2019**.
- [49] M. Safa, R. J. Puddephatt, *Journal of Organometallic Chemistry* **2013**, *724*, 7.
- [50] S. Achar, R. J. Puddephatt, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2368.
- [51] V. de Felice, F. Ruffo, A. Tuzi, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *221*, 151.
- [52] A. Panunzi, F. Giordano, I. Orabona, F. Ruffo, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, *358*, 1217.
- [53] L. Vázquez, A. Bartolomé, R. García, A. Buendía, A. M. Baró, *Rev. Sci. Instrum.* **1988**, *59*, 1286.
- [54] R. Hobara, N. Nagamura, S. Hasegawa, I. Matsuda, Y. Yamamoto, Y. Miyatake, T. Nagamura, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 53705.
- [55] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nat.* **1991**, *352*, 600.
- [56] Daniel Wortmann, *Diplomarbeit*, Universität Dortmund, Dortmund, **2000**.
- [57] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57.
- [58] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178.
- [59] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 120.
- [60] Binnig, Quate, Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [61] R. D. Young, *Phys. Today* **1971**, *24*, 42.
- [62] R. Young, J. Ward, F. Scire, *Rev. Sci. Instrum.* **1972**, *43*, 999.
- [63] E. Meyer, H. J. Hug, R. Bennewitz, *Scanning Probe Microscopy*, Springer-Verlag, Heidelberg, **2004**.
- [64] C. J. Chen, *Introduction to scanning tunneling microscopy*, 2. Aufl., Oxford University Press, Oxford, **2008**.
- [65] H.-J. Güntherodt, R. Wiesendanger, *Scanning Tunneling Microscopy I. General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **1992**.
- [66] S. Bayda, M. Adeel, T. Tuccinardi, M. Cordani, F. Rizzolio, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2019**, *25*.
- [67] J. V. Barth, G. Costantini, K. Kern, *Nat.* **2005**, *437*, 671.
- [68] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom. Feynman's Talk*, **1959**.
- [69] S. Sanvito, *Nat. Phys.* **2010**, *6*, 562.

- [70] N. Atodiresei, K. V. Raman, *MRS Bull.* **2014**, *39*, 596.
- [71] W. Brütting, C. Adachi, *Physics of organic semiconductors*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.
- [72] Fadlioni, H. Isyanto, P. G. Chamdareno in *2017 2nd International Conference on Frontiers of Sensors Technologies. ICFST 2017 : April 14-16, 2017, Shenzhen University, China*, IEEE, Piscataway, NJ, **2017**, S. 6–9.
- [73] R. Pfattner, C. Rovira, M. Mas-Torrent, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 26545.
- [74] G. A. Chamberlain, *Solar Cells* **1983**, *8*, 47.
- [75] D. Wöhrle, D. Meissner, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 129.
- [76] B. Geffroy, P. Le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572.
- [77] H.-W. Chen, J.-H. Lee, B.-Y. Lin, S. Chen, S.-T. Wu, *Light Sci. Appl.* **2018**, *7*, 17168.
- [78] Y.-S. Tyan, *J. Photon. Energy* **2011**, *1*, 11009.
- [79] B. C. Krummacher, V.-E. Choong, M. K. Mathai, S. A. Choulis, F. So, F. Jermann, T. Fiedler, M. Zachau, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 113506.
- [80] H. Dong, L. Jiang, W. Hu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 14165.
- [81] Peercy, *Nat.* **2000**, *406*, 1023.
- [82] Z. Li, *Dissertation*, Forschungszentrum Jülich, Jülich.
- [83] P. Rechenberg, G. Pomberger (Hrsg.) *Informatik-Handbuch*, Hanser, München, **1999**.
- [84] H. R. Max Roser, "Moore's Law", zu finden unter <https://ourworldindata.org/uploads/2020/11/Transistor-Count-over-time.png>. 15.07.2021.
- [85] Malcolm W. Browne, *The New York Times* **1990**.
- [86] C. Ludwig, B. Gompf, J. Petersen, R. Strohmaier, W. Eisenmenger, *Z. Physik B - Condens. Matter* **1994**, *93*, 365.
- [87] A. Baby, M. Gruenewald, C. Zwick, F. Otto, R. Forker, G. van Straaten, M. Franke, B. Stadtmüller, C. Kumpf, G. P. Brivio et al., *ACS nano* **2017**, *11*, 10495.
- [88] J. Kollamana, Z. Wei, L. Lyu, M. Zimmer, F. Dietrich, T. Eul, J. Stöckl, M. Maniraj, S. Ponzoni, M. Cinchetti et al., *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703544.
- [89] J. M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259.
- [90] Y. Geng, P. Li, J. Li, X. Zhang, Q. Zeng, C. Wang, *Coord. Chem. Rev.* **2017**, *337*, 145.

- [91] L. Zhang, Y. Yang, H. Huang, L. Lyu, H. Zhang, N. Cao, H. Xie, X. Gao, D. Niu, Y. Gao, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 4217.
- [92] L. Lyu, D. Niu, H. Xie, N. Cao, H. Zhang, Y. Zhang, P. Liu, Y. Gao, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 34701.
- [93] M. Kratzer, A. Matkovic, C. Teichert, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2019**, *52*, 383001.
- [94] Y. Zhao, X. Liu, G. Feng, L. Lyu, L. Li, S. Wang, J. Jiang, Y. Li, D. Niu, H. Xie et al., *Results Phys.* **2020**, *19*, 103590.
- [95] J. M. Adhikari, K. Vakhshouri, B. D. Calitree, A. Hexemer, M. A. Hickner, E. D. Gomez, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 8799.
- [96] C. Liu, T. Minari, Y. Li, A. Kumatani, M. V. Lee, S. H. Athena Pan, K. Takimiya, K. Tsukagoshi, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8462.
- [97] H. Ebata, T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, M. Ikeda, H. Kuwabara, T. Yui, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 15732.
- [98] T. Izawa, E. Miyazaki, K. Takimiya, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3388.
- [99] A. M. Moh, K. Sasaki, T. Shinagawa, S. Watase, M. Izaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2018**, *57*, 08RE04.
- [100] H. Kobayashi, N. Kobayashi, S. Hosoi, N. Koshitani, D. Murakami, R. Shirasawa, Y. Kudo, D. Hobara, Y. Tokita, M. Itabashi, *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 14707.
- [101] S. Mao, Y. Chen, F. Liu, X. Chen, B. Xu, P. Lu, M. Patwari, H. Xi, C. Chang, B. Miller et al., *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 97.
- [102] P. Chuang, S.-C. Ho, L. W. Smith, F. Sfigakis, M. Pepper, C.-H. Chen, J.-C. Fan, J. P. Griffiths, I. Farrer, H. E. Beere et al., *Nature Nanotech* **2015**, *10*, 35.
- [103] J. Kollamana, *Dissertation*, Kaiserslautern, Technische Universität Kaiserslautern, **2017**.
- [104] P. R. Griffiths, J. A. DeHaseh, *Fourier transform infrared spectrometry*, 2. Aufl., Wiley-Interscience, Hoboken, NJ, **2007**.
- [105] W. Herres, J. Gronholz, *Understanding FT-IR data procesing, Part 1-3*, 1. Aufl., **1985**.
- [106] J. M. Hollas, *Modern spectroscopy*, 4. Aufl., Wiley, Chichester, **2010**.
- [107] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. 102 Tabellen*, 7. Aufl., Thieme, Stuttgart, **2005**.

- [108] G. Wedler, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
- [109] D. A. Long, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 271.
- [110] P. F. Bernath, *Spectra of atoms and molecules*, Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, **2016**.
- [111] A. Barth, J. E. T. Corrie, M. J. Gradwell, Y. Maeda, W. Mäntele, T. Meier, D. R. Trentham, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4149.
- [112] M S Braiman, K. J. Rothschild, *Am. Rev. Biophys. Biophys. Chem.* **1988**, *17*, 541.
- [113] L. Blanchet, A. Mezzetti, C. Ruckebusch, J.-P. Huvenne, A. de Juan, *Anal. Bioanal. Chem.* **2007**, *387*, 1863.
- [114] C. J. Chen, W. F. Smith, *Am. J. Phys.* **1994**, *62*, 573.
- [115] C. Bai, *Scanning tunneling microscopy and its application. 2nd, rev. ed*, Springer, **2000**.
- [116] M. J. Baker, J. Trevisan, P. Bassan, R. Bhargava, H. J. Butler, K. M. Dorling, P. R. Fielden, S. W. Fogarty, N. J. Fullwood, K. A. Heys et al., *Nat. Protoc.* **2014**, *9*, 1771.
- [117] G. A. Crosby, *Excited States of Complexes* **1975**, *8*, 231.
- [118] M. George, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *177*, 201.
- [119] M. Dorn, J. Kalmbach, P. Boden, A. Pöpcke, S. Gómez, C. Förster, F. Kuczelinis, L. M. Carrella, L. A. Büldt, N. H. Bings et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 7947.
- [120] Alexandre Dazzi, Craig B. Prater, Qichi Hu, D. Bruce Chase, John F. Rabolt, and Curtis Marcott, *Appl. Spectrosc.* **2012**, *66*, 1365.
- [121] S. Morandi, F. Prinetto, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, P. Forzatti, M. Daturi, V. Blasin-Aubé, *Catal. Today* **2014**, *231*, 116.
- [122] I. V. Hertel, C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik 2. Moleküle und Photonen - Spektroskopie und Streuphysik*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2010**.
- [123] J. M. Chalmers, P. R. Griffiths (Hrsg.) *Handbook of vibrational spectroscopy*, Wiley, Inc, **2002**.
- [124] H. Günzler, H.-U. Gremlich, *IR-Spektroskopie: Eine Einführung*, 4. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2012**.

- [125] J. Mink, G. Keresztury, R. Kellner, *Progress in Fourier transform spectroscopy. Proceedings of the 10th International Conference, August 27-September 1, 1995, Budapest, Hungary*, Springer, Wien, New York, **1997**.
- [126] Edgar Grau, *Bachelor-Arbeit*, TU KL, Kaiserslautern, **2015**.
- [127] Lukas Burkhardt, *Diplomarbeit*, TU KL, Kaiserslautern, **2014**.
- [128] A. A. Michelson **1891**, 256.
- [129] A. A. Michelson, *The University of Chicago Press* **1903**.
- [130] Bruker, *Technical Note: Rocksolid Interferometer*.
- [131] Vortrag von André Kok, *Bruker Optics* **2013**, 27.03.2013.
- [132] Bruker, *Bruker Optics: FTIR-Spectrometer* **2018**.
- [133] Bruker, *Bruker Optics: INVENIO-R* **2018**.
- [134] Bruker, *Installationsanforderungen für das Spektrometer INVENIO R* **2018**.
- [135] Bruker, *INVENIO-R Handbuch*, Bruker Optik, Ettlingen, **2019**.
- [136] Britton Chance, *Photosynth. Res.* **2004**, *80*, 387.
- [137] B. Chance in *Advances in Photosynthesis and Respiration, Vol. 20* (Hrsg.: Govindjee), Springer, Dordrecht, **2005**, S. 621–632.
- [138] Britton Chance, *Dissertation*, University of Pennsylvania, Pennsylvania, **1940**.
- [139] Britton Chance, *Journal of the Franklin Institute* **1940**, 737.
- [140] Britton Chance, *Journal of the Franklin Institute* **1940**, 229, 455.
- [141] *Methods in Enzymology: Fast Reactions*, Academic Press, **1969**.
- [142] Z.-Y. Yang, L. C. Seefeldt, D. R. Dean, S. P. Cramer, S. J. George, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, *50*, 272.
- [143] A. Jablonskytė, J. A. Wright, C. J. Pickett, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2011**, *2011*, 1033.
- [144] J. A. Wright, C. J. Pickett, *Chem Commun (Camb)* **2009**, 5719.
- [145] H. Fabian, D. Naumann, *Methods (San Diego, Calif.)* **2004**, *34*, 28.
- [146] Andrew J. White, Kevin Drabble, Christopher W. Wharton, *Biochem. J.* **1995**, *306*, 843.
- [147] M. Kakuta, P. Hinsmann, A. Manz, B. Lendl, *Lab on a chip* **2003**, *3*, 82.
- [148] Hi-Tech, *The SFA-20 Series*. Broschüre.
- [149] P. J. Bryant, H. S. Kim, Y. C. Zheng, R. Yang, *Rev. Sci. Instrum.* **1987**, *58*, 1115.
- [150] M. Fotino, *Rev. Sci. Instrum.* **1993**, *64*, 159.

- [151] S. W. Schmucker, N. Kumar, J. R. Abelson, S. R. Daly, G. S. Girolami, M. R. Bischof, D. L. Jaeger, R. F. Reidy, B. P. Gorman, J. Alexander et al., *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 935.
- [152] AK Kühnle, *Preparing new tips*. Auszug aus dem internen AK Wiki, **2018**, Mainz.
- [153] L. Lappetito, "Tunnel Effect", zu finden unter <http://physicsopenlab.org/2017/05/30/tunnel-effect/>. 02.03.2021.
- [154] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 13705.
- [155] D. Nečas, P. Klapetek, *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*.
- [156] J. Schindelin, I. Arganda-Carreras, E. Frise, V. Kaynig, M. Longair, T. Pietzsch, S. Preibisch, C. Rueden, S. Saalfeld, B. Schmid et al., *Nat. Methods* **2012**, *9*, 676.
- [157] Omicron NanoTechnology GmbH, *VT AFM XA Handbuch* **2012**, *4.1*.
- [158] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, J. Mannhart, *Sci.* **2000**, *289*, 422.
- [159] Applied Photophysics, *RX Series - Rapid Mixing Stopped-Flow Accessory*. RX Catalogue, **2016**.
- [160] C. Kubis, W. Baumann, E. Barsch, D. Selent, M. Sawall, R. Ludwig, K. Neymeyr, D. Hess, R. Franke, A. Börner, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 2097.
- [161] M. Weitzer, M. Schatz, F. Hampel, F. W. Heinemann, S. Schindler, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 686.
- [162] R.-Y. Wang in *Encyclopedia of inorganic and bioinorganic chemistry* (Hrsg.: R. A. Scott), Wiley, Chichester, **2012**.
- [163] T.-D. J. Stumpf, M. Steinbach, C. Würtele, J. Becker, S. Becker, R. Fröhlich, R. Göttlich, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *2017*, 4246.
- [164] T. Hoppe, P. Josephs, N. Kempf, C. Wölper, S. Schindler, A. Neuba, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 1504.
- [165] A. Hoffmann, M. Wern, T. Hoppe, M. Witte, R. Haase, P. Liebhäuser, J. Glatthaar, S. Herres-Pawlis, S. Schindler, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, *2016*, 4744.
- [166] A. Miska, D. Schurr, G. Rinke, R. Dittmeyer, S. Schindler, *Chem. Eng. Sci.* **2018**, *190*, 459.
- [167] J. Becker, Y. Y. Zhyhadlo, E. D. Butova, A. A. Fokin, P. R. Schreiner, M. Förster, M. C. Holthausen, P. Specht, S. Schindler, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2018**, *24*, 15543.

- [168] T. Q. Luong, R. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 23273.
- [169] D. Tietze, J. Sartorius, B. Koley Seth, K. Herr, P. Heimer, D. Imhof, D. Mollenhauer, G. Buntkowsky, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 17194.
- [170] J. Stanek, N. Sackers, F. Fink, M. Paul, L. Peters, R. Grunzke, A. Hoffmann, S. Herres-Pawlis, *Chemistry (Weinheim an der Bergstrasse, Germany)* **2017**, *23*, 15738.
- [171] R. V. Prigodich, *J. Chem. Educ.* **2014**, *91*, 2200.
- [172] Ben'ichiro Tonomura, Hiroshi Nakatani, Masatake Ohnishi, Junko Yamaguchi-Ito, Keitaro Hiromi, *Anal. Biochem.* **1978**, *84*, 370.
- [173] Fachbereich Chemie, *Praktikumsskript zum PC-P1*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2011**.
- [174] S. M. Habibi Khorassani, A. Ebrahimi, M. T. Maghsoodlou, M. Shahraki, D. Price, A. Paknahad, *Arab. J. Chem.* **2015**, *8*, 873.
- [175] "Reichelt Chemietechnik über FEP - Fluorethylenpropylen", zu finden unter <https://www.rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/24>. 02.03.2021.
- [176] Bruker, *Application Note 021* **2012**.
- [177] Carl Roth GmbH + Co KG.
- [178] Norbert Kockmann, Michael Engler, Peter Woais, *AIChE Annual Meeting Austin, TX* **2004**.
- [179] Dominik Gond, *Masterarbeit*, Technische Universität Kaiserslautern, Kaiserslautern, **2021**.
- [180] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346.
- [181] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864-B871.
- [182] Lee, Yang, Parr, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1988**, *37*, 785.
- [183] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [184] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett* **1998**, *294*, 143.
- [185] M. Werner, C. Wagner, D. Steinborn, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 190.
- [186] P. W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, *Physikalische Chemie*, 5. Aufl., Wiley-VCH Verl., Weinheim, **2013**.
- [187] D. He, Y. Zhang, Q. Wu, R. Xu, H. Nan, J. Liu, J. Yao, Z. Wang, S. Yuan, Y. Li et al., *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5162.
- [188] T. Nishizawa, K. Ishida, *Bull. Alloy Phase Diagr.* **1983**, *4*, 387.

- [189] Weber, Bischof, Allenspach, Back, Fassbender, May, Schirmer, Jungblut, Güntherodt, Hillebrands, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1996**, *54*, 4075.
- [190] J. J. de Miguel, A. Cebollada, J. M. Gallego, R. Miranda, C. M. Schneider, P. Schuster, J. Kirschner, *J. Magn. Magn.* **1991**, *93*, 1.
- [191] A. Clarke, G. Jennings, R. F. Willis, P. J. Rous, J. B. Pendry, *Surf. Sci.* **1987**, *187*, 327.
- [192] J. R. Cerda, P. L. de Andres, A. Cebollada, R. Miranda, E. Navas, P. Schuster, C. M. Schneider, J. Kirschner, *J. Phys.: Condens. Matter* **1993**, *5*, 2055.
- [193] Schmid, Atlan, Itoh, Heinrich, Ichinokawa, Kirschner, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1993**, *48*, 2855.
- [194] F. Nouvertné, U. May, M. Bammig, A. Rampe, U. Korte, G. Güntherodt, R. Pentcheva, M. Scheffler, *Phys. Rev. B Condens. Matter* **1999**, *60*, 14382.
- [195] W. Malone, H. Yildirim, J. Matos, A. Kara, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 6090.
- [196] H. Zhang, D. M. Niu, L. Lu, H. P. Xie, Y. H. Zhang, P. Liu, H. Huang, Y. L. Gao, *Acta Physica Sinica* **2016**, *65*, 47902.
- [197] F. Mittendorfer, *J. Catal.* **2003**, *214*, 234.
- [198] H. Orita, N. Itoh, *Surf. Sci.* **2004**, *550*, 177.
- [199] W. Malone, J. Matos, A. Kara, *Surf. Sci.* **2018**, *669*, 121.
- [200] W. Malone, W. Kaden, A. Kara, *Surf. Sci.* **2019**, *686*, 30.
- [201] H. Walen, D.-J. Liu, J. Oh, H. Lim, J. W. Evans, Y. Kim, P. A. Thiel, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 14704.
- [202] S. Sadeddine, H. Enriquez, A. Bendounan, P. Kumar Das, I. Vobornik, A. Kara, A. J. Mayne, F. Sirotti, G. Dujardin, H. Oughaddou, *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 44400.
- [203] Nano Sensors, "AFM Tips Quick Selection Table - by the R&D Leaders - NANOSENSORS™", zu finden unter <https://www.nanosensors.com/quick-selection-table>. 02.03.2021.
- [204] AG Aeschlimann, *Klebeanleitung AFM Cantilever*. internes Dokument, **2016**.
- [205] Epotek, *Epo-Tek H21D*. Technical Data Sheet, **2010**.
- [206] Epotek, *Proper Mixing and Handling of Epoxies*. Tech Tip 1.

9.7 Veröffentlichungen

Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse wurden bereits in folgenden Veröffentlichungen publiziert bzw. sollen zeitnah publiziert werden:

- 1) **S. Becker**, L. Lyu, B. Stadtmüller und M. Aeschlimann
„External Regulations in Molecular Self-assembly of C8-BTBT on Cu(111)“
letzte Änderungen des Entwurfs
- 2) L. Lyu, **S. Becker**, Y. Zhao, S. Mousavion, B. Liu, M. Maniraj, B. Stadtmüller, D. Niu, M. Aeschlimann, Y. Gao
„Growth and Energy Level Alignment of [1]Benzothieno[3,2b]benzothiophene (BTBT) Derivatives on Ferromagnet Cobalt Film“
unter Review bei ACS Applied Materials & Interfaces
- 3) M. Maniraj, L. Lyu, S. Mousavion, **S. Becker**, S. Emmerich, D. Jungkenn, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, S. R. Barman, S. Mathias, B. Stadtmüller und M. Aeschlimann, *New J. Phys.* 22 (2020) 093056
„Aperiodically ordered nano-graphene on the quasicrystalline substrate“
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/abb342>
- 4) L. Lyu, M. Mahalingam, S. Mousavion, **S. Becker**, H. Huang, M. Aeschlimann, und Benjamin Stadtmüller, *J. Phys. Chem. C* (2019), 123, 26263–26271
„Thermal-Driven Formation of 2D Nanoporous Networks on Metal Surfaces“
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06327>
- 5) S. Aeschlimann, L. Lyu, **S. Becker**, S. Mousavion, T. Speck, H.-J. Elmers, B. Stadtmüller, M. Aeschlimann, R. Bechstein und A. Kühnle, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2021, 60
„Mobilization upon Cooling“
<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202105100#pane-pcw-details>
- 6) L. Lyu, J. Xiao, B. Arnoldi, J. He, W. Yao, S. Mousavion, **S. Becker**, M. Aeschlimann und B. Stadtmüller
„T-driven subnano-scale quantum confinements in 2D organic porous array“
In Bearbeitung

1) **S. Becker**, L. Lyu, B. Stadtmüller und M. Aeschlimann

„External Regulations in Molecular Self-assembly of C8-BTBT on Cu(111)“

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung lag in der Durchführung der STM- und LEED Messungen. Lu Lyu trug ebenfalls zu den Messungen bei. Zudem habe ich die Analyse der Ergebnisse durchgeführt und die Resultate mit den anderen Autoren diskutiert. Darüber hinaus habe ich das Manuskript erstellt.

Das Konzept des Projekts wurde in Rücksprache mit Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann und Lu Lyu ausgearbeitet. Alle Autoren trugen zum Manuskript bei. Martin Aeschlimann und Benjamin Stadtmüller waren die Betreuer von Sebastian Becker und Lu Lyu.

2) L. Lyu, **S. Becker**, Y. Zhao, S. Mousavion, B. Liu, M. Maniraj, B. Stadtmüller, D. Niu, M. Aeschlimann, Y. Gao

„Growth and Energy Level Alignment of [1]Benzothieno[3,2b]benzothiophene (BTBT) Derivatives on Ferromagnet Cobalt Film”

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung lag in der gemeinsamen Durchführung der STM- und LEED Messungen mit Lu Lyu. Zudem habe beide die Analyse der Ergebnisse durchgeführt und die Resultate mit den anderen Autoren diskutiert. Weiterhin war ich bei der Erstellung des Manuskripts involviert.

Das Konzept des Projekts wurde in Rücksprache mit Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann und Lu Lyu ausgearbeitet. Alle Autoren trugen zum Manuskript bei. Martin Aeschlimann und Benjamin Stadtmüller waren die Betreuer von Sebastian Becker und Lu Lyu.

3) M. Maniraj, L. Lyu, S. Mousavion, **S. Becker**, S. Emmerich, D. Jungkenn, D. L. Schlagel, T. A. Lograsso, S. R. Barman, S. Mathias, B. Stadtmüller und M. Aeschlimann

„Aperiodically ordered nano-graphene on the quasicrystalline substrate“

New J. Phys. 22 (2020) 093056

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/abb342>

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung lag in der Unterstützung bei der Durchführung der STM- und LEED Messungen. Zudem wurden die Ergebnisse der Analyse mit den anderen Autoren diskutiert. Darüber hinaus habe ich bei der Korrektur des Manuskripts mitgewirkt.

Mahalingam Maniraj, Lu Lyu, Sina Mousavion, trugen zur Durchführung der STM- und LEED-Messungen bei. Sebastian Emmerich, Dominik Jungkenn waren bei der Messung der elektronischen Daten beteiligt. Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann und Mahalingam Maniraj konzipierten das Forschungsprojekt. Alle Autoren trugen zum Manuskript bei. Martin Aeschlimann und Benjamin Stadtmüller waren die Betreuer von Lu Lyu, Maniraj Mahalingam, Sina Mousavion, Sebastian Becker, Sebastian Emmerich und Dominik Jungkenn.

Reusing IOP Published Content

In order to reuse content published by IOP or its partners, you will need to request express permission. The way you will need to obtain this permission depends on what material you wish to reuse, and how you wish to reuse it

When permission is not needed:

There are a few instances you don't need permission to reuse IOP published content:

- If the **new work** in which you are reusing the content is **also being published by IOP or one of its partners**. IOP already has the permission to use this content, so you do not need to request it again
- If the content was published on an **open-access** basis that allows the type of reuse you need. For details of open access licences, please see [Creative Commons Licences](#).
- If you are the **original author** of the content you wish to reuse, and your reuse falls within the allowances of our [Author Rights policy](#)



PAPER

Aperiodically ordered nano-graphene on the quasicrystalline substrate


OPEN ACCESS

RECEIVED
29 June 2020REVISED
20 August 2020ACCEPTED FOR PUBLICATION
27 August 2020PUBLISHED
18 September 2020

Original content from
this work may be used
under the terms of the
[Creative Commons
Attribution 4.0 licence](#).

Any further distribution
of this work must
maintain attribution to
the author(s) and the
title of the work, journal
citation and DOI.



M Maniraj^{1,6} , L Lyu¹, S Mousavion¹, S Becker^{1,2}, S Emmerich¹, D Jungkenn¹,
D L Schlage³, T A Lograsso³, S R Barman⁴ , S Mathias⁵ , B Stadtmüller¹  and
M Aeschlimann¹

¹ Department of Physics and Research Center OPTIMAS, University of Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany

² Department of Chemistry, University of Kaiserslautern, 67663 Kaiserslautern, Germany

³ Division of Materials Sciences and Engineering, Ames Laboratory, Ames Iowa 500011-3020, United States of America

⁴ UGC-DAE Consortium for Scientific Research, Khandwa Road, Indore 452001, Madhya Pradesh, India

⁵ I. Physikalisches Institut, Georg-August-Universität Göttingen, Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen, Germany

⁶ Author to whom any correspondence should be addressed.

E-mail: mr.maniraj@gmail.com

Keywords: quasicrystal, Penrose tiling, graphene, interface state, electronic structure, photoemission, intermetallic alloy

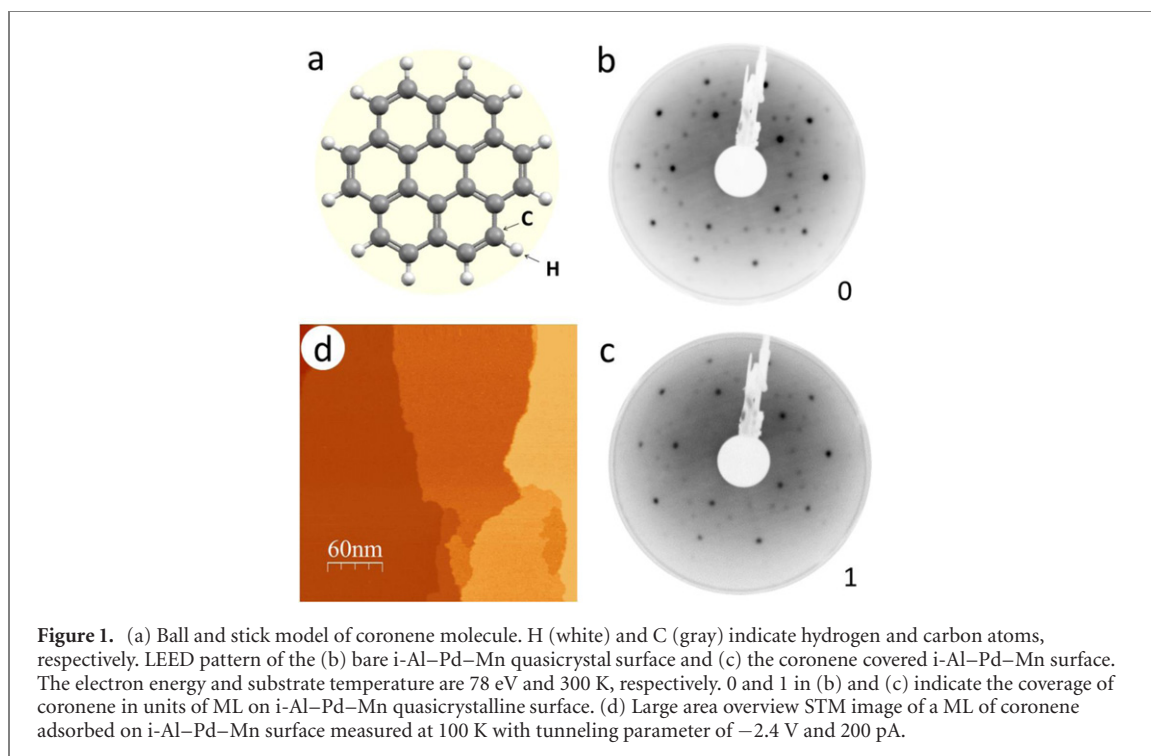
Abstract

Designing exotic structures in low dimensions is key in today's quest to tailor novel quantum states in materials with unique symmetries. Particularly intriguing materials in this regard are low dimensional aperiodic structures with non-conventional symmetries that are otherwise forbidden in translation symmetric crystals. In our work, we focus on the link between the structural and electronic properties of aperiodically ordered aromatic molecules on a quasicrystalline surface, which has largely been neglected so far. As an exemplary case, we investigate the self-assembly and the interfacial electronic properties of the nano-graphene-like molecule coronene on the bulk truncated icosahedral (i) Al–Pd–Mn quasicrystalline surface using multiple surface sensitive techniques. We find an aperiodically ordered coronene monolayer (ML) film on the i-Al–Pd–Mn surface that is characterized by the same local motifs of the P1 Penrose tiling model as the bare i-Al–Pd–Mn surface. The electronic valence band structure of the coronene/i-Al–Pd–Mn system is characterized by the pseudogap of the bare i-Al–Pd–Mn, which persists the adsorption of coronene confirming the quasiperiodic nature of the interface. In addition, we find a newly formed interface state of partial molecular character that suggests an at least partial chemical interaction between the molecule and the quasicrystalline surface. We propose that this partial chemical molecule–surface interaction is responsible for imprinting the quasicrystalline order of the surface onto the molecular film.

1. Introduction

Quasicrystals are one the most interesting discoveries in condensed matter physics of the last century. They are characterized by an ordered aperiodic arrangement of atoms and exhibit rotational symmetries and diffraction signatures that are forbidden in ordinary crystals [1–3], such as five-fold (f), $8f$, $10f$, and $12f$ rotational symmetry. The discovery of quasicrystals has not only altered our understanding and classification of crystalline materials, but also started the quest to uncover quasicrystalline order in different classes of condensed matter systems.

Quasicrystalline order can exist in a variety of bulk materials ranging from intermetallic alloys [2], natural rock [4, 5], oxides [6], to soft condensed matter [7]. However, quasicrystalline order is not limited to bulk materials, but has recently also been observed in crystalline two-dimensional bilayer systems [8, 9] and adsorbate layers on quasicrystalline surfaces [10–21]. Interestingly, the quasicrystalline order of low-dimensional systems is not necessarily an intrinsic property of the adsorbate systems and the 2D honeycomb materials themselves, but arises due to the interaction between the constituents forming the low



dimensional (hybrid) material. For instance, two interacting sheets of crystalline graphene exhibit a quasiperiodic diffraction pattern with multiple Dirac cones when twisted by 30° [8, 9]. On the other hand, molecular adsorbates such as fullerene, pentacene, and corannulene reveal aperiodic order on quasicrystal substrates [22–26] despite their typically long-range ordered crystalline superstructures on noble metal surfaces [27–30]. This surface-induced templating of molecular materials is particularly interesting, since it allows one to tailor and functionalize quasiperiodic molecular 2D structures on surfaces by controlling the interaction across the molecule-quasicrystalline interfaces. This could, on the long term, offer the intriguing opportunity to design and study quantum states in low-dimensions in the limits between long-range crystalline order and disordered amorphous. However, the realization of this goal is still hindered by our limited understanding of the phenomena occurring at interfaces between organic molecules and quasicrystalline surfaces. This is particularly true for the electronic band structure at such interfaces, which has largely been neglected so far.

In our work, we therefore focus on the link between the structural and electronic properties of the nano-graphene-like molecule coronene ($C_{24}H_{12}$) grown on an infinitely aperiodic bulk truncated quasicrystal surface of icosahedral (*i*)-Al-Pd-Mn. Coronene is a six-fold symmetric molecule consisting of seven aromatic benzene rings arranged in a honeycomb-like structure as shown in the ball and stick model in figure 1(a). As a result of this graphene-like structure, it resembles many of the electronic properties of a nanometer sized graphene sheet. For instance, the positions of the coronene valence orbitals in energy and momentum space follow the dispersion of the graphene π -band [31–34] and interface states of graphene on noble metals possess the signature of the Dirac cone-like state [35]. Due to these intriguing properties, coronene is an interesting choice to study the influence of a quasiperiodic template on the structure and electronic interface properties of such a highly symmetric adsorbate system.

In our experimental study, we combine low energy electron diffraction (LEED), scanning tunneling microscopy (STM) and angle resolved photoelectron spectroscopy (ARPES) to study the geometric and electronic properties of the coronene/*i*-Al-Pd-Mn interface. First of all, we are able to confirm the formation of an aperiodic coronene structure on the surface of the *i*-Al-Pd-Mn quasicrystal. The local arrangement of the coronene overlayer can be explained by the P1 Penrose tiling, where the molecules decorate only the positions of the pentagonal tiles. Our photoemission study reveals the electronic surface band structure of the quasicrystal after the adsorption of coronene. The spectroscopic signature of the quasicrystalline surface, the pseudogap, persists after coronene adsorption. In contrary, the $5f$ symmetric emission pattern of the *i*-Al-Pd-Mn valence bands are superimposed by a ring-like emission pattern of the highest occupied molecular orbital (HOMO) of coronene molecules. Most interestingly, we find a small spectroscopic intensity of an adsorption-induced interface state. We propose that this interface state is the

spectroscopic signature of the (at least partial) chemical molecule–surface interaction that is responsible for the surface-mediated quasicrystalline order of the coronene layer.

2. Method

Our LEED, STM, and ARPES experiments were carried out at different ultrahigh vacuum chambers with base pressures better than 1×10^{-10} mbar. LEED pattern were recorded using a 4 grid rear view instrument at 300 K. All STM images were recorded at 100 K (using liquid N₂ cooling) in constant current mode using an Au tip and *in situ* sputtered and annealed W tip as in our previous work [36]. The STM images were processed with the Nanotec Electronica WSxM software [37] and Gwyddion [38]. The ARPES study was performed using non-polarized monochromatized He I_α (21.22 eV) light (ScientaVUV5k) with a 150 mm hemispherical analyzer (Specs PHOIBOS 150). The total energy and angular resolutions are better than 100 meV and 0.3°, respectively. To obtain the k_x – k_y map we measured the photocurrent $I(E_B, \theta, \varphi)$ for a wide range of binding energies (E_B) by sweeping the azimuth angle (φ) over a range of 224° in step of 2° and the polar angle (θ) in steps of 15°. The data has been converted from $I(E_B, \theta, \varphi)$ to $I(E_B, k_x, k_y)$ using

$$k_{\parallel,x} = (\hbar^2/2m_e) \sin(\theta) \cos(\phi) \sqrt{h\nu - E_B - \phi}$$

$$k_{\parallel,y} = (\hbar^2/2m_e) \sin(\theta) \sin(\phi) \sqrt{h\nu - E_B - \phi}$$

where \hbar , m_e , ϕ and $h\nu$ are the Planck's constant, the free electron mass, the work function of the sample, and the photon energy, respectively. All photoemission measurements were performed at room temperature.

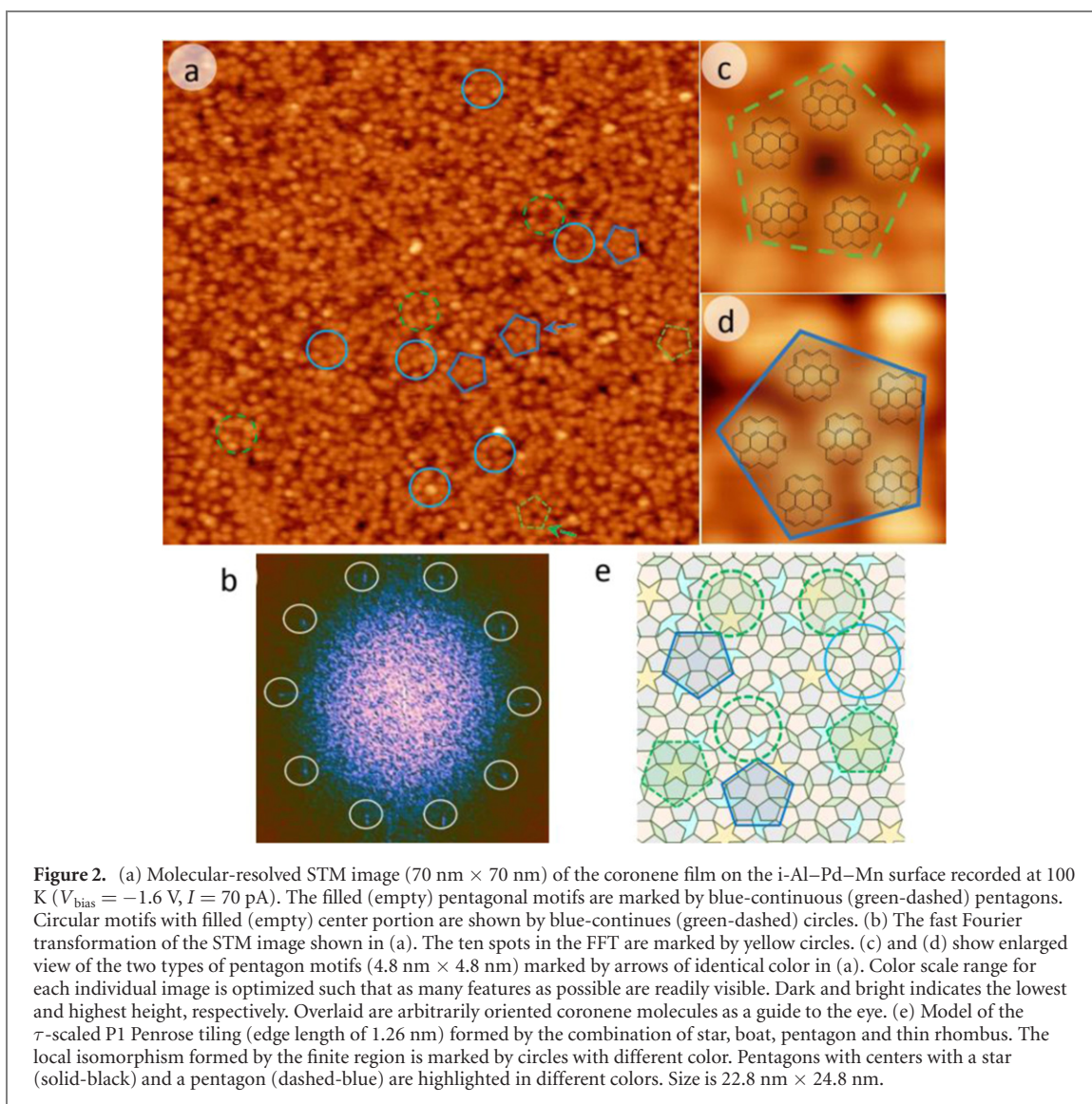
The quasicrystalline surface was prepared from a single grain of the i-Al_{69.4}Pd_{20.8}Mn_{9.8} bulk quasicrystal cut perpendicular to its 5 f axis. The surface was first polished *ex situ* using diamond paste with particle sizes down to 0.25 microns. In UHV, the sample was cleaned by repeated cycles of Ar ion sputtering using 1.5 keV for 1 hour, followed by sample annealing up to 930 K for 3 hours [20, 21]. The quality of surface morphology, the defect density and the quasicrystalline order of the surface were inspected by large-scale STM images and LEED. The coronene molecules were evaporated onto the clean surface at room temperature using a commercial Knudsen cell evaporator (Kentax GmbH) at a sublimation temperature of 400 K. In our work, we investigate a nearly closed layer of flat lying coronene molecules on the i-Al–Pd–Mn quasicrystal surface. This coverage is referred to as 1 monolayer (ML).

3. Results and discussion

We begin the discussion of our experimental findings with the structural characterization of the coronene ML film on the quasicrystal surface. In figures 1(b) and (c), we compare LEED patterns of the i-Al–Pd–Mn surface prior and after the adsorption of one ML of coronene. The LEED pattern remains identical after the adsorption of coronene, with only marginal changes in the relative intensity of the diffraction spots with respect to the background signal. This indicates a pseudomorphic growth and an aperiodic order of coronene on the i-Al–Pd–Mn surface, similar to previous findings for inorganic [10–12, 20, 21, 39] and organic adsorbates [22–24] on quasicrystal surfaces.

In figure 1(d), a large area overview STM image is presented which illustrates the smooth and uniform growth of coronene over multiple terraces. The absence of molecular 3D islands clearly indicates the dominant role of the molecule–surface interaction in comparison to the intermolecular coupling. The local arrangement of coronene on i-Al–Pd–Mn quasicrystal surface can be deduced from the STM data in figure 2. The molecular arrangement itself is demonstrated in the STM image with intermolecular resolution in figure 2(a) ($T_{\text{sample}} = 100$ K). The coronene molecules appear as bright point-like features which form a homogeneous overlayer over the entire surface. The typical size of this feature is 1 nm [40–42]. Importantly, there is no translational symmetry between the coronene molecules at any given location on the sample surface. This is consistent with the fast Fourier transform (FFT) of the STM in figure 2(b), which reveals a clear 10 f rotational symmetry. It is important to note that the FFT only reveals the symmetry of the first layer, which, in our case, is the molecular layer. Thus, the missing translational symmetry in real space of the coronene molecules and its 10 f rotational symmetry clearly proves the formation of an aperiodic order of the 2D coronene overlayer. Interestingly, the 10 f symmetry of the molecular overlayer also follows the 10 f symmetry (including mirror symmetry) of the i-Al–Pd–Mn quasicrystal surface. This suggests a direct influence of the surface structure on the quasiperiodic arrangement of the molecular overlayer, in agreement with our LEED analysis.

The quasicrystalline order of the coronene layer is not only reflected in the FFT of the STM image, but also directly visible in the STM image in figure 2(a). Upon close inspection, it becomes clear that the



coronene molecules form pentagonal motifs that are commonly associated with the quasicrystalline order of icosahedral quasicrystalline surfaces [11, 12, 16, 19]. Interestingly, we observe two types of pentagon motifs consisting of coronene molecules (figures 2(c) and (d)). One pentagon motif exhibits a void in its center position (empty-center pentagon motif, figure 2(c)), the other one reveals an additional coronene molecule at its center (filled-center pentagon motif, figure 2(d)). We have marked these pentagon motifs in figures 2(a)–(d) in identical colors.

In analogy to the pentagons, we further identified empty-center and filled-center circular motifs. They are formed by a set of coronene molecules arranged in a ring-like structure surrounding either a void (missing coronene molecule, empty-center circular motif, dashed circle) or an additional coronene molecule (filled-center circular motif, solid circle) as shown in figure 2(a). The empty-center circular-motifs typically consist of 6 to 8 molecules with a diameter of about 6 nm. The filled-center circular-motifs are formed by 8 to 9 molecules located on the ring and one coronene molecule located at the center. In all cases, the average intermolecular distance between neighboring molecules forming pentagon and circular motifs is 1.7 ± 0.1 nm.

To understand the arrangement of coronene molecules in pentagonal and circular motifs, we turn to the P1 Penrose tiling [43]. The P1 Penrose tiling is the most simple mathematical model to explain quasicrystalline order in 2D space for a $5f$ symmetric structure. This tiling model has also been successfully applied to describe the atomic structure of the bare i-Al–Pd–Mn quasicrystal surface as confirmed by DFT calculations [16, 19, 44, 45] and has therefore been chosen as our model.

The P1 Penrose tiling consists of four fundamental units: *star*, *boat*, *pentagon* and *thin rhombus*. Using specific matching rules [43], this model allows one to fill the entire 2D plain with an aperiodic and $5f$ symmetric structure with these fundamental units. An exemplary arrangement of these units in the 2D

plane is shown in figure 2(e) for a small part of the surface. We use this model and its characteristic motifs to identify characteristic signatures of the quasicrystalline order of the molecular layer in our experiment.

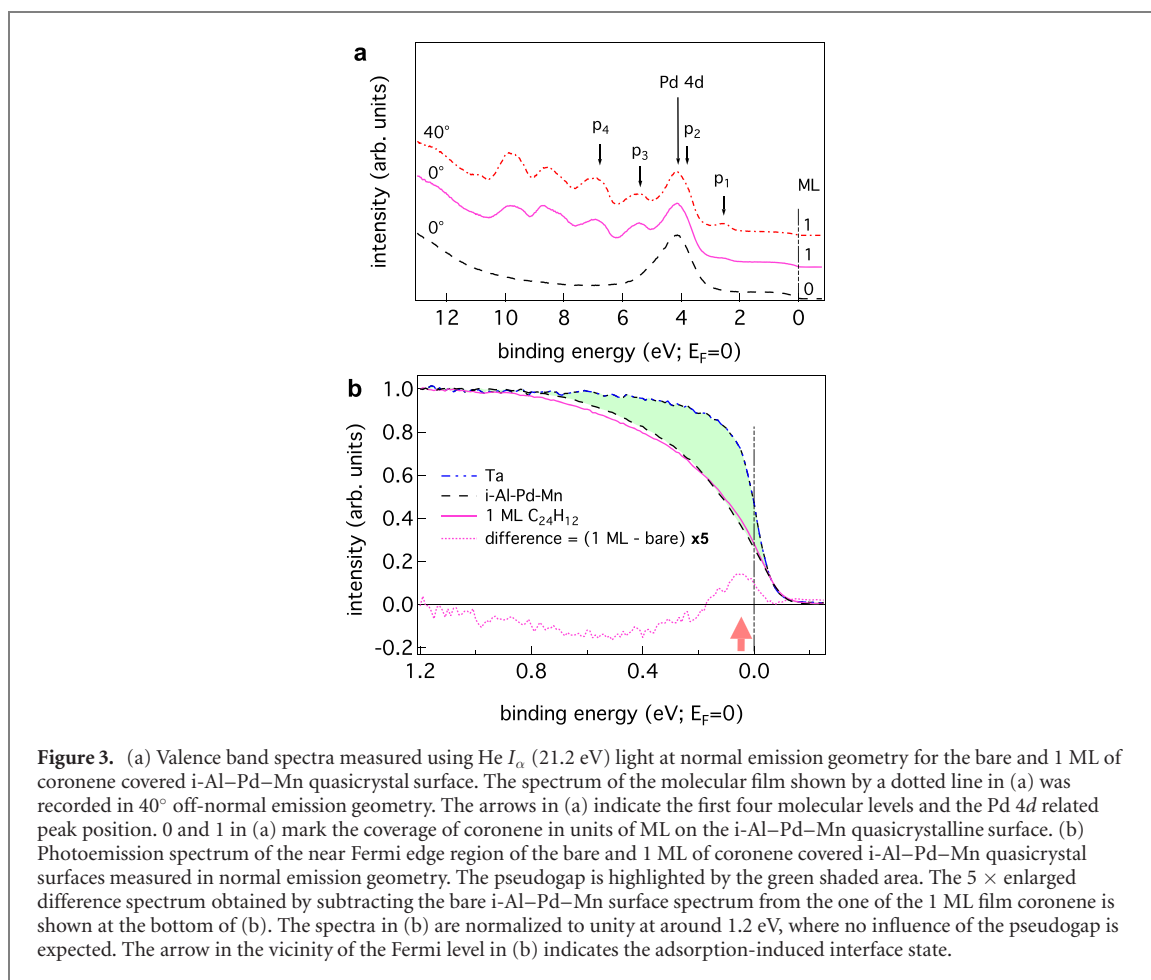
In this model, we can primarily identify two different types of pentagon motifs, namely the star-centered pentagon (SCP, dashed-green) and the pentagon-centered pentagon (PCP, continuous-blue) motifs. The SCP consists of five pentagon tile units, while the PCP consists of six pentagon tile units. These different pentagon motifs of the P1 Penrose tiling can directly explain the two different pentagon-like arrangements of coronene molecules on the surface assuming that only one coronene molecule adsorbs on one pentagonal tile. For the PCP motif, five coronene molecules adsorb on the outer pentagon tiles forming a five-fold symmetric pentagon-like arrangement. An additional coronene molecule can adsorb on the pentagon tile in the center of the PCP motif resulting in the pentagon-like arrangement of six coronene molecules observed in the experiment. For the SCP motifs, the center position is occupied by the star-like tile. The latter tile seems to be a less preferred adsorption position (due to the size/shape mismatch between the tile and coronene molecules) compared to the pentagon tile and hence cannot host an additional coronene molecule leaving a void in the center of the pentagon-like coronene arrangement. The existence of both pentagon-like motifs in the experiment again confirms the quasicrystalline order of the coronene overlayer that is inherent in the P1 Penrose tiling model.

Next, we discuss the origin of circular motifs of coronene molecules observed in figure 2(a) (continuous-blue and dashed-green circles) using the P1 Penrose tiling model. These motifs can be qualitatively understood by the local isomorphism [3, 46] of the quasiperiodic structure, i.e. any specific area of interest with a specific set of basic tiles can also be found in the other neighboring locations. In a quasiperiodic 2D structure, the 2D space is filled with an aperiodic arrangement of certain motifs such as the PCP and SCP motifs discussed above. Due to the aperiodic arrangement, the areas between these well recognizable motifs is never identical and must be filled with different arrangements of fundamental tiles. In most simple cases, these arbitrary arrangement of tiles results in the formation of circular motifs, as highlighted for instance with continuous-blue colored circle in figure 2(e), where 10 pentagons are joined together enclosing a circular motif. Other circular motifs are indicated by dashed-green colored rings in figure 2(e). Circular motifs are hence the simplest local isomorphism that can be identified within the P1 Penrose tiling model. To match the theoretically expected circular motifs to our experimental findings, we again have to assume that coronene molecules preferentially occupy the pentagon tiles, and not the star, rhombus and boat tiles. In this way, it is possible to correlate the experimentally observed filled or empty-center circular motifs with the P1 Penrose model for an aperiodic surface. The pentagon selective adsorption of coronene further explains the many voids in the coronene film on the i-Al–Pd–Mn surface. This high density of voids is also responsible for the rather irregular appearance of the spatial arrangement of coronene molecules in our large scale STM image in figure 2(a).

Although the P1 Penrose tiling model can qualitatively describe the pentagonal and circular coronene motifs on the surface, it cannot directly explain the experimentally observed intermolecular distance of 1.7 nm. In particular, the intermolecular distance is significantly larger than the characteristic edge length of the fundamental P1 Penrose tiling model (0.78 nm [16, 44]) used for the bare i-Al–Pd–Mn surface and of the τ -scaled P1 tiling model (1.26 nm, $\tau = 1.618$) used to model atomic adsorbates such as Pb. On the other hand, the intermolecular distance is smaller compared to the edge length of the τ^2 -scaled P1 tiling model (2.03 nm). This conundrum can only be resolved when considering the Gaussian-like distribution function of the intermolecular distance between neighboring coronene molecules, which exhibits a rather large full width at half maximum (FWHM) of 0.7 nm. Such a large FWHM points to a strong variation of the intermolecular distance, at least between the limits of the characteristic edge lengths of the τ - and τ^2 -scaled P1 tiling model. Based on this variation of the intermolecular distance, we must conclude that the characteristic and well-defined edge length of the surface tiles cannot determine the adsorption position of coronene on the i-Al–Pd–Mn surface. Instead, we propose that the coronene position is defined by the local atomic structure of the surface underneath the molecules. Only such a site-specific molecule–surface interaction can account for the large variation of the experimentally observed intermolecular distance as the local atomic surface structure differs for each pentagonal motif of the i-Al–Pd–Mn surface [16].

Overall, our structural characterization of the coronene film on the i-Al–Pd–Mn surface reveals clear indications of a quasiperiodic arrangement of the molecular film. In particular, modeling the local molecular motifs in the framework of the P1 Penrose tiling allows us to identify the pentagonal sites as the favorable adsorption position of coronene on the i-Al–Pd–Mn surface. This clearly indicates that the structure formation of the coronene overlayer is determined by the molecule–surface interaction and the surface potential landscape of the quasicrystalline surface.

We now turn to the electronic properties of the quasicrystalline molecular film on the quasicrystal surface. An overview of the electronic valence band structure is shown in the valence band spectra measured at normal emission geometry in figure 3(a). The data for the bare i-Al–Pd–Mn surface and 1 ML



of coronene on the i-Al-Pd-Mn surface are shown as dashed black and continuous pink line, respectively. For the bare i-Al-Pd-Mn surface, a peak originating from the Pd 4d states is visible at a binding energy of $E_B \approx 4.1$ eV [47–49]. For the coronene covered surface, the signature of the HOMO of coronene appears at $E_B \approx 2.5$ eV (labeled as p_1). p_1 is more clearly visible in the spectrum recorded at 40° off-normal emission (dotted red line). The enhanced intensity of the molecular features in comparison to substrate states at larger emission angles is due to the enhanced surface sensitivity at grazing incidence and the strong angular dependence of the photoemission intensity distribution of molecular materials [30, 31, 50–52]. The HOMO signature is the first peak of a series of molecular features that are separated in energy by nearly 1.5 eV [53]. p_2 is the signature of a subsequent molecular orbital (HOMO–1) with lower binding energy and appears as a shoulder of the Pd 4d related peak at $E_B \approx 3.8$ eV.

We have further investigated the electronic structure around the Fermi level. This part of the band structure exhibits the most distinct electronic signature of quasicrystal materials: a reduced density of states (DOS) known as pseudogap [2, 21, 47–49]. The existence of a pseudogap is regarded as a necessary and essential spectroscopic signature for quasicrystals. Pseudogaps are observed for a variety of different quasicrystal surfaces with various pseudogap values depending on the material and the probing depth of the employed spectroscopic technique [12, 21, 48, 49]. In most cases, the pseudogap of a particular surface remains intact or even becomes more pronounced after the adsorption of inorganic materials forming aperiodically ordered overlayers on quasicrystalline substrates [12, 17, 20].

In our case, we investigate the nature of the pseudogap for a ML film of coronene, which is shown in figure 3(b). For comparison, the spectrum of the metallic Ta sample plate is included as a blue dotted line. The suppression of DOS for bare i-Al-Pd-Mn around the Fermi energy compared to the metal Ta is indicated by the green shaded area. The latter highlights the pseudogap. The overall spectral shape of the pseudogap of the i-Al-Pd-Mn surface remains similar after the adsorption of one ML of coronene. Small changes of the spectral lineshape are better visible in the difference curve obtained by subtracting the bare i-Al-Pd-Mn surface spectrum from the 1 ML coronene spectrum. The difference curve is magnified by a factor of five and is included at the bottom of figure 3(b). It clearly shows that the pseudogap persists after the adsorption of coronene, thus confirming the quasicrystalline nature of the coronene/i-Al-Pd-Mn interface.

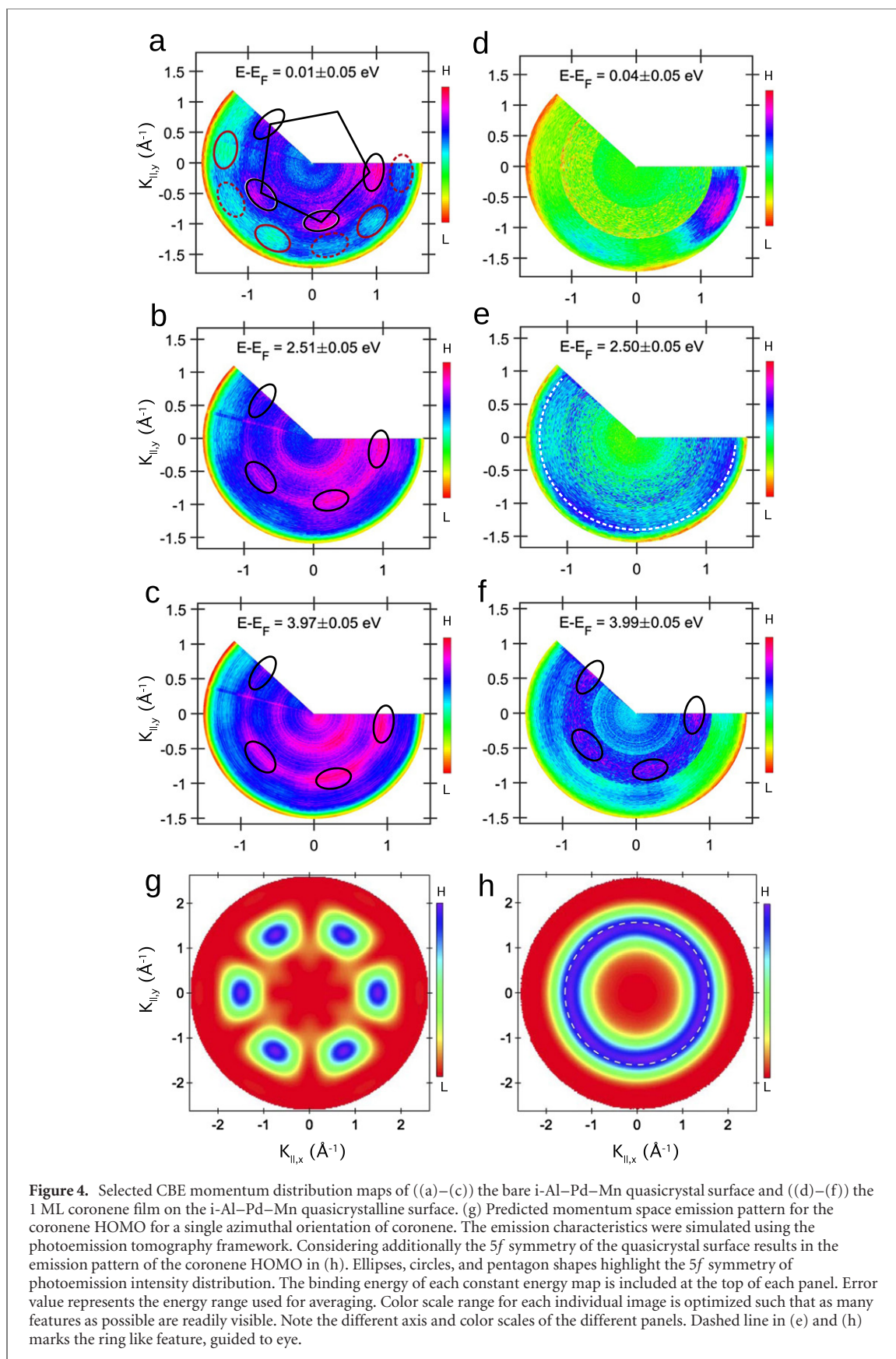
Most interestingly, we find another peak-like spectral feature in the difference curve at $E_B \approx 50$ meV, indicated by an arrow in figure 3(b). A comparable spectroscopic feature has never been observed for any inorganic adsorbates on a quasicrystal surface, for instance, K and Sn covered i-Al–Pd–Mn surfaces [21, 39, 54]. In contrast, the emergence of new states close to the Fermi energy is frequently observed for molecular adsorbates on noble metals [55–61]. They are the result of a charge redistribution between the surface and the adsorbate layer which leads to an, at least, partial occupation of the otherwise lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of the adsorbates. These LUMO-derived states can be regarded as a spectroscopic signature of a (at least) partial chemical interaction between the molecule and the surface. In analogy, we propose that this new state is the signature of the chemical interaction between coronene and the i-Al–Pd–Mn surface. The small intensity of this peak is hence a result of the extremely small charge transfer between the molecule and the surface, possibly due to the low density of substrate states in the pseudogap. Since this tiny peak appears due to the presence of the organic adsorbate, we refer to this peak as adsorption-induced interface state.

To gain further insights into electronic properties of the coronene/i-Al–Pd–Mn interface, we recorded momentum-resolved photoemission data throughout the entire valence band structure for the bare and coronene covered i-Al–Pd–Mn surface. Selected constant binding energy (CBE) maps for the bare and coronene covered i-Al–Pd–Mn surface are shown in figure 4.

We first focus on the CBE maps of the bare i-Al–Pd–Mn surface, since momentum-resolved photoemission data have not been reported so far for any 3D icosahedral quasicrystal surface. The Fermi surface map ($E_B = 0$ eV) of the bare i-Al–Pd–Mn surface (figure 4(a)) reveals an overall $5f$ symmetric photoemission pattern with distinct maxima distributed on a circle with a radius ($R_{|k|}$) $\approx 0.9 \text{ \AA}^{-1}$. In particular, we find four elliptical emission features (marked by black ellipses in figure 4(a)) in the measured momentum space range that are separated from each other by 72° . The positions of these emission maxima in momentum space hence match very well with the four vertexes of a pentagon marked in figure 4(a). Note that no symmetrization procedure was applied to these photoemission data. Therefore, these data provide unambiguous evidence for the existence of a $5f$ symmetric emission pattern that is characteristic for a quasicrystal in momentum space. The outlined momentum space emission features appear as ellipses and not circles. This is caused by an intrinsic effect within the photoemission tomography framework as shown in figure 4(g). In addition, the elliptic effect is enhanced due to an asymmetric angular resolution in the azimuthal direction compared to the radial direction.

In addition, we observe two sets of systematically modulated intensities for larger $R_{|k|} \approx 1.4 \text{ \AA}^{-1}$, as shown by the dashed (weak in intensity) and continuous (strong in intensity) red colored ellipses in figure 4(a). These ellipses on the outer ring are separated by about 36° and thus show a $10f$ rotational symmetry. Similar, the CBE maps at larger binding energies of about 2.5 eV (figure 4(b)) and 4 eV (figure 4(c)) also reveal well-defined emission features in momentum space forming a $5f$ symmetric emission pattern as marked by ellipses. These findings are again a clear spectroscopic confirmation that the energy and momentum distributions of the electrons follow in the structural symmetry of the quasicrystal itself.

The CBE maps at these selected energies change significantly upon the adsorption of coronene on the i-Al–Pd–Mn surface (figures 4(d)–(f)). The photoemission signals from the substrate states are smeared out and attenuated due to the formation of the molecular layer. In fact, the $5f$ symmetric emission pattern is only visible in the CBE map at $E_B = 4$ eV (figure 4(f)), which originates from the Pd $4d$ states of the substrate. The CBE maps at $E_B = 2.5$ eV and 0 eV are attributed to the spectroscopic signatures of the coronene HOMO and the adsorption induced interface state, respectively. The CBE map of the coronene HOMO consists of the concentric ring-like emission features with marginal azimuthal intensity modulations in momentum space. The inner ring-like feature at $R_{|k|, 1} \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$ can also be observed as a background signal in the corresponding CBE map of the bare surface and is hence attributed to a residual photoemission signal of substrate states. In contrast, the second ring-like features at $R_{|k|, 2} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ has not been observed for the bare surface and hence represents the photoemission signal of the coronene HOMO (dashed line in figure 4(e)). To support this assignment, we have calculated the photoemission signal of the coronene HOMO level using the photoemission tomography formalism [50, 62]. The photoemission pattern calculated for an isolated molecule in a single orientation is shown in figure 4(g). It consists of six well-defined maxima at a distance of $R_{|k|, \text{HOMO}} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$ from the center of the surface Brillouin zone [31]. The quasiperiodic lateral order of the molecular adsorbates on the surface coincides with the existence of different azimuthal molecular orientations according to the $5f$ symmetry of the surface. These different orientations are caused by different rotational domains on the surface and/or by structurally inequivalent molecules within one domain on the surface. When combining the $5f$ symmetry of the quasicrystalline surface with the six-fold symmetric emission pattern of a single coronene molecule, we obtain the molecular emission pattern as shown in figure 4(h) (dashed line). Every structure is smeared



out due to the large FWHM of the emission maxima of the single coronene molecules in momentum space, resulting in a homogeneous ring-like emission feature with $R_{|k|, \text{HOMO}} \approx 1.5 \text{ \AA}^{-1}$. This consideration resembles the overall emission characteristics of the CBE map at $E_B = 2.4 \text{ eV}$ and hence supports our assignment of this spectroscopic feature to the HOMO of coronene on the *i*-Al–Pd–Mn quasicrystal surface.

Similar, the CBE map of the new adsorption induced interface state at $E_B = 0$ eV only reveals a ring-like emission feature with an azimuthal intensity modulation at $R_{|k|} \approx 1.3 \text{ \AA}^{-1}$. Such an almost ring-like emission pattern is consistent with a molecular state of flat molecules adsorbed on a $5f$ symmetric surface as discussed above in detail for the coronene HOMO (see figure 4(h)). Hence, this finding suggests an at least partial molecular character of the adsorption induced interface state as supported by the difference spectrum in figure 3(b). Importantly, the azimuthal intensity modulation visible in figure 4(d) cannot be explained by a simple model considering only isolated, non-interaction coronene molecules. We propose that this strong intensity modulation can be the signature of the molecule–surface interaction of the planar coronene molecule on the quasicrystalline surface.

4. Conclusion

In conclusion, we have investigated the structure formation and the electronic interfacial properties of the prototypical aromatic molecule coronene on the quasicrystalline i-Al–Pd–Mn surface. Combining LEED and STM, we are able to demonstrate that coronene follows the quasicrystalline order of the i-Al–Pd–Mn surface: the diffraction pattern reveals the characteristic $5f$ symmetry of the quasicrystal surface while STM uncovers the lack of any translational symmetry of the molecular overlayer. Moreover, the local aperiodic arrangement of the coronene molecules on i-Al–Pd–Mn can be modeled by the P1 Penrose tiling. This enables us to identify two types of pentagon and circular motifs as the dominant building blocks of the quasiperiodic order, in agreement with the tiling model for the bare i-Al–Pd–Mn surface. Similarly, the electronic valence band structure of the coronene ML film on i-Al–Pd–Mn reveals clear signatures of an interface with quasiperiodic order. The pseudogap of bare i-Al–Pd–Mn surface persists even after the adsorption of one layer of coronene providing clear evidence for the quasicrystalline nature of the interface. Even more interestingly, the spectroscopic signal within the pseudogap exhibits an adsorption induced interface state in the vicinity of the Fermi level that reveals at least partial molecular character. We attribute this new interface state to an at least partial chemical interaction between the quasicrystalline surface and the molecular adsorbates leading to a small charge transfer from the surface into the molecular layer. Therefore, we propose that the quasicrystalline order of the molecular adsorbate layer is the result of the quasicrystalline order of the surface itself that is imprinted onto the adsorbate layer by partial chemical interaction (weak chemisorption) between the molecular adsorbates and the quasicrystalline surface. Tuning the molecule–surface interaction in such systems hence opens a new way to design quasicrystalline order in a manifold of functional molecular materials on quasicrystalline surfaces.

Acknowledgments

The work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation)—TRR 173-268565370 (Project B05). MM acknowledges support by the Carl-Zeiss Stiftung for a post-doctoral fellowship. We thank Johannes Stöckl and Benito Arnoldi for fruitful discussions and their help during the preparation of data analysis script and the ARPES data acquisition. DLS and TAL acknowledge support by the Office of Science, Basic Energy Sciences, Materials Sciences, and Engineering Division of the US Department of Energy (USDOE), under Contract No. DE-AC02-07CH11358 with the US Department of Energy.

ORCID iDs

M Maniraj  <https://orcid.org/0000-0001-7305-1368>
S R Barman  <https://orcid.org/0000-0002-2517-6286>
S Mathias  <https://orcid.org/0000-0002-1255-521X>
B Stadtmüller  <https://orcid.org/0000-0001-8439-434X>

References

- [1] Shechtman D, Blech I, Gratias D and Cahn J W 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1951
- [2] Stadnik Z M (ed) 1999 *Physical Properties of Quasicrystals* (Berlin: Springer)
- [3] Steurer W and Deloudi S 2009 *Crystallography of Quasicrystals: Concepts, Methods and Structures* (Berlin: Springer)
- [4] Bindi L, Steinhardt P J, Yao N and Lu P J 2009 *Science* **324** 1306
- [5] Steinhardt P J and Bindi L 2012 *Rep. Prog. Phys.* **75** 092601
- [6] Förster S, Meinel K, Hammer R, Trautmann M and Widdra W 2013 *Nature* **502** 215

- [7] Iacovella C R, Keys A S and Glotzer S C 2011 *Proc. Natl Acad. Sci.* **108** 20935
- [8] Ahn S J et al 2018 *Science* **361** 782–6
- [9] Yao W et al 2018 *Proc. Natl Acad. Sci.* **115** 6928–33
- [10] Franke K J, Sharma H R, Theis W, Gille P, Ebert P and Rieder K H 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 156104
- [11] Sharma H R et al 2013 *Nat. Commun.* **4**
- [12] Ledieu J, Leung L, Wearing L H, McGrath R, Lograsso T A, Wu D and Fournée V 2008 *Phys. Rev. B* **77** 073409
- [13] Ledieu J, Hoeft J T, Reid D E, Smerdon J A, Diehl R D, Ferralis N, Lograsso T A, Ross A R and McGrath R 2005 *Phys. Rev. B* **72** 035420
- [14] Sharma H R, Fournée V, Shimoda M, Ross A R, Lograsso T A, Gille P and Tsai A P 2008 *Phys. Rev. B* **78** 155416
- [15] Sharma H R, Shimoda M, Ross A R, Lograsso T A and Tsai A P 2005 *Phys. Rev. B* **72** 045428
- [16] Krajčí M, Hafner J, Ledieu J, Fournée V and McGrath R 2010 *Phys. Rev. B* **82** 085417
- [17] Shukla A K, Dhaka R S, Biswas C, Banik S, Barman S R, Horn K, Ebert P and Urban K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 054432
- [18] Shukla A K et al 2009 *J. Phys.: Condens. Matter* **21** 405005
- [19] Ledieu J, Krajčí M, Hafner J, Leung L, Wearing L H, McGrath R, Lograsso T A, Wu D and Fournée V 2009 *Phys. Rev. B* **79** 165430
- [20] Singh V K et al 2020 *Phys. Rev. Res.* **2** 013023
- [21] Maniraj M, Rai A, Barman S R, Krajčí M, Schlögl D L, Lograsso T A and Horn K 2014 *Phys. Rev. B* **90** 115407
- [22] Fournée V, Gaudry É, Ledieu J, de Weerd M-C, Wu D and Lograsso T 2014 *ACS Nano* **8** 3646
- [23] Smerdon J A et al 2014 *Nano Lett.* **14** 1184
- [24] Kalashnyk N, Ledieu J, Gaudry É, Cui C, Tsai A-P and Fournée V 2018 *Nano Res.* **11** 2129
- [25] Ledieu J, Muryn C A, Thornton G, Diehl R D, Lograsso T A, Delaney D W and McGrath R 2001 *Surf. Sci.* **472** 89
- [26] Zollner E M, Schenk S, Förster S and Widdra W 2019 *Phys. Rev. B* **100** 205414
- [27] Altman E I and Colton R J 1993 *Phys. Rev. B* **48** 18244
- [28] Bauert T, Merz L, Bandera D, Parschau M, Siegel J S and Ernst K-H 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 3460
- [29] France C B, Schroeder P G, Forsythe J C and Parkinson B A 2003 *Langmuir* **19** 1274
- [30] Haag N et al 2020 *Phys. Rev. B* **101** 165422
- [31] Wiefner M, Rodríguez Lastra N S, Ziroff J, Förster F, Puschnig P, Dössel L, Müllen K, Schöll A and Reinert F 2012 *New J. Phys.* **14** 113008
- [32] Wang S, Tan L Z, Wang W, Louie S G and Lin N 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 196803
- [33] Kwon S and Choi W K 2015 *Sci. Rep.* **5** 17834
- [34] Puschnig P and Lüftner D 2015 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **200** 193
- [35] Udhardt C, Otto F, Huempfer T, Schröter B, Forker R and Fritz T 2018 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **227** 40
- [36] Maniraj M et al 2019 *Commun. Phys.* **2** 12
- [37] Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez J M, Colchero J, Gómez-Herrero J and Baro A M 2007 *Rev. Sci. Instrum.* **78** 013705
- [38] Nečas D and Klapetek P 2011 *Open Phys.* **10** 181
- [39] Shukla A K et al 2009 *Phys. Rev. B* **79** 134206
- [40] Martínez-Blanco J, Klingsporn M and Horn K 2010 *Surf. Sci.* **604** 523
- [41] Wang B, Ma X, Caffio M, Schaub R and Li W-X 2011 *Nano Lett.* **11** 424
- [42] Huempfer T, Sojka F, Forker R and Fritz T 2015 *Surf. Sci.* **639** 80
- [43] Penrose R 1979 *Math. Intel.* **2** 32
- [44] Krajčí M, Hafner J, Ledieu J and McGrath R 2006 *Phys. Rev. B* **73** 024202
- [45] Krajčí M and Hafner J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 134202
- [46] Levine D 1986 *J. Phys. Colloques* **47** C3–125
- [47] Neuhold G, Barman S R, Horn K, Theis W, Ebert P and Urban K 1998 *Phys. Rev. B* **58** 734
- [48] Nayak J et al 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 216403
- [49] Stadnik Z M, Purdie D, Baer Y and Lograsso T A 2001 *Phys. Rev. B* **64** 214202
- [50] Puschnig P et al 2009 *Science* **326** 702
- [51] Willenbockel M et al 2013 *New J. Phys.* **15** 033017
- [52] Jansen M et al 2020 *New J. Phys.* **22** 063012
- [53] Curcio D, Omicciuolo L, Pozzo M, Lacovig P, Lizzit S, Jabeen N, Petaccia L, Alfè D and Baraldi A 2016 *J. Am. Chem. Soc.* **138** 3395
- [54] Barman S R et al 2017 arXiv:1704.06783v1 [Cond-Mat]
- [55] Zou Y, Kilian L, Schöll A, Schmidt T, Fink R and Umbach E 2006 *Surf. Sci.* **600** 1240
- [56] Duhm S, Gerlach A, Salzmann I, Bröker B, Johnson R L, Schreiber F and Koch N 2008 *Org. Electron.* **9** 111
- [57] Tamai A, Seitsonen A P, Baumberger F, Hengsberger M, Shen Z-X, Greber T and Osterwalder J 2008 *Phys. Rev. B* **77** 075134
- [58] Methfessel T, Steil S, Baadji N, Großmann N, Köffler K, Sanvito S, Aeschlimann M, Cinchetti M and Elmers H J 2011 *Phys. Rev. B* **84** 224403
- [59] Steil S et al 2013 *Nat. Phys.* **9** 242
- [60] Willenbockel M, Lüftner D, Stadtmüller B, Koller G, Kumpf C, Soubatch S, Puschnig P, Ramsey M G and Tautz F S 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 1530
- [61] Armbrust N, Schiller F, Gütde J and Höfer U 2017 *Sci. Rep.* **7** 46561
- [62] Graus M, Grimm M, Metzger C, Dauth M, Tusche C, Kirschner J, Kümmel S, Schöll A and Reinert F 2016 *Phys. Rev. Lett.* **116** 147601

4) L. Lyu, M. Mahalingam, S. Mousavion, **S. Becker**, H. Huang, M. Aeschlimann, und Benjamin Stadtmüller

„Thermal-Driven Formation of 2D Nanoporous Networks on Metal Surfaces“

J. Phys. Chem. C (2019), 123, 26263–26271

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06327>

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung lag in der Unterstützung bei der Durchführung der STM- und LEED Messungen. Zudem wurden die Ergebnisse der Analyse mit den anderen Autoren diskutiert. Darüber hinaus habe ich beim Erstellen und der Korrektur des Manuskripts mitgewirkt.

Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann und Lu Lyu konzipierten das Forschungsprojekt. Benjamin Stadtmüller führte die Paarpotential Simulationen durch. Alle Autoren trugen zum Manuskript bei. Martin Aeschlimann und Benjamin Stadtmüller waren die Betreuer von Lu Lyu, Maniraj Mahalingam, Sina Mousavion und Sebastian Becker.



RightsLink®



Home



Help



Email Support



Sign in



Create Account

Thermal-Driven Formation of 2D Nanoporous Networks on Metal Surfaces

Author: Lu Lyu, Maniraj Mahalingam, Sina Mousavion, et al

Publication: The Journal of Physical Chemistry C

Publisher: American Chemical Society

Date: Oct 1, 2019

Copyright © 2019, American Chemical Society



PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms & Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any other uses, please submit a new request.

Thermal-Driven Formation of 2D Nanoporous Networks on Metal Surfaces

Lu Lyu,[†] Maniraj Mahalingam,[†] Sina Mousavion,[†] Sebastian Becker,^{†,‡} Han Huang,^{*,§} Martin Aeschlimann,[†] and Benjamin Stadtmüller^{*,†,||}

[†]Department of Physics and Research Center OPTIMAS, University of Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse 46, 67663 Kaiserslautern, Germany

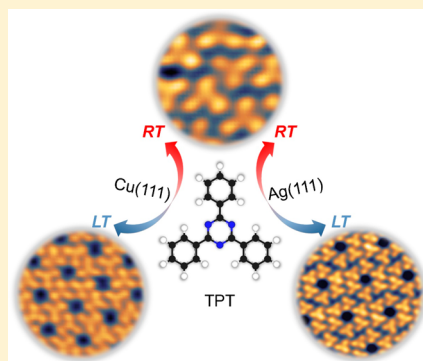
[‡]Department of Chemistry, University of Kaiserslautern, Erwin-Schrödinger-Strasse 52, 67663 Kaiserslautern, Germany

[§]Institute of Super-microstructure and Ultrafast Process in Advanced Materials, School of Physics and Electronics, The Central South University, Changsha, Hunan 410083, P. R. China

^{||}Graduate School of Excellence Materials Science in Mainz, Erwin-Schrödinger-Strasse 46, 67663 Kaiserslautern, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Controlling the quantum confinement of (spin-dependent) electronic states by material design opens a unique avenue to accelerate the implementation of quantum technology in next generation photonic and spintronic applications. In the nanoworld, two-dimensional porous molecular networks have emerged as highly tunable material platform for the realization of exotic quantum phases for which the nanopores can be tuned by chemical functionalization of the size and shape of the molecules. Here, we demonstrate a new approach to control the periodicity, size, and barrier width in 2D porous molecular networks on surface by tuning the balance between intermolecular and molecule–surface interactions using temperature. At 106 K, the prototypical TPT molecules form nanoporous networks with different periodicity and barrier width depending on the surface reactivity. The network structures continuously transform into a close-packed molecular structure at room temperature. This reversible structural phase transition can be attributed to an entropy-driven loss of long-range order at higher temperature coinciding with a modification of the molecular adsorption site on the surface. Our findings hence open a new way to design the quantum confinement of electrons in porous structures on surfaces by external stimuli such as temperature or laser-assisted thermal activation of the molecule–metal hybrid system.



INTRODUCTION

In the past decade, molecular porous materials, such as covalent organic frameworks (COFs),¹ metal–organic frameworks (MOFs),² and two-dimensional (2D) molecular porous networks (MPNs),³ have emerged as highly flexible platforms with exceptional properties in molecular catalysis, adsorption, separation, and energy storage.⁴ Among these materials, low-dimensional molecular porous networks on surfaces are of particular interest for future applications since they can be easily fabricated with long-range order using molecular self-assembly processes.⁵ The structural tunability of the size and the shape of the pores in the molecular networks opens a diverse possibility to template surfaces, for instance, for hosting guest molecules and atoms in the pores,^{6,7} to create nanoreactors for surface catalysis,⁸ or to confine surface electrons in tunable 2D quantum well structures.^{9,10} The latter can lead to the formation of new tunable quantum states at surfaces, such as topological or quantum anomalous Hall insulators, which is highly desirable for future applications.^{11,12}

So far, tremendous efforts have been devoted to the fabrication of 2D porous networks on surfaces and to

determine the fundamental interactions stabilizing the structural order of these molecular networks.^{3,13} The most stable network structures can be realized by either a direct covalent bonding between neighboring molecules or by coordinated interactions between molecular units and metallic centers in metal–organic networks. In these cases, the network structure is mainly determined by the directionality of the intermolecular bonding, while the molecule–surface interaction does not play any decisive role for the network structure. The latter interaction mainly comes into play for 2D porous networks with significantly weaker intermolecular interactions mediated either by hydrogen bonding or by van der Waals interactions between the network molecules. In these cases, the shape and periodicity of the 2D porous network is determined by a delicate balance between the intermolecular and molecule–surface interactions.^{14,15} This offers the unique opportunity to controllably alter the structure

Received: July 3, 2019

Revised: September 20, 2019

Published: October 3, 2019

of the molecular films on surfaces by tuning the strength of the molecule–surface interaction, for instance, by changing the surface reactivity or by employing external stimuli such as light and/or temperature. In turn, this high flexibility allows one to tailor the lateral dimensions of the nanopores in these networks (e.g., porous size and shape) and hence to alter the potential well for the quantum confinement of electrons in these low-dimensional structures on surfaces. However, clear strategies to alter the balance between the different interfacial interaction mechanisms of 2D molecular networks on surfaces are still elusive so far.

Therefore, in this work, we will address the influence of the surface reactivity and temperature on the supramolecular self-assembly process that potentially plays the key role for designing porous nanoplatforms.¹⁶ As a prototypical molecular adsorbate, we use the C_3 -symmetric molecule 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine (TPT), which consists of a central triazine ring and three peripheral phenyl groups as shown in Figure 1a. The

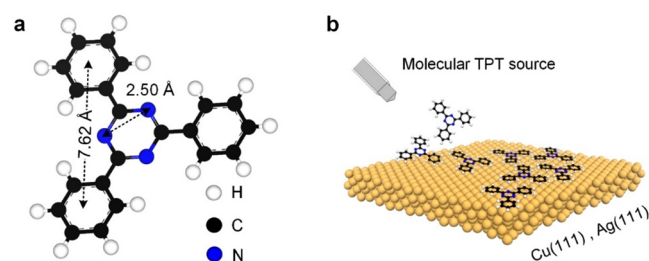


Figure 1. (a) Ball-and-stick model of the TPT molecule and (b) schematic sample preparation of TPT on Cu(111) and Ag(111) surfaces.

absence of specific functional end groups or oxygen atoms prevents the formation of covalent or hydrogen bonds between neighboring molecules. As a consequence, the structure formation is expected to be determined by the interplay between intermolecular and molecule–surface interactions which is also supported by a previous study.¹⁷ Here, we study the temperature-dependent phase transition of a monolayer film of TPT molecules on the Cu(111) and the Ag(111) surface using variable-temperature scanning tunnelling microscopy (VT-STM) and low-energy electron diffraction (LEED).

EXPERIMENTAL METHODS

All experiments were carried out in a custom-built multi-chamber ultrahigh-vacuum (UHV) system housed on Omicron MULTIPROBE.¹⁸ Prior to the molecule deposition, the single-crystal surfaces Cu(111) and Ag(111) were processed by several cycles of Ar ion sputtering and subsequent annealing (~ 820 K, resistive heating). The cleanliness and the surface morphology were inspected by recording large-scale STM images and conducting low-energy electron diffraction (LEED) experiments. The TPT powder (Sigma-Aldrich, purity 98%) was further purified in advance (outgassing at 403 K, >24 h) in an organic molecular beam evaporator system (OMBE, base pressure $<10^{-9}$ mbar). Subsequently, TPT molecules were deposited onto Cu(111) and Ag(111), respectively, at a sublimation temperature of 413 K. During evaporation, the substrates were kept at 297 K (room temperature, RT), and the deposition rates of TPT were 0.28 ML min^{-1} on Cu(111) and 0.25 ML min^{-1} on Ag(111), respectively. The deposition rate was monitored by a quartz

crystal microbalance (QCM) and was calibrated by counting the molecular coverage in a large-scale STM at 106 K below one monolayer (one ML = one full monolayer of TPT nanoporous network at 106 K with flat lying molecules). The prepared samples were in situ transferred to a surface analysis chamber (base pressure $<5 \times 10^{-10}$ mbar), where the LEED experiments were performed in a temperature range between RT and 170 K (cooling by a cold N_2 gas stream). In an in situ STM chamber (VT-AFM XA, Omicron GmbH, base pressure $<2 \times 10^{-11}$ mbar), all STM images were recorded in constant current mode with the tunneling current I_t usually in the range of 70–90 pA. The bias voltage (V_{tip}) is applied to the STM tip; hence, the positive (negative) values correspond to tunneling into the occupied (unoccupied) states of the sample. During the STM measuring, the sample temperature can be tuned between RT and 106 K by a liquid N_2 cooling system (LakeShore 335 Temperature controller). The tungsten tips used in the STM experiments were first electrochemically etched and additionally cleaned in situ by sputtering (1.5–4.0 keV) and direct current heating. The STM images were processed with Nanotec Eletrnica WSxM software¹⁹ and Gwyddion software.²⁰

RESULTS AND DISCUSSION

Formation of 2D Nanoporous Networks on Metal Surfaces.

We start our discussion with the structure of a TPT monolayer film on Cu(111). After deposition at room temperature using organic molecular beam epitaxy (see Figure 1b), the TPT molecules form an ordered superstructure without further thermal activation. The corresponding LEED pattern and the STM data are shown in Figure 2. Both remain unchanged between RT and 170 K indicating the absence of any structural phase transition in this temperature range. The LEED pattern in Figure 2a displays well-resolved sharp diffraction spots corresponding to a high structural quality and large molecular islands of the TPT film. The first-order spots of the diffraction pattern are more clearly visible in the LEED data in the inset of Figure 2a which were obtained for a lower electron energy of 12 eV. The diffraction spots are arranged in a hexagonal pattern which can be modeled by a superstructure matrix $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$ (or wood's notation of $p(3 \times 3)$). The simulated diffraction pattern of the $p(3 \times 3)$ superstructure is superimposed onto the experimental diffraction pattern as yellow dashed circles and fully describes the experimental result.

The local arrangement of the TPT molecules can be deduced from the STM data in Figure 2b and c. The TPT molecules appear as triangular shaped objects with three bright circles by the three peripheral phenyl groups of the molecule, which generally indicate a higher adsorption height compared to the TPT central triazine group.²¹ We find a homogeneous, close-packed arrangement of lying TPT molecules with low defect density (RT phase). The fast Fourier transform (FFT) of the STM image in the inset of Figure 2b reveals an identical pattern as observed by LEED in the inset of Figure 2a. Interestingly, the periodicity of the $p(3 \times 3)$ superstructure of 7.65 Å is much smaller than the distance between the centers of two neighboring TPT molecules which was determined by STM ($d_{\text{TPT-TPT}} = 11.69 \text{ Å}$, marked by the black dash arrows in Figure 2d). On close inspection of the STM data, we find that the phenyl groups of the TPT molecules arrange in a long-range ordered pattern with a periodicity of approximately 7 Å

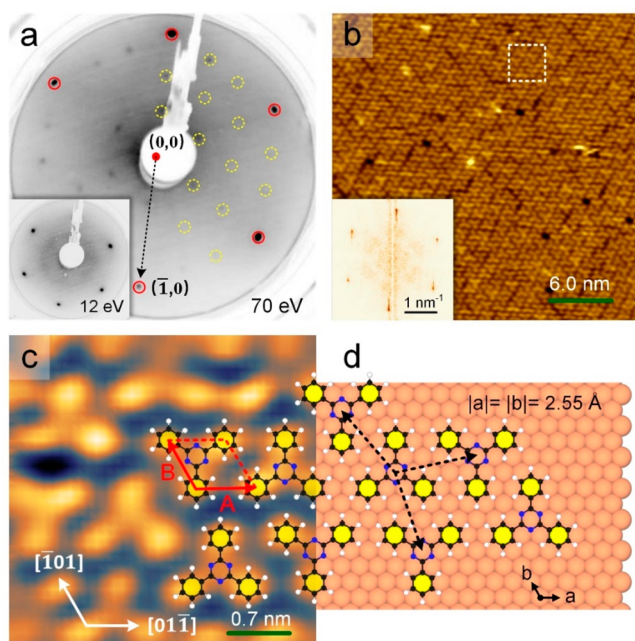


Figure 2. Close-packed structure (RT phase) of one ML TPT on Cu(111) at 170 K. (a) LEED pattern obtained at a beam energy 70 eV. The lower part of the LEED data is superimposed with a simulated diffraction pattern of a $\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$ superstructure (yellow dashed circles). The red circles indicate the substrate spots. A LEED pattern of the same structure recorded at 12 eV is shown in the inset. (b) Large-scale STM image ($V_{\text{tip}} = 0.20$ V) and corresponding FFT pattern (lower-left inset, direct comparison with 12 eV LEED pattern of (a)) indicating an ordered structure. (c) Intramolecular resolved STM image ($V_{\text{tip}} = 0.63$ V) recorded at the white square in panel (b). The unit cell of the superstructure determined is indicated by red vectors **A** and **B**. (d) Proposed structural model of TPT on Cu(111), showing the long-range order of the TPT phenyl groups (highlighted by the yellow filling spots). The black dash arrows indicate the nearest-neighbor TPT molecules.

(intra- and intermolecular distance between the phenyl groups, see yellow spots in Figure 2c, d). We hence propose that the diffraction pattern of the $p(3 \times 3)$ superstructure is caused by an intra- and intermolecular scattering of electrons at the periodically ordered phenyl groups of the TPT film.

A more detailed view into the molecular structure can be obtained in the submolecular resolution STM image shown in

Figure 2c. The TPT molecules do not form a periodic superstructure but rather arrange in a short-range-ordered pattern exhibiting two well-defined azimuthal orientations of the nearest-neighbor TPT molecules (Y-up and Y-down) which are rotated by 60° with respect to each other. The specific azimuthal orientations of the molecules enable the formation of a periodic lattice of neighboring peripheral phenyl groups with a hexagonal unit cell, as marked by red arrows in Figure 2c. The unit cell vectors are aligned along the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ high-symmetry directions of the Cu(111) surface with $A = 7.1 \pm 0.2$ Å and $B = 6.8 \pm 0.2$ Å. These structural parameters are in good agreement with the commensurate $p(3 \times 3)$ superstructure determined by LEED, which allows us to propose a structural model for the adsorption configuration of TPT on Cu(111). The commensurate registry between the peripheral phenyl groups and the Cu(111) surface grid points clearly to the existence of a single well-defined adsorption site of the peripheral phenyl groups for both Y-up and Y-down orientated molecules. This is only possible for an adsorption configuration with an on-top adsorption site of the peripheral phenyl groups as well as of the central triazine ring as illustrated in Figure 2d. Noticeably, the N atoms of triazine ring are located on highly symmetric hollow adsorption sites and not on top adsorption sites as previously observed for TPT on highly reactive Fe and Co metal surfaces.^{21,22} This is particularly interesting since this top adsorption site was identified as the energetically favored adsorption configuration for TPT on metal surfaces. Our result clearly suggests that the structure formation of TPT on Cu(111) at RT is not only determined by the molecule–surface interaction but also strongly influenced by intermolecular interactions between TPT molecules.

Cooling down the sample to 106 K leads to a reversible structural phase transition of the TPT structure and to the formation of a nanoporous network phase (NPN-Cu phase). The lateral order of the NPN-Cu phase is illustrated in the STM image in Figure 3a. In contrast to the RT phase, the NPN-Cu phase reveals a long-range order with a well-defined nanopores pattern. Each pore is surrounded by six flat lying TPT molecules leading to a diameter of 8.5 ± 0.2 Å of each nanopore. The periodicity of the NPN-Cu is shown in Figure 3b and can be described by a hexagonal unit cell with $A = 17.9 \pm 0.2$ Å and $B = 17.7 \pm 0.2$ Å. The vectors **A** and **B** are both rotated by $21.5 \pm 0.5^\circ$ with respect to the $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ high-symmetry directions of the Cu(111), and the superstructure

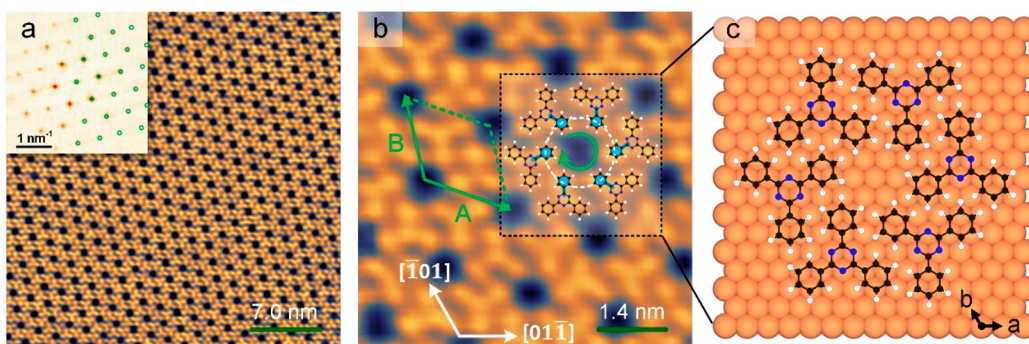


Figure 3. Nanoporous network of one ML TPT on Cu(111) at 106 K (NPN-Cu). (a) Large-scale STM topography image ($V_{\text{tip}} = 0.87$ V) and the corresponding FFT pattern (upper-left corner, 4×4 nm⁻²). (b) Submolecularly resolved STM image ($V_{\text{tip}} = 0.87$ V). The unit cell is indicated by the green unit cell vectors **A** and **B**; the superimposed TPT models show a nanopore with clockwise chirality (green arrow) due to the rotated TPT phenyl groups (blue filling spots). (c) Structural model of the NPN-Cu phase on Cu(111).

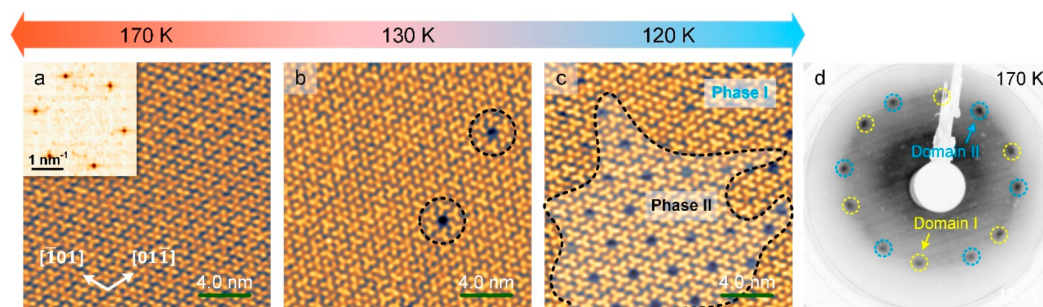


Figure 4. Structural phase transition of one ML TPT on Ag(111) as a function of sample temperatures of (a) 170, (b) 130, and (c) 120 K. Panel (a) reveals a reveals an STM image of a perfect close-packed TPT structure at 170 K ($V_{\text{tip}} = 0.60$ V) together with the corresponding FFT as inset in upper left corner. (b) A closed-packed TPT pattern ($V_{\text{tip}} = 0.40$ V) with small amount of nanoporous defects at 130 K. (c) STM image ($V_{\text{tip}} = 0.41$ V) showing the coexistence of two phases: close-packing (phase I) and nanoporous network (phase II), the boundary between both phases is highlighted by the black dashed curve. (d) LEED pattern (beam energy 12 eV) of one ML TPT on Ag(111) at 170 K, indicating two types of domains, as marked by yellow (domain I) and light blue (domain II) dashed circles, respectively, in which the respective light blue diffraction circles are consistent with the FFT in panel (a).

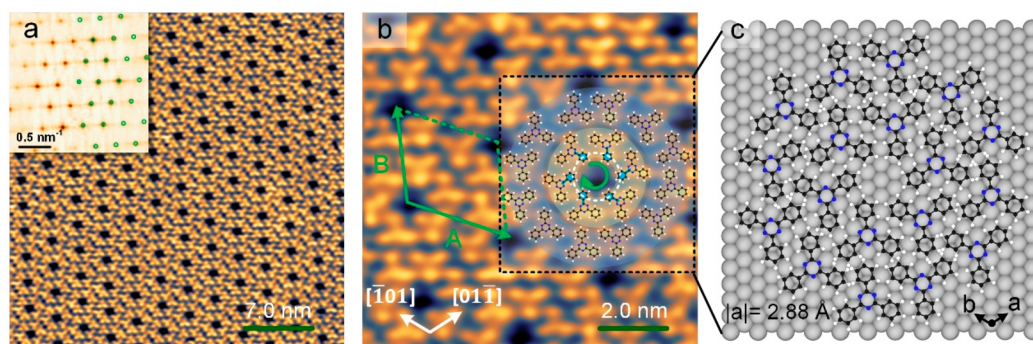


Figure 5. Nanoporous network of one ML TPT on Ag(111) at 106 K (NPN-Ag). (a) The STM image ($V_{\text{tip}} = 0.30$ V) and the FFT pattern (upper-left corner, $2 \times 2 \text{ nm}^{-2}$) show a well-ordered network structure. (b) High-resolution STM image ($V_{\text{tip}} = 0.30$ V). The unit cell vectors **A** and **B** are marked in green rhombus. The superimposed TPT models show a nanopore with clockwise chirality (green arrow) due to the rotated TPT phenyl groups (blue filling spots). (c) Structural model of the NPN-Ag phase on Ag(111).

can be described by the matrix $\begin{bmatrix} 5 & -3 \\ 3 & 3 \end{bmatrix}$. The reliability of this commensurate superstructure matrix is confirmed by the FFT of our large-scale STM data and the simulated diffraction pattern based on this matrix as superimposed in the inset of Figure 3a.

The molecular orientations in the NPN-Cu structure can be deduced from the submolecularly resolved STM image in Figure 3b. The TPT molecules adapt the same azimuthal orientations as in the RT phase, and the orientations of two nearest-neighbor molecules (*Y*-up and *Y*-down) are rotated by 60° , which indicate a highly symmetric adsorption site of the TPT molecules on Cu(111). Furthermore, the peripheral phenyl groups form a clockwise rotated chirality in the nanoporous lattice (shown by the green rotation arrow in Figure 3b). It is interesting to note that a mirror domain structure of this NPT-Cu (see Figure S1) exhibits the corresponding porous structures with counterclockwise rotated chirality, similar to recent studies conducted on other supramolecular systems, such as NC-Ph₅-CN and DBBA on Ag(111) surface.^{23–25}

Based on these results, we can propose an unambiguous structure model for the NPN-Cu phase which is shown in Figure 3c. At low temperature, the N atoms of the triazine ring adsorb on top sites of the Cu surface atoms while the centers of the peripheral phenyl groups are located on hollow adsorption sites. Similar adsorption sites of TPT molecules

have recently been reported on other metal surfaces at extremely low temperatures (<5 K),^{21,22,26} which is the energetically most favorable adsorption configuration for this metal–organic system. Most interestingly, this adsorption configuration clearly differs from the one of the RT phase in which the N atoms of the triazine ring are located on hollow adsorption sites and the centers of the peripheral phenyl groups on top sites. This suggests that the molecule–surface interaction plays a more dominant role for the TPT structure on Cu(111) at low temperatures. Hence, our experimental findings clearly show that the formation of the 2D TPT nanoporous network on Cu(111) is driven by a temperature-dependent modification of the TPT favorable adsorption site.

Further insights into the role of the different interfacial interaction mechanisms for the structural order of 2D nanoporous structures can be obtained by turning to a TPT monolayer structure on another noble metal surface with similar symmetry but lower surface reactivity. As a prototypical example we have selected the Ag(111) surface which has been extensively studied as a surface with an intermediate molecule–surface interaction strength for hydrocarbon molecules compared to Cu(111) and Au(111).^{27–29}

In analogy to TPT/Cu(111), we find a continuously reversible phase transition of TPT/Ag(111) between a close-packed structure at RT and a 2D nanoporous network structure at low temperatures as shown in the STM images at selected temperatures in Figure 4. In the temperature range

Table 1. Summary of Temperature-Dependent Phases Parameters of One ML TPT on Cu(111) and Ag(111)^a

1 ML TPT	unit cell	matrix	adsorption sites of triazine N atom	molecular density (nm ⁻²)	porous density (nm ⁻²)
/Cu(111) @ 170 K close-packing	$ A = B = 7.65 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	$\begin{bmatrix} 3 & 0 \\ 0 & 3 \end{bmatrix}$	hollow	0.66	0
/Cu(111) @ 106 K NPN-Cu	$ A = B = 17.85 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	$\begin{bmatrix} 5 & -3 \\ 3 & 8 \end{bmatrix}$ and $\begin{bmatrix} 8 & 3 \\ -3 & 5 \end{bmatrix}$	top	0.72	0.36
/Ag(111) @ 106 K NPN-Ag	$ A = B = 31.15 \text{ \AA}$ $\gamma = 120^\circ$	$\begin{bmatrix} 3 & -9 \\ 9 & 12 \end{bmatrix}$ and $\begin{bmatrix} 9 & -3 \\ 3 & 12 \end{bmatrix}$	bridge	0.71	0.12

^aThe unit cell was calibrated by the corresponding matrix excluding the reasonable errors. The TPT molecular density and porous density were calculated from the corresponding matrix.

between RT and 170 K, the TPT molecules on Ag(111) exhibit a similar short-range order as on Cu(111) (see Figure 4a) with an almost identical packing density. Interestingly, the LEED pattern of RT structure in Figure 4d reveals two mirror domains suggesting a different alignment of the TPT molecules with respect to the Ag(111) high-symmetry direction (the diffraction data of the RT phase is shown in Figure S2 of the Supporting Information). Reducing the sample temperature to 130 K (Figure 4b) results in the formation of a few isolated nanopores embedded in the close-packed phase. The porous density increases continuously with decreasing temperature (e.g., at 120 K in Figure 4c) until a homogeneous 2D nanoporous network structure is formed at 106 K (Figure 5).

A detailed view of TPT/Ag(111) at 106 K can be obtained in Figure 5a, b. Even at first glance, it is clear that TPT forms a well-defined nanopores network, with a different periodicity and molecular arrangement than on Cu(111). We hence refer to this phase as NPN-Ag phase. In this phase, the porous diameter is $9.5 \pm 0.5 \text{ \AA}$. The unit cell parameters of the hexagonal NPN-Ag structure are $A = 31.2 \pm 0.3 \text{ \AA}$, $B = 30.7 \pm 0.3 \text{ \AA}$, and the superstructure lattice is rotated by $45.9 \pm 0.3^\circ$ with respect to the $\langle 110 \rangle$ high-symmetry directions of Ag(111). The superstructure lattice corresponds to a commensurate superstructure matrix $\begin{bmatrix} 3 & -9 \\ 9 & 12 \end{bmatrix}$. Hence, the distance between neighboring nanopores in the NPN-Ag structure is almost twice as large as in the NPN-Cu phase on Cu(111). The larger distance between the nanopores is the result of the double-ring structure of TPT molecules surrounding the nanopores on Ag (see in superimposed TPT models in Figure 5b), which is in contrast to the single-ring structure of NPN-Cu phase. This leads to a larger barrier width between neighboring nanopores on Ag surface. The inner ring (marked by light green region) of TPT molecules reveals a clockwise chiral arrangement while the molecules of the outer ring (light blue region) attach themselves to the inner ring to form a close-packed structure. Despite this more complex molecular arrangement on Ag(111), we again only find two molecular orientations (Y-up and Y-down) in the NPN-Ag which are rotated by 60° with respect to each other. Furthermore, NPN-Ag also has a mirrored domain. Figure S3 shows that the two mirrored domains are rotated from the high-symmetry direction $\langle 11\bar{2} \rangle$ of Ag(111) by $15.9 \pm 0.3^\circ$; their nanoporous lattices keep the opposite chirality.

Based on the STM data, we can build a structural model for the NPN-Ag phase which is shown in Figure 5c. In analogy to TPT on Cu(111), we expect that both molecular orientations of Y-up and Y-down are located on equal adsorption sites. This conclusion is supported by the homogeneous contrast of both types of molecular orientation in STM as well as by the commensurate registry between the NPN-Ag structure and the Ag(111) surface. From the structural model in Figure 5c, we find that the center of TPT triazine ring is located on top adsorption sites of the surface Ag atom while the N atoms are located at bridge sites. We have to point out that this bridge adsorption site of the N atoms is the only adsorption configuration in which all N atoms of the Y-up and Y-down molecules can be located on identical adsorption sites. This is due to the large mismatch (13%) between the lattice constant of Ag(111) (2.88 Å) and the distance between neighboring N atoms of TPT triazine ring (2.50 Å) (marked in Figure 1a); i.e., the distance of two equivalent threefold symmetric adsorption sites of Ag (top-site, hollow-site) is too large for the intramolecular distance of the equivalent N atoms. On the other hand, the distance between neighboring bridge adsorption sites of Ag(111) is 2.49 Å and hence matches perfectly with the distance of the N atoms in TPT molecule.

The adsorption of the N atoms of TPT on bridge sites on Ag(111) compared to top sites on Cu(111) is a clear indication for a weaker molecule–surface interaction between TPT and Ag(111) compared to Cu(111). This observation is fully in line with previous studies of other prototypical molecules such as PTCDA and F₁₆CuPc^{30,31} on Ag(111), which generally exhibit a smaller adsorption energy and a larger adsorption height compared to more reactive metal surfaces.

The comprehensive characterization of the structures of TPT on Cu(111) and Ag(111) reveals the formation of (i) two different nanoporous networks (NPN phase) with different periodicities at low sample temperature and (ii) short-range-ordered close-packed structures (RT phase) at RT with almost identical packing density. The superstructure parameters of these phases are summarized in Table 1. The structural phase transition can be understood by the temperature-dependent competition between intermolecular interactions and molecule–substrate interactions, which is a ubiquitous principle at organic–metal interfaces.^{32–35} In the following, we will discuss the role of the intermolecular

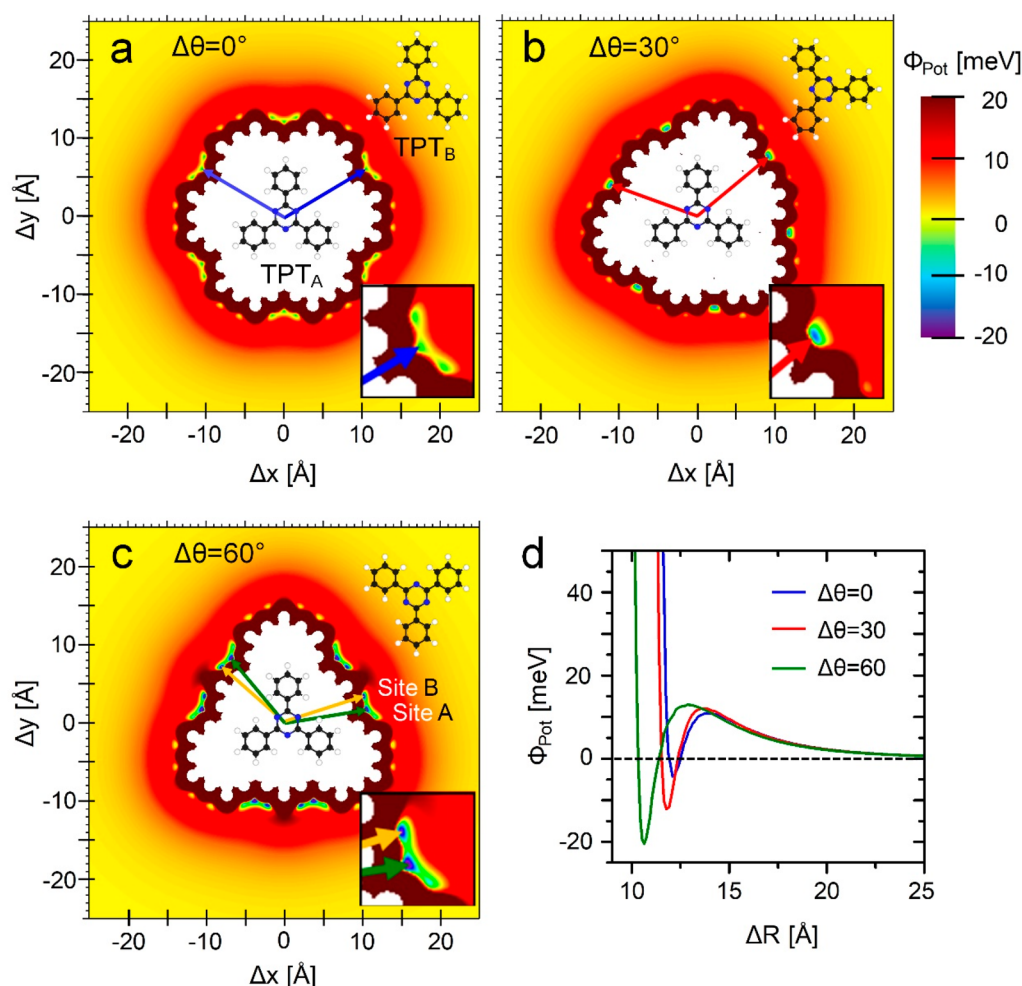


Figure 6. (a)–(c) Pair potential maps for different relative azimuthal orientations $\Delta\theta$ of two TPT molecules. The orientations of the molecules are illustrated by the structural models of TPT. The red areas indicate regions of intermolecular repulsion; the green and blue areas indicate attraction (negative pair potential energy). The insets highlight the pair potential landscape in the vicinity of the potential minima. Panel (d) shows radial line profiles through the global minima of pair potential maps for different $\Delta\theta$. The direction of the radial line profile is indicated by the colored arrow in the first quadrant of the corresponding pair potential map.

interactions for the structure formation of TPT on surfaces using pair potential simulations.

Intermolecular Interactions and Pair Potential Simulations. Our experimental results indicate that the molecule–surface interaction seems to dominate the adsorption site of the TPT on the Cu(111) and Ag(111) surfaces. However, it does not directly explain the formation of TPT dimers and the relative azimuthal orientations of the TPT molecules with respect to each other, i.e., the formation of the Y-up and Y-down configuration. To gain a qualitative understanding of the role of these different interaction mechanisms on the structure formation, we quantified the intermolecular interactions between neighboring TPT molecules using pair potential simulations. This theoretical framework allows us to calculate the intermolecular interaction energy between two rigid molecules TPT_A and TPT_B considering electrostatic as well as van der Waals interactions between the molecules.^{36–38} The results of these simulations are presented in so-called pair potential maps showing the interaction energy for different relative positions $\Delta R = (\Delta x, \Delta y)$ and one relative azimuthal orientation $\Delta\theta$ of the TPT molecules. In Figure 6, the TPT_A molecule is fixed in the center at $\Delta R = (0,0)$ while the position of the second TPT_B molecule is varied in the map for a fixed

azimuthal orientation $\Delta\theta$. In all simulations, we assume a flat adsorption geometry and an equal adsorption height of both TPT molecules.

The results of the pair potential simulations are shown in Figures 6a–c for three different relative TPT_B molecule orientations of $\Delta\theta = 0^\circ, 30^\circ,$ and 60° ; the corresponding orientations of TPT_A and TPT_B molecules are shown in the structural models. The pair potential energy is encoded in the color code of these maps depending on the relative distance $\Delta R = (\Delta x, \Delta y)$ between two TPT molecules. Regions of attractive intermolecular interaction reveal a negative pair potential energy which are shown in green and blue while regions with a repulsive intermolecular interaction (positive pair potential energy) are shown in red. All potential maps reveal an overall repulsive intermolecular interaction between TPT_A and TPT_B molecules for all orientations $\Delta\theta$ which can be attributed to the electrostatic repulsion between the positively charged hydrogen atoms of TPT. In addition, each potential map also exhibits very sharp and distinct potential minima in the pair potential landscape which can lead to an attractive intermolecular interaction and to well-defined intermolecular distances in the TPT molecules on surface. These potential minima are mainly caused by an attractive

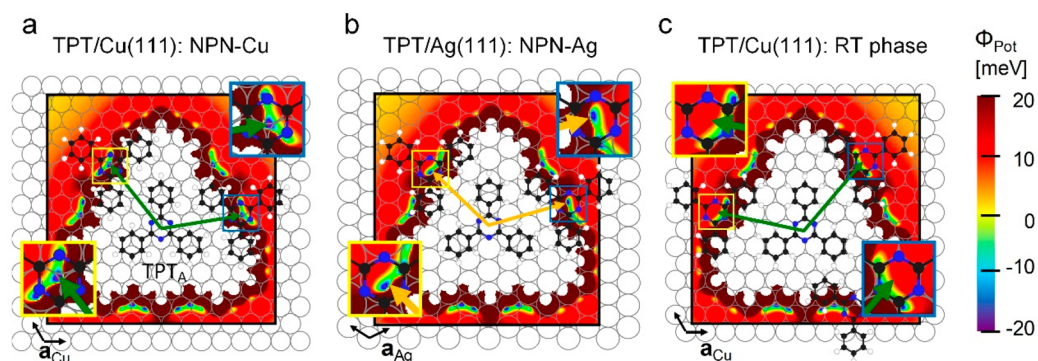


Figure 7. Superimposed experimentally obtained structural models on simulated potential landscape: (a) NPN-Cu on Cu(111), (b) NPN-Ag on Ag(111), and (c) close-packed RT phase on Cu(111), plotted onto the pair potential map for $\Delta\theta = 60^\circ$. The lateral position of one TPT molecule coincides with the center of the pair potential map, i.e., with the position of the center TPT_A molecule in the calculation. For clarity, we only show some neighboring TPT molecules for different structures. The arrows mark the position of the potential minima of the pair potential simulations. Close-ups of the potential landscape in the vicinity of the potential minima are shown as insets.

Coulomb interaction between N-atom of the TPT triazine ring and the hydrogen atoms of the other TPT molecule, as well as by the van der Waals interaction.

To quantify the attractive potential between two TPT molecules, we extracted radial line profiles in Figure 6d through the potential minima of the maps for different relative molecule orientations. Each one-dimensional potential curve reveals a well-defined global potential minimum with a potential barrier having its maximum in the range between $\Delta R = 12.8 \text{ \AA}$ ($\Delta\theta = 60^\circ$) and $\Delta R = 14.0 \text{ \AA}$ ($\Delta\theta = 0^\circ$). The largest energy gain of $\sim 25 \text{ meV}$ is found for a relative orientation of $\Delta\theta = 60^\circ$ at a distance of $\sim 10.6 \text{ \AA}$ (energy minimum of the green profile), which indicated that a relative azimuthal orientation of $\Delta\theta = 60^\circ$ is the most stable configuration of two TPT molecules. This intermolecular arrangement reflects very well the relative alignment of neighboring TPT molecules on Cu(111) and Ag(111). In particular, it can fully explain the existence of only two molecular orientations (Y-up and Y-down) which form a dimerlike structure with two TPT molecules rotated by 60° . These dimers are the essential building blocks of all experimentally observed TPT structures discussed above.

Moreover, the intermolecular interactions also play a crucial role for the structural order of the nanoporous networks. In Figure 7a and b, the structural models of the NPN-Cu and NPN-Ag phase are superimposed onto the pair potential map for a relative orientation of $\Delta\theta = 60^\circ$. We place one molecule TPT_A in the center position of the pair potential map and only show the directly neighboring molecules for clarity. Most interestingly, the lateral position and the adsorption sites of the TPT molecules in both networks coincide almost exactly with the map potential minima. This clearly suggests that the intermolecular interaction is mainly responsible for the selection of an adsorption position of TPT on the respective surface at low temperatures while the appearance of well-defined adsorption sites can be attributed to the molecule–surface interaction. At the RT phase of TPT/Cu(111) in Figure 7c, the TPT molecules are not located in a potential minimum of the pair potential landscape but are found at a slightly larger intermolecular distance (11.6 \AA between the neighboring triazine centers of two TPT molecules) compared to NPN-Cu phase of Figure 7a (10.3 \AA). The distance of 11.6 \AA is still in the attractive regime of the pair potential landscape from the one-dimension pair potential curve in

Figure 6d (green curve). This attractive force between TPT molecules at RT is responsible for the formation of short-range-ordered molecular islands. Finally, we attribute the larger intermolecular distance and the correspondingly smaller packing density of TPT molecules in the RT phase (see in Table 1) to the higher kinetic energy (thermal energy) of the molecules and the larger entropy of the molecular system at RT.

Hence, the thermal energy can modulate the balance of molecule–surface interactions and intermolecular interactions. We can identify the major mechanisms determining the structure formation and the structural phase transitions of TPT on noble metal surfaces. In the ground state of the adsorbate system, i.e., at LT, the structural ordering is mainly determined by the substrate-dependent molecule–surface interaction as well as by intermolecular interactions. While the molecule–surface interaction leads to a site-specific interaction between TPT and the noble metals and to well-defined adsorption sites, the global potential minima in the pair potential map determine the relative orientation and position of neighboring TPT molecules at LT. At RT, the additional thermal energy of the adsorbate system results in an entropy-driven loss of long-range order and in a larger intermolecular distance compared to the LT phase. The TPT molecules in the RT phase are still located on well-defined adsorption sites leading to an overall close-packed arrangement with a smaller packing density. Therefore, during the temperature-dependent phase transition, the intermolecular distance reduces from RT to LT, i.e., the TPT molecules hop to different adsorption sites matching the global potential minima of the pair potential landscape. This adsorption configuration can only be realized by creating nanopores and forming a 2D network structure at LT. These nanoscale porous networks are promising templates for surface quantum states.^{9,12} Furthermore, the differences of lattice and surface reactivity of Cu(111) and Ag(111) lead to two nanoporous networks of TPT molecules, in which porous density on Cu(111) is three times that on Ag(111) (see in Table 1). It is well-known that the porosity will have a great influence on the chemical properties of porous materials.⁵ On the other hand, the different barrier widths of NPN-Cu and NPN-Ag provide a possible way to modulate the coupling between quantum states trapped in the porous quantum dot array.¹⁰

CONCLUSIONS

In conclusion, we have investigated the structure formation and structural phase transition of TPT monolayer film on Cu(111) and Ag(111) at various sample temperatures. At low temperature of 106 K, the TPT molecules form well-ordered chiral nanoporous networks on both surfaces with different periodicity and porous barrier widths. Both networks exhibit a commensurate registry with the corresponding surface grid, and the TPT molecules adsorb on different well-defined adsorption sites. Increasing the sample temperature to RT results in a continuously structural phase transition from the 2D nanoporous network into a close-packed TPT phase. In conjunction with pair potential simulations, we are able to understand the different interaction mechanisms of molecules on noble metal surfaces. At LT, the TPT structure is determined by two major contributions: (i) the molecule–surface interactions result in local, well-defined adsorption sites of TPT in networks phases on noble metal surfaces. In addition, (ii) the global minima in the potential landscape of the intermolecular interaction select the relative orientation and position of neighboring TPT molecules with respect to the surface. The temperature-driven phase transition from 2D porous network (at LT) to a close-packed structure (at RT) is due to the larger thermal energy resulting an entropy-driven loss of long-range ordering. Our findings clearly demonstrate that temperature or thermal energy in general can be employed to actively manipulate the balance between intermolecular and molecule–surface interactions in 2D organic porous networks and thereby to tune and design the periodicity, size, and barrier width between network pores on surfaces. This provides a highly exciting platform to design the surface quantum confinements or to tailor the functionalities of nanoporous materials for surface chemistry.^{3,9,10}

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b06327.

Detailed description of the mirrored nanoporous domain II of one ML TPT on Cu(111) and Ag(111) at 106 K, respectively, and the close-packed domain I of one ML TPT on Ag(111) at 170 K (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: physhh@csu.edu.cn.

*E-mail: bstadtmueller@physik.uni-kl.de.

ORCID

Lu Lyu: 0000-0002-4264-5347

Han Huang: 0000-0003-0641-1962

Benjamin Stadtmüller: 0000-0001-8439-434X

Author Contributions

B.S., M.A., and L.L. conceived and design the research project. L.L., M.M., S.M., and S.B. conducted the STM and LEED study, and B.S. performed the pair potential simulations. The data were analyzed by L.L. and discussed with all authors. The manuscript was written by L.L., H.H., M.A., and B.S. with support and input from all authors.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The research leading to these results was financially supported by the German Science foundation (DFG) via SFB/TRR 173 Spin+X: spin in its collective environment (Project B05). B.S. thankfully acknowledges financial support from the Graduate School of Excellence MAINZ (Excellence Initiative DFG/GSC 266). H.H. acknowledges financial support from the National Natural Science Foundation (NSF) of China (Grant No. 11874427).

REFERENCES

- (1) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* **2005**, *310*, 1166–1170.
- (2) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341*, 1230444.
- (3) Liang, H.; He, Y.; Ye, Y.; Xu, X.; Cheng, F.; Sun, W.; Shao, X.; Wang, Y.; Li, J.; Wu, K. Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2959–2979.
- (4) Slater, A. G.; Cooper, A. I. Function-led design of new porous materials. *Science* **2015**, *348*, aaa8075.
- (5) Barth, J. V.; Costantini, G.; Kern, K. Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces. *Nature* **2005**, *437*, 671–679.
- (6) Madueno, R.; Räisänen, M. T.; Silién, C.; Buck, M. Functionalizing hydrogen-bonded surface networks with self-assembled monolayers. *Nature* **2008**, *454*, 618.
- (7) Nowakowska, S.; Wackerlin, A.; Kawai, S.; Ivas, T.; Nowakowski, J.; Fatayer, S.; Wackerlin, C.; Nijs, T.; Meyer, E.; Bjork, J.; et al. Interplay of weak interactions in the atom-by-atom condensation of xenon within quantum boxes. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6071.
- (8) Grumelli, D.; Wurster, B.; Stepanow, S.; Kern, K. Bio-inspired nanocatalysts for the oxygen reduction reaction. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2904.
- (9) Lobo-Checa, J.; Matena, M.; Müller, K.; Dil, J. H.; Meier, F.; Gade, L. H.; Jung, T. A.; Stöhr, M. Band Formation from Coupled Quantum Dots Formed by a Nanoporous Network on a Copper Surface. *Science* **2009**, *325*, 300–303.
- (10) Piquero-Zulaica, I.; Lobo-Checa, J.; Sadeghi, A.; El-Fattah, Z. M. A.; Mitsui, C.; Okamoto, T.; Pawlak, R.; Meier, T.; Arnau, A.; Ortega, J. E.; et al. Precise engineering of quantum dot array coupling through their barrier widths. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 787.
- (11) Muller, K.; Enache, M.; Stohr, M. Confinement properties of 2D porous molecular networks on metal surfaces. *J. Phys.: Condens. Matter* **2016**, *28*, 153003.
- (12) Wang, Z.; Jin, K.-H.; Liu, F. J. Computational design of two-dimensional topological materials. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2017**, *7*, No. e1296.
- (13) Dong, L.; Gao, Z. A.; Lin, N. Self-assembly of metal–organic coordination structures on surfaces. *Prog. Surf. Sci.* **2016**, *91*, 101–135.
- (14) Li, J.; Gottardi, S.; Soliany, L.; Moreno-López, J. C.; Stöhr, M. 1,3,5-Benzenetribenzoic Acid on Cu(111) and Graphene/Cu(111): A Comparative STM Study. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 18093–18098.
- (15) Vijayaraghavan, S.; Ecija, D.; Auwarter, W.; Joshi, S.; Seufert, K.; Drach, M.; Nieckarz, D.; Szabelski, P.; Aurisicchio, C.; Bonifazi, D.; et al. Supramolecular Assembly of Interfacial Nanoporous Networks with Simultaneous Expression of Metal-Organic and Organic-Bonding Motifs. *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 14143–14150.
- (16) Kollamana, J.; Wei, Z.; Lyu, L.; Zimmer, M.; Dietrich, F.; Eul, T.; Stöckl, J.; Maniraj, M.; Ponzoni, S.; Cinchetti, M.; et al. Control of Cooperativity through a Reversible Structural Phase Transition in MoMo-Methyl/Cu(111). *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1703544.
- (17) Günster, J.; Dieckhoff, S.; Souda, R. The adsorption of 2, 4, 6-triphenyl-1, 3, 5-triazine on Si (111) 7×7 studied by STM. *Thin Solid Films* **1998**, *325*, 24–29.

- (18) Kollamana, J.; Wei, Z.; Laux, M.; Stöckl, J.; Stadtmüller, B.; Cinchetti, M.; Aeschlimann, M. Scanning Tunneling Microscopy Study of Ordered C60 Submonolayer Films on Co/Au(111). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 7568–7574.
- (19) Horcas, I.; Fernández, R.; Gomez-Rodriguez, J.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
- (20) Nečas, D.; Klapetek, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Cent. Eur. J. Phys.* **2012**, *10*, 181–188.
- (21) Heß, V.; Friedrich, R.; Matthes, F.; Caciuc, V.; Atodiresei, N.; Bürgler, D. E.; Blügel, S.; Schneider, C. M. Magnetic subunits within a single molecule–surface hybrid. *New J. Phys.* **2017**, *19*, 053016.
- (22) Esat, T.; Friedrich, R.; Matthes, F.; Caciuc, V.; Atodiresei, N.; Blügel, S.; Bürgler, D. E.; Tautz, F. S.; Schneider, C. M. Quantum interference effects in molecular spin hybrids. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2017**, *95*, 094409.
- (23) Schlickum, U.; Decker, R.; Klappenberger, F.; Zoppellaro, G.; Klyatskaya, S.; Auwarter, W.; Neppel, S.; Kern, K.; Brune, H.; Ruben, M.; Barth, J. V. Chiral Kagomé Lattice from Simple Ditopic Molecular Bricks. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 11778–11782.
- (24) Shen, Y.; Tian, G.; Huang, H.; He, Y.; Xie, Q.; Song, F.; Lu, Y.; Wang, P.; Gao, Y. Chiral Self-Assembly of Nonplanar 10,10'-Dibromo-9,9'-bianthryl Molecules on Ag(111). *Langmuir* **2017**, *33*, 2993–2999.
- (25) Tian, G.; Shen, Y.; He, B.; Yu, Z.; Song, F.; Lu, Y.; Wang, P.; Gao, Y.; Huang, H. Effects of monolayer Bi on the self-assembly of DBBA on Au (111). *Surf. Sci.* **2017**, *665*, 89–95.
- (26) Atodiresei, N.; Caciuc, V.; Franke, J.-H.; Blügel, S. Role of the van der Waals interactions on the bonding mechanism of pyridine on Cu (110) and Ag (110) surface: first-principles study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2008**, *78*, 045411.
- (27) Romaner, L.; Nabok, D.; Puschnig, P.; Zojer, E.; Ambrosch-Draxl, C. Theoretical study of PTCDA adsorbed on the coinage metal surfaces, Ag (111), Au (111) and Cu (111). *New J. Phys.* **2009**, *11*, 053010.
- (28) Kröger, I.; Stadtmüller, B.; Kleimann, C.; Rajput, P.; Kumpf, C. Normal-incidence x-ray standing-wave study of copper phthalocyanine submonolayers on Cu (111) and Au (111). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2011**, *83*, 195414.
- (29) Duhm, S.; Gerlach, A.; Salzmann, I.; Bröker, B.; Johnson, R.; Schreiber, F.; Koch, N. PTCDA on Au (1 1 1), Ag (1 1 1) and Cu (1 1 1): Correlation of interface charge transfer to bonding distance. *Org. Electron.* **2008**, *9*, 111–118.
- (30) Gerlach, A.; Sellner, S.; Schreiber, F.; Koch, N.; Zegenhagen, J. Substrate-dependent bonding distances of PTCDA: A comparative x-ray standing-wave study on Cu(111) and Ag(111). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2007**, *75*, 045401.
- (31) Gerlach, A.; Schreiber, F.; Sellner, S.; Dosch, H.; Vartanyants, I. A.; Cowie, B. C. C.; Lee, T. L.; Zegenhagen, J. Adsorption-induced distortion of F16CuPc on Cu(111) and Ag(111): An x-ray standing wave study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 205425.
- (32) Stadler, C.; Hansen, S.; Kröger, I.; Kumpf, C.; Umbach, E. Tuning intermolecular interaction in long-range-ordered submonolayer organic films. *Nat. Phys.* **2009**, *5*, 153.
- (33) Stadtmüller, B.; Sueyoshi, T.; Kichin, G.; Kroeger, I.; Soubatch, S.; Temirov, R.; Tautz, F. S.; Kumpf, C. Commensurate Registry and Chemisorption at a Hetero-organic Interface. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 106103.
- (34) Tian, Q.; He, B.; Zhao, Y.; Wang, S.; Xiao, J.; Song, F.; Wang, Y.; Lu, Y.; Xie, H.; Huang, H.; et al. Electronic structure evolution at DBBA/Au (111) interface W/O Bismuth insertion layer. *Synth. Met.* **2019**, *251*, 24–29.
- (35) Blunt, M. O.; Adisoejoso, J.; Tahara, K.; Katayama, K.; Van der Auweraer, M.; Tobe, Y.; De Feyter, S. Temperature-Induced Structural Phase Transitions in a Two-Dimensional Self-Assembled Network. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12068–12075.
- (36) Kröger, I.; Stadtmüller, B.; Wagner, C.; Weiss, C.; Temirov, R.; Tautz, F. S.; Kumpf, C. Modeling intermolecular interactions of physisorbed organic molecules using pair potential calculations. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 234703.
- (37) Stadtmüller, B.; Henneke, C.; Soubatch, S.; Tautz, F. S.; Kumpf, C. Tailoring metal–organic hybrid interfaces: heteromolecular structures with varying stoichiometry on Ag (111). *New J. Phys.* **2015**, *17*, 023046.
- (38) Wagner, C.; Kasemann, D.; Golnik, C.; Forcker, R.; Esslinger, M.; Müllen, K.; Fritz, T. Repulsion between molecules on a metal: Monolayers and submonolayers of hexa-peri-hexabenzocoronene on Au(111). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *81*, 035423.

5) S. Aeschlimann, L. Lyu, **S. Becker**, S. Mousavion, T. Speck, H.-J. Elmers, B. Stadtmüller, M. Aeschlimann, R. Bechstein und A. Kühnle

„Mobilization upon Cooling“

Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie.202105100#pane-pcw-details>

Simon Aeschlimann war für die Messung der Daten verantwortlich. Ralf Bechstein designte das Experiment. Thomas Speck schrieb den Theorieteil. Alle Autoren diskutierten die Resultate. Simon Aeschlimann und Angelika Kühnle schrieben den Entwurf des Beitrags. Alle Autoren trugen zum finalen Manuskript bei und kommentierten es.



Attribution-NonCommercial- NoDerivatives 4.0 International (CC BY-NC-ND 4.0)

This is a human-readable summary of (and not a substitute for) the [license](#). [Disclaimer](#).

You are free to:

Share — copy and redistribute the material in any medium or format

The licensor cannot revoke these freedoms as long as you follow the license terms.

How to cite:

International Edition: doi.org/10.1002/anie.202105100

German Edition: doi.org/10.1002/ange.202105100

Mobilization upon Cooling

Simon Aeschlimann, Lu Lyu, Sebastian Becker, Sina Mousavion, Thomas Speck, Hans-Joachim Elmers, Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann, Ralf Bechstein, and Angelika Kühnle*

Abstract: Phase transitions between different aggregate states are omnipresent in nature and technology. Conventionally, a crystalline phase melts upon heating as we use ice to cool a drink. Already in 1903, Gustav Tammann speculated about the opposite process, namely melting upon cooling. So far, evidence for such “inverse” transitions in real materials is rare and limited to few systems or extreme conditions. Here, we demonstrate an inverse phase transition for molecules adsorbed on a surface. Molybdenum tetraacetate on copper(111) forms an ordered structure at room temperature, which dissolves upon cooling. This transition is mediated by molecules becoming mobile, i.e., by mobilization upon cooling. This unexpected phenomenon is ascribed to the larger number of internal degrees of freedom in the ordered phase compared to the mobile phase at low temperatures.

A phase transition describes a reversible change in the state of matter upon varying external conditions, typically pressure or temperature.^[1,2] As an example, commonly we expect a crystal to melt upon heating and a liquid to crystallize upon cooling.

Already in 1903, Gustav Tammann, a chemist at the University of Göttingen, speculated about the inverse process, a rather counterintuitive phase transition termed “inverse melting”.^[3,4] In inverse melting, a crystalline phase melts upon cooling. While Tammann himself never found evidence for the existence of such a peculiar phase transition in real materials, his ideas inspired the quest for inverse phase transitions in nature. So far inverse phase transitions were only observed in specific three-dimensional (3D) systems under extreme conditions (extremely low temperatures and high pressures), or for rather exotic 3D systems.^[5–7] For instance, inverse melting was found for helium atoms under pressures above 20 bar and low temperatures (< 1 K).^[6]

Metal alloys, the major research interest of Tammann, show a similar phase transition from a crystalline to a disordered state upon cooling; however, the disordered state in this material is amorphous (immobile) rather than liquid (mobile).^[7–12] Likewise, evidence for an inverse transition from an ordered to an amorphous state has been presented for polymeric systems.^[13–16]

For molecules adsorbed on a surface, phase transitions can be observed in a similar manner as for 3D bulk material.^[2] Molecules confined to a surface may form two-dimensional (2D) ordered arrangements with a strong intermolecular interaction. In the other extreme, molecules with negligible molecule–molecule interaction might be able to freely diffuse over the surface. These systems can differ from 3D bulk materials not only in the dimensionality, but also by the fact that the underlying surface is involved and molecule–surface interactions need to be considered. These molecule–surface interactions can enrich the phase diagram as will be demonstrated herein.

For such 2D systems, an inverse order–disorder transition has been observed for an organic overlayer adsorbed on a silver(111) surface.^[17] However, even for this model case, it is yet unclear whether the disordered state at low sample temperature corresponds to a surface-confined mobile phase or to an amorphous solid structure.

Here, we present a system of adsorbed molecules on a surface that shows an inverse phase transition from a 2D ordered to a mobile state. At room temperature, an ordered phase is observed. Upon cooling, a large fraction of the molecules becomes mobile on the surface. To the best of our knowledge, this is the first demonstration of mobilization upon cooling on a surface. Variable-temperature scanning tunneling microscopy (VT-STM) images allow for investigating the system in real space. This enables us to directly follow the transition by observing the change in relative surface coverage of the two phases. In this way, the low-temperature

[*] Dr. S. Aeschlimann
Institute of Physical Chemistry
Johannes Gutenberg University Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Germany)
and
Graduate School Materials Science in Mainz
Staudingerweg 9, 55128 Mainz (Germany)
L. Lyu, S. Becker, S. Mousavion, Jun.-Prof. Dr. B. Stadtmüller,
Prof. Dr. M. Aeschlimann
Department of Physics and Research Center OPTIMAS
University of Kaiserslautern
Erwin-Schrödinger-Strasse 46, 67663 Kaiserslautern (Germany)
Prof. Dr. T. Speck, Prof. Dr. H.-J. Elmers
Institute of Physics, Johannes Gutenberg University Mainz
Staudingerweg 7, 55128 Mainz (Germany)
Dr. R. Bechstein, Prof. Dr. A. Kühnle
Physical Chemistry I, Faculty of Chemistry
Bielefeld University
Universitätsstrasse 25, 33615 Bielefeld (Germany)
E-mail: kuehnle@uni-bielefeld.de

Supporting information and the ORCID identification number(s) for the author(s) of this article can be found under:
<https://doi.org/10.1002/anie.202105100>.

© 2021 The Authors. Angewandte Chemie International Edition published by Wiley-VCH GmbH. This is an open access article under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, which permits use and distribution in any medium, provided the original work is properly cited, the use is non-commercial and no modifications or adaptations are made.

phase can be unambiguously assigned to mobile species, i.e., we provide a direct proof that the disordered state corresponds to mobile molecules rather than to an amorphous solid state.

As a model system for our study, we investigate dimolybdenum tetraacetate $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ (MoMo, Figure 1 a) on the (111) plane of copper (Figure 1 b) in ultrahigh vacuum using STM (experimental details in Supporting Information). For this system, it was previously shown that different phases

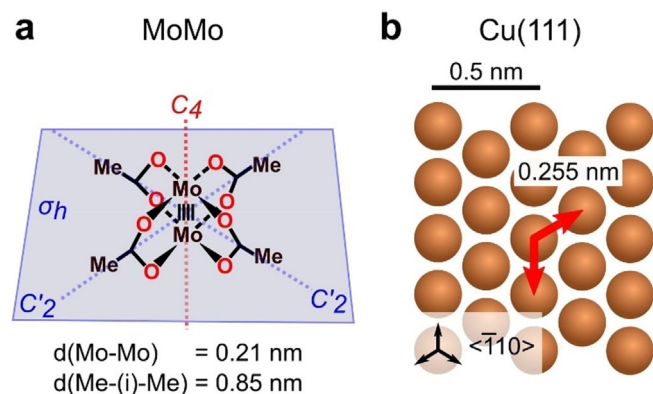


Figure 1. Model of the dimolybdenum tetraacetate $\text{Mo}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_4$ (MoMo) molecule (a) and the Cu(111) surface to illustrate the surface geometry and directions (b).

form depending on the substrate temperature.^[18] When the copper substrate is held at room temperature (300 K), a so-called chain phase exists on the surface, which consists of upright-standing molecules that arrange in ordered chains aligned next to each other (Figure 2, left-hand side). Upon cooling the substrate below a temperature of approximately 220 K, another ordered phase evolves, revealing a mesh phase (Figure 2, right-hand side). In the mesh phase, the molecules lie flat on the surface. The structural investigation of the chain and the mesh phase has been in the focus of previous STM investigations,^[18] and the existence of a so-called fuzzy phase in the intermediate temperature regime from 300 K to about 220 K has been observed and reported. However, the details of the phase transition in the intermediate temperature regime have not been addressed so far. Herein, we provide a detailed experimental investigation of this phase transition and discuss the thermodynamic aspects of the phase transition when cooling from room temperature to 220 K. The molecular phase present in this intermediate temperature regime is characterized by a fuzzy appearance (Figure 2, middle panel). As shown in the following, the streaky features seen in this fuzzy phase can be ascribed to mobile molecules. Thus, it can be concluded that an ordered structure present at room temperature is transformed into mobile molecules upon cooling. From a theoretical point of view, however, a direct assignment of these molecular structures on the surface to a gas, liquid, or crystalline phase is strictly speaking not possible as a 2D crystal cannot exist due to the Mermin-Wagner theorem.^[19,20] Therefore, the here observed inverse transition cannot be directly assigned to the 3D case of

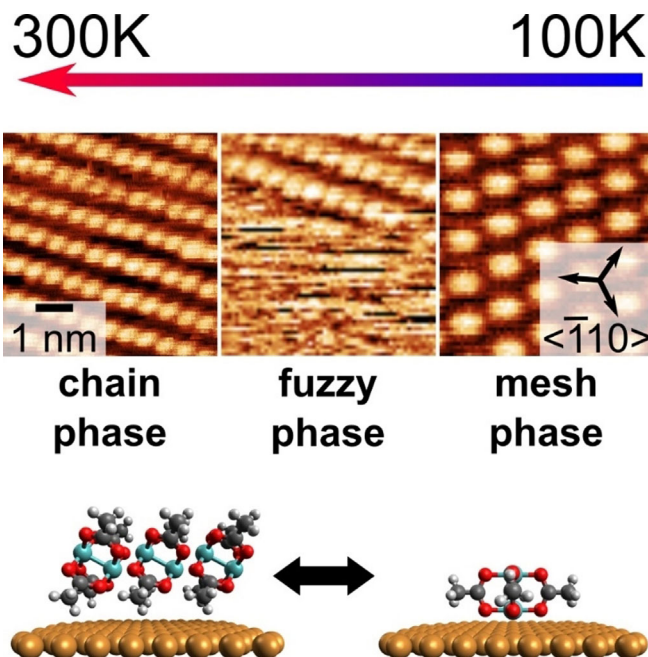


Figure 2. Phases adopted by MoMo adsorbed on Cu(111). At room temperature, an ordered chain phase is formed that is composed of upright-standing molecules. Upon cooling, a coexisting fuzzy phase evolves on the surface, which is ascribed to flat-lying molecules that are mobile on the surface. Further cooling results in the formation of yet another phase, the mesh phase composed of ordered flat-lying molecules. Imaging parameters: $I_t = 90 \text{ pA}$; $V_B = -0.8 \text{ V}$ (a); -1.5 V (b and c).

inverse melting. Instead, we refer to this inverse transition as “mobilization upon cooling”.

To elucidate this transition in more detail, representative STM images taken at different temperatures are presented in Figure 3. Throughout this study, a fixed absolute molecular coverage of $2/3 \text{ ML}$ was chosen (1 ML corresponds to a full monolayer coverage of the chain phase). At a substrate temperature of 300 K, only the chain phase is present (Figure 3 a, a detailed view is given in the inset). Upon cooling the substrate to 220 K (Figure 3 b), the chain phase dissolves in some areas. In these areas, the fuzzy phase becomes apparent. The mobility of the structures at this temperature of 220 K is illustrated by an image series in Figure 3 c. Here, consecutive images are shown with a time lapse of 3.5 min between two successive images. From this series it becomes evident that the chain phase dissolves and reforms at different positions over time by detachment and attachment of molecules at the chain ends. This indicates a reversible transition. Moreover, we observe the formation of a further modification of the chain structure, a single curved chain (referred to as single-chain phase). Further cooling to 150 K (Figure 3 d) results in the appearance of the above-mentioned mesh phase, which coexists with the chain phase. At this temperature of 150 K, few fuzzy features can still be recognized, indicative of the mobile molecules. Upon cooling down to 106 K (Figure 3 e), the fuzzy structures vanish completely, and the surface is covered by the chain and mesh phase exclusively.

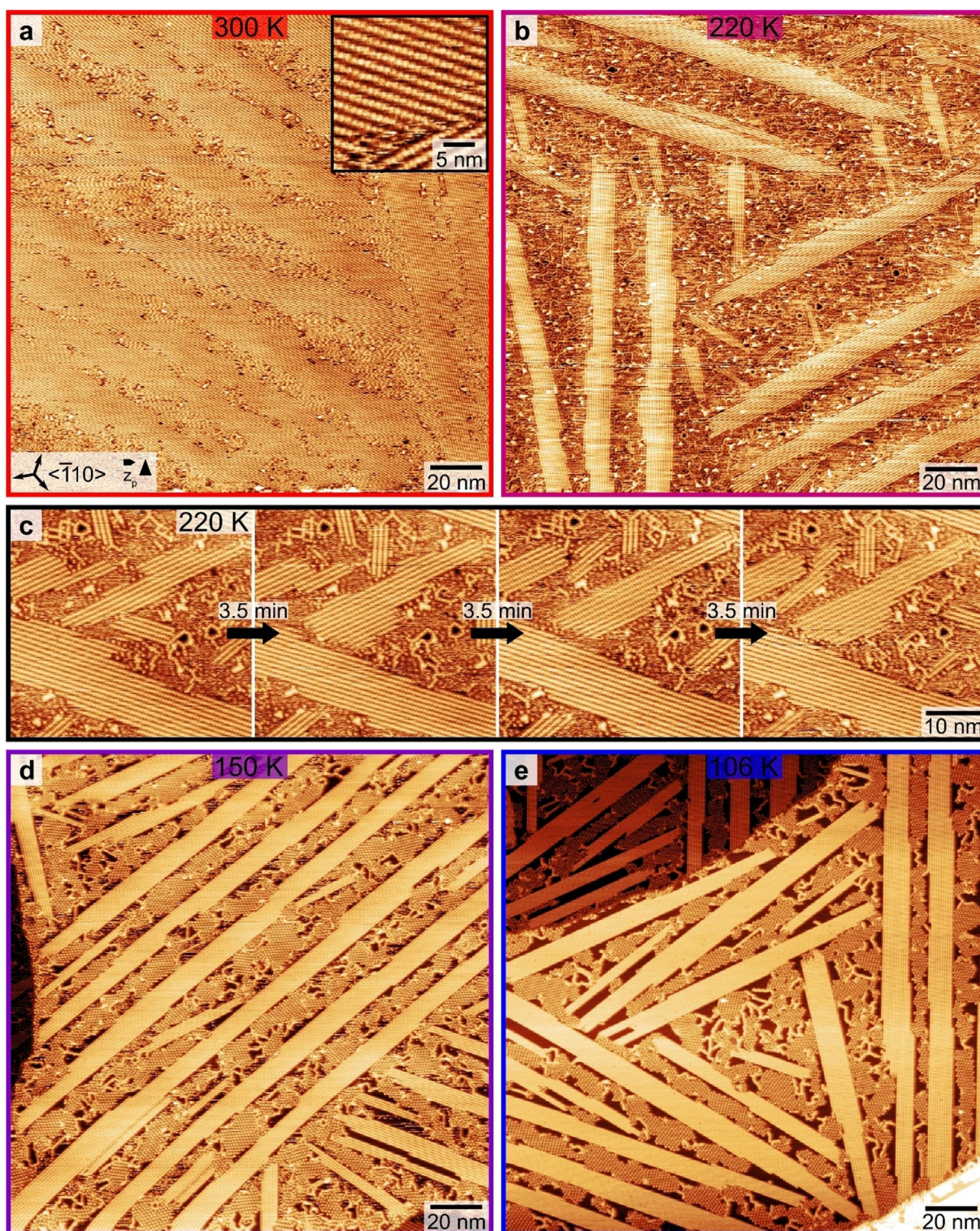


Figure 3. Mobilization upon cooling. Scanning tunneling microscopy images of MoMo adsorbed on Cu(111) held at different temperatures. a) At room temperature, the molecules form the chain phase. The top-right inset provides a detailed view of the chain phase. Very few mobile molecules exist on the surface, which are imaged as streaky features in the areas where no chain phase is present. Further details as well as another image (Figure S1) taken at room temperature are given in the Supporting Information. b) Upon cooling to 220 K, the chain phase dissolves in part and the fuzzy phase evolves. c) Sequential images illustrating the mobility of the molecules at 220 K. d) Further cooling to 150 K results in the appearance of the mesh phase. At this temperature, the fuzzy phase has nearly vanished. e) At 106 K, only the chain and the mesh phase remain on the surface. The chain phase is seen in six orientations, which arrives from the fact that the chains are oriented with an angle of $\pm 23^\circ$ with respect to the close-packed row direction of the substrate. Imaging parameters: $I_t = 90$ pA; $V_b = -1.5$ V (a–d) and $I_t = 80$ pA; $V_b = -1.4$ V (e).

To confirm reversibility of the phase transition, we performed experiments upon cooling and also upon heating the copper substrate. The data shown in Figure 3 are independent of the direction of temperature change, confirming the reversibility of the presented phase transition. Moreover, we also ensured that no desorption took place during the experiments. This can be reliably checked upon evaluating the coverage at low temperatures when all molecules become immobile.

The temperature-dependent phase transition is quantified by analyzing the surface coverage of the respective phases. With the knowledge of the molecular surface density in the chain and mesh phase, 1.79 and 0.71 molecule nm⁻², respectively,^[18] and knowing the fact that no desorption takes place, the fraction of the molecules that constitute the chain, fuzzy, and mesh phase at a given temperature is calculated (Figure 4). The data shown in Figure 4 are taken from about 40 independent images. Further information about the data collection is given in the Supporting Information along with a diagram showing the surface coverages of the respective phases as a function of temperature (Figure S2). As can be seen, at a temperature of 300 K, the majority of the molecules exist in the chain phase (nearly 100%), while the few remaining molecules are mobile (fuzzy phase). Upon decreasing the temperature to 220 K, the fraction of molecules in the chain phase decreases to about 70%, while the fraction of molecules that are mobile increases to 30%. These numbers corroborate the above-reported finding of molecules in the ordered chain phase becoming mobile upon cooling, i.e., mobilization upon cooling is observed in the temperature window from 300 to 220 K (marked in blue in Figure 4). Upon further decrease of the temperature, the mesh phase forms,

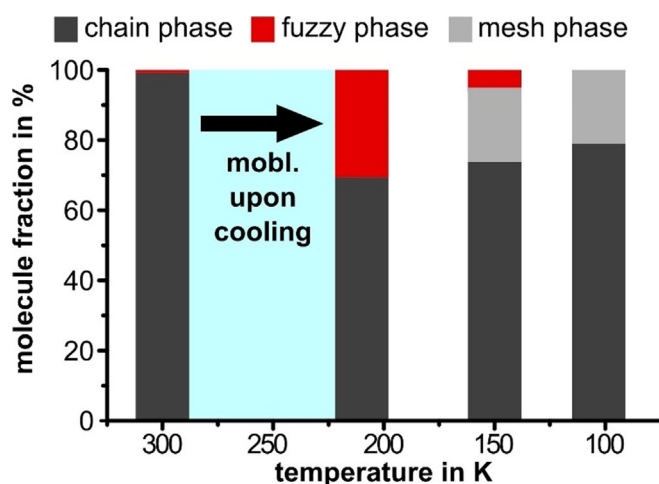


Figure 4. Coexisting molecular phases for MoMo on Cu(111) at different temperatures. For all temperatures shown here, a fixed absolute coverage of 2/3 ML with respect to the chain phase was chosen. At room temperature, almost only the chain phase is present on the surface. When cooling to 220 K, the number of molecules in the chain phase decreases and mobile molecules evolve (fuzzy phase). The data in the temperature window from 300 to 220 K (shaded blue) give evidence for mobilization upon cooling. Upon further cooling, the mesh phase evolves. At 100 K, both the chain and the mesh phases coexist on the surface.

and the number of mobile molecules is reduced again. We note that the formation of the mesh phase is a further interesting aspect of this system, however, the emphasis of this work is on the phase transition from the chain to the fuzzy phase.

Next, we will generally discuss inverse phase transitions to understand why mobilization upon cooling is possible. The phase behavior of a material is often depicted in a diagram as a function of temperature T and pressure p (Figure 5a). At the phase boundary, where two phases coexist, the difference in the chemical potential of the two states vanishes. From this equilibrium condition, the slope of any boundary in the phase diagram of a 3D material can be calculated, which is known as Clapeyron equation. For a melting transition, the system is transformed from a crystal (index c) to a liquid (index l) [Eq. (1)].

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{m,l} - S_{m,c}}{V_{m,l} - V_{m,c}} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m} \quad (1)$$

Here, S_m and V_m denote the molar entropy and molar volume, respectively. For a conventional melting transition (see arrow in Figure 5a), the molar entropy and the molar volume increase upon melting. Hence, such a transition has a positive slope ($dp/dT > 0$) in the pT -diagram as present in region I in Figure 5a. However, materials exist for which the molar volume decreases upon melting, with water being the most prominent example for such an anomalous melting transition (see arrow in Figure 5a). Such a transition is associated with a negative slope in the pT -diagram (region II in Figure 5a). As already pointed out by Gustav Tammann,^[3] the melting curve might curl down again, which results in an inverse melting transition in region III (see arrow in Figure 5a). This transition is associated with a decrease in both the molar volume and the molar entropy upon inverse melting, resulting again in a positive slope of the melting curve. Analogously, the melting curve might curl up at small pressure and low temperature^[5] (not shown in Figure 5a for reasons of clarity), which results in another type of inverse melting. This type of inverse transition is associated with a decrease in molar entropy and an increase in molar volume.

This discussion shows that inverse transitions require the molar entropy to decrease upon melting. The fact that the entropy of the crystalline phase is larger than the entropy of the liquid phase appears, at first glance, counterintuitive.^[4,5] This is because we often associate the high positional order in a crystal with a low entropy. This view is, however, limited, as in molecular systems further degrees of freedom, e.g., oscillations and rotations, can additionally contribute to the entropy. These contributions can compensate or even overcompensate the reduction of entropy due to immobilization. Therefore, an ordered phase consisting of immobile molecules might have a higher entropy than a liquid or gaseous phase consisting of mobile molecules.

Finally, we want to address the question why an inverse transition is seen for the specific 2D system of adsorbed MoMo molecules on a copper(111) surface studied here. In view of the general discussion presented above, one condition for mobilization upon cooling is that the ordered phase has

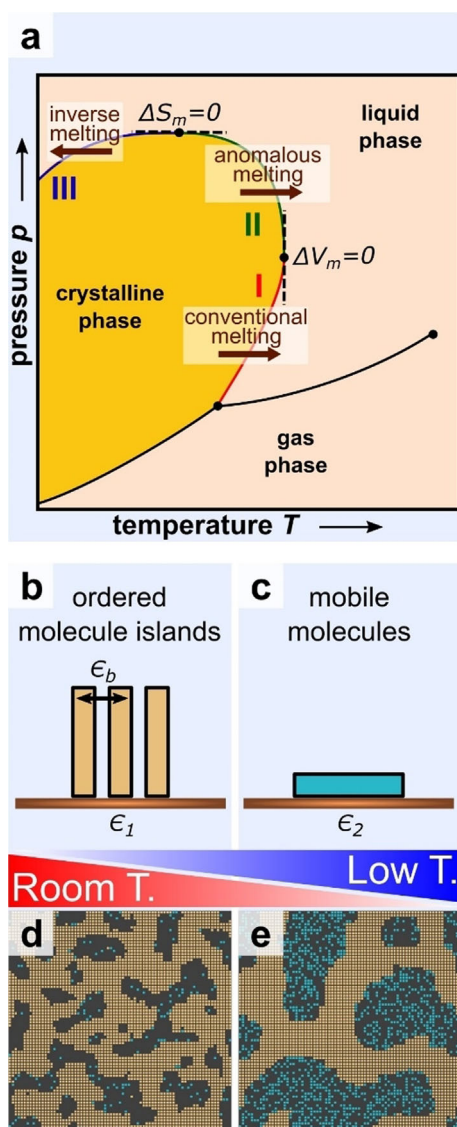


Figure 5. Schematic phase diagram illustrating inverse melting. a) Phase diagram showing the phase boundary between a crystalline, a liquid, and a gaseous phase; adapted from ref. [4]. In normal melting (region I), both the molar entropy and the molar volume increase upon a phase transition from the crystalline to the liquid phase, which results in a positive slope of the phase boundary. Substances for which the molar volume decreases upon melting—such as water—show so-called anomalous melting with a negative slope (region II). When both the molar volume and the molar entropy decrease upon melting, inverse melting takes place, which is again associated with a positive slope (region III). b,c) Conformational transition of MoMo molecules, from upright-standing in an ordered phase (b) to flat-lying mobile in an unordered phase (c), which is accompanied by a loss of single-molecule entropy. The parameter ϵ_b denotes the lateral binding energy between two standing molecules, while ϵ_1 and ϵ_2 denote the binding energy of the molecules with the substrate in the standing and lying configuration, respectively. e,d) Simulation snapshot of a lattice gas at reduced temperature d) $T/\epsilon_b = 0.3$ and e) $T/\epsilon_b = 0.2$. The upright-standing molecules are colored in light brown, while the flat-lying molecules are colored in blue.

a higher entropy compared to the mobile phase. Fulfilling this condition can be rationalized by the following consideration: The molecules stand upright in the ordered chain phase

(Figure 5b) and are assumed to lie flat in the mobile phase (Figure 5c). Compared to the standing molecules, the flat-lying molecules exhibit a stronger binding towards the surface.^[18] The molecule-surface bond formation is often associated with the conversion of translational and rotational degrees of freedom into vibrational degrees of freedom. The latter are typically harder to excite. As a consequence, these degrees of freedom cannot contribute to the heat capacity of the flat-lying molecules to the same extent as for the upright-standing molecules. Therefore, the ordered phase consisting of upright-standing molecules has a higher entropy than the mobile phase.

Next, we discuss why the mobile phase is formed at all, given that the ordered phase has a higher entropy. More specifically, what is the driving force of the transition from ordered molecules to mobile molecules upon cooling? In order to understand this, the internal energy U has to be considered. In a 2D system as studied here the structure with the minimal Helmholtz free energy F is formed in equilibrium [Eq. (2)].

$$F = U - TS \quad (2)$$

Generally, the influence of the entropy S to the Helmholtz energy F increases with higher temperature T . Consequently, as a rule of thumb, minimization of F drives the formation of the structure exhibiting the largest entropy (in our case the upright-standing molecules) at high temperature and the formation of the structure having the smallest internal energy U (in our case the flat-lying molecules) at low temperature.

The here presented measurements show that this transition happens to be around room temperature. In order to observe mobilization upon cooling, two conditions need to be fulfilled. The ordered phase needs to have a larger entropy S and the mobile phase needs to have a smaller internal energy U . The first condition was discussed above. Regarding the second condition, the strong binding of the flat-lying molecules to the substrate reduces the internal energy U and, hence, might explain the smaller internal energy of the mobile phase.

The latter picture is corroborated by Monte Carlo simulations of a lattice gas,^[5,21] representing a minimal model in which molecules hop between discrete sites (theoretical details in Supporting Information). In addition, molecules can be transformed between two configurations: lying or standing. While the binding energy with the substrate is larger for the lying molecules, standing molecules are attracted by other standing molecules. As argued above, each standing molecule gains entropy from molecular degrees of freedom (vibrations etc.) that are suppressed in the lying configuration. Figure 5d,e shows typical snapshots at two temperatures. At the higher temperature (Figure 5d), extended domains of standing molecules (colored light brown in Figure 5d,e) form (here identified with the chain phase) and only few molecules have detached and lie (colored blue in Figure 5d,e) on the substrate. Upon cooling to a lower temperature (Figure 5e), a substantial fraction of molecules lies down. These molecules are highly mobile and move in the

space left by the compact chain phase, thus forming a mobile phase that can be identified with the fuzzy phase.

Our work thus demonstrates that the conditions for an inverse transition such as mobilization upon cooling in 2D systems are met when the transition is associated with a distinct change in the molecular adsorption geometry that strengthens the binding towards the surface in a way that it quenches vibrational and rotational degrees of freedom. We propose that molecules with many internal degrees of freedom might more frequently show inverse transitions as compared to simple atomic systems. This will pave the way towards tuning structure transition conditions and morphologies of low-dimensional molecular adsorbate systems.

Acknowledgements

We thank M. Mahalingam and J.R. Anglin for most stimulating discussions. Funding: S.A. is a recipient of a DFG fellowship through the Excellence Initiative by the Graduate School Materials Science in Mainz (GSC 266). B.S. and M.A. thank the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, SFB/TRR 88 “Cooperative Effects in Homo- and Heterometallic Complexes (3MET)” Project C9). Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

Keywords: inverse melting · molecular self-assembly · Monte Carlo simulation · phase transition · STM

[1] T. Meiners, T. Frolov, R. E. Rudd, G. Dehm, C. H. Liebscher, *Nature* **2020**, 579, 375–378.

- [2] L. Merz, M. Parschau, L. Zoppi, K. K. Baldrige, J. S. Siegel, K. H. Ernst, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1966–1969; *Angew. Chem.* **2009**, 121, 2000–2003.
- [3] G. Tammann, *Kristallisieren und Schmelzen*, Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, **1903**.
- [4] A. L. Greer, *Nature* **2000**, 404, 134–135.
- [5] N. Schupper, N. M. Shnerb, *Phys. Rev. E* **2005**, 72, 046107.
- [6] P. M. Tedrow, D. M. Lee, *Phys. Rev.* **1969**, 181, 399.
- [7] Z. H. Yan, T. Klassen, C. Michaelsen, M. Oehring, R. Bormann, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 8520–8527.
- [8] A. Blatter, M. Vonallmen, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, 54, 2103–2106.
- [9] R. J. Highmore, A. L. Greer, *Nature* **1989**, 339, 363–365.
- [10] C. Michaelsen, W. Sinkler, T. Pfullmann, R. Bormann, *J. Appl. Phys.* **1996**, 80, 2156–2168.
- [11] W. Sinkler, C. Michaelsen, R. Bormann, D. Spilbury, N. Cowlam, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 2874–2881.
- [12] H. Y. Bai, C. Michaelsen, R. Bormann, *Phys. Rev. B* **1997**, 56, R11361–R11364.
- [13] S. Rastogi, M. Newman, A. Keller, *Nature* **1991**, 353, 55–57.
- [14] S. Rastogi, G. W. H. Höhne, A. Keller, *Macromolecules* **1999**, 32, 8897–8909.
- [15] C. S. J. van Hooy-Corstjens, G. W. H. Höhne, S. Rastogi, *Macromolecules* **2005**, 38, 1814–1821.
- [16] V. S. Papkov, M. I. Buzin, S. S. Bukalov, M. N. Il'ina, M. A. Shcherbina, S. N. Chvalun, *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 3722–3731.
- [17] A. Schöll, L. Kilian, Y. Zou, J. Zirotti, S. Hame, F. Reinert, E. Umbach, R. H. Fink, *Science* **2010**, 329, 303–305.
- [18] J. Kollamana, Z. Wei, L. Lyu, M. Zimmer, F. Dietrich, T. Eul, J. Stöckl, M. Maniraj, S. Ponzoni, M. Cinchetti, B. Stadtmüller, M. Gerhards, M. Aeschlimann, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, 28, 1703544.
- [19] N. D. Mermin, H. Wagner, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, 17, 1133–1136.
- [20] B. Illing, S. Fritschi, H. Kaiser, C. L. Klix, G. Maret, P. Keim, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2017**, 114, 1856–1861.
- [21] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, L. E. Brus, *Nature* **2003**, 426, 271–274.

Manuscript received: April 14, 2021

Revised manuscript received: June 7, 2021

Accepted manuscript online: June 21, 2021

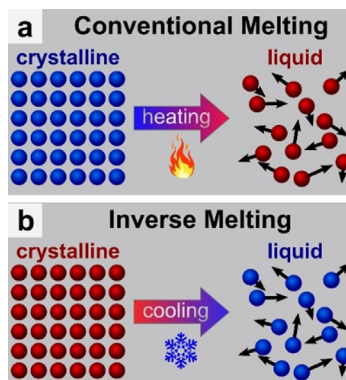
Version of record online: ■■■■■■, ■■■■■■

Communications

VIP Phase Transition

S. Aeschlimann, L. Lyu, S. Becker,
S. Mousavion, T. Speck, H.-J. Elmers,
B. Stadtmüller, M. Aeschlimann,
R. Bechstein, A. Kühnle* — ■■■■-■■■■

Mobilization upon Cooling



We all know that ice becomes liquid upon heating. In contrast, melting upon cooling is an unusual behavior. A system of molecules adsorbed to a surface, which become mobile upon cooling, was developed. The key for understanding these counterintuitive phase transitions lies in the fact that the high temperature ordered phase possesses more degrees of freedom leading to a larger entropy than the low-temperature unordered phase.

6) L. Lyu, J. Xiao, B. Arnoldi, J. He, W. Yao, S. Mousavion, **S. Becker**, M. Aeschlimann und B. Stadtmüller

„T-driven subnano-scale quantum confinements in 2D organic porous array“

Mein Beitrag zu dieser Veröffentlichung lag in der Unterstützung bei der Durchführung der STM- und LEED Messungen. Zudem wurden die Ergebnisse der Analyse mit den anderen Autoren diskutiert. Benjamin Stadtmüller, Martin Aeschlimann und Lu Lyu konzipierten das Forschungsprojekt.

