

# Untersuchung zum kontrollierten Aufbau molekularer organischer Strukturen auf Si(001)

Investigation on the controlled assembly of organic  
molecular structures on Si(001)

KUMULATIVE DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES  
DOKTORGRADES DER NATURWISSENSCHAFTEN  
(DR. RER. NAT.)

VON

TIMO GLASER

MAI 2023



FACHBEREICH 07  
INSTITUT FÜR ANGEWANDTE PHYSIK

Eingereicht am: 30.05.2023  
Als Dissertation angenommen am: 19.06.2023  
Tag der mündlichen Prüfung: 13.07.2023  
Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Dürr  
Zweitgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen

---

## Zusammenfassung

In dieser kumulativen Doktorarbeit wurde die gezielte Funktionalisierung von Si(001)-Halbleiteroberflächen mit organischen Molekülen bezüglich dreier verschiedener Aspekte beleuchtet. Zunächst wurde die Reaktionskinetik von auf Si(001) adsorbiertem Cyclooctinether untersucht und dabei ein tieferes Verständnis der Chemoselektivität funktionalisierter Cyclooctine auf Si(001) erhalten, die einen Grundbaustein für die weitere Funktionalisierung von Si(001) darstellen. Weiterhin wurden zwei verschiedene vertikale Strukturen organischer Moleküle mithilfe von Click-Reaktionen auf mittels Cyclooctin funktionalisierten Si(001)-Oberflächen präpariert. Abschließend konnte durch die selektive Adsorption von 1,2-Dehydrobenzol auf Si(001) eine lateral wechselwirkende organische Struktur auf Si(001) erzeugt werden.

In Hinsicht auf die Mechanismen der selektiven Adsorption bifunktionaler Cyclooctine wurde mithilfe der Echtzeitröntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht, wie die zweite funktionelle Gruppe eines Cyclooctinethers bei höheren Temperaturen auf Si(001) reagiert. Dabei wurde experimentell eine überraschend kleine Energiebarriere  $E_A$  von  $0,19 \pm 0,03$  eV bestimmt. Diese ist mithilfe der Adsorptionskonfiguration des Moleküls auf der Oberfläche erklärbar: Durch die Adsorption des CyclooctinGrundgerüsts über die gespannte Dreifachbindung ist die Geometrie des Moleküls auf der Oberfläche vorgegeben. Aus dieser Konfiguration heraus kann die Etherfunktionalität bei erhöhten Oberflächentemperaturen leicht mit einem Si-Dimer einer benachbarten Dimerreihe wechselwirken, was die Dissoziationsreaktion der Etherfunktionalität auf der Oberfläche begünstigt. Für diese wurde auch ein sehr kleiner Vorfaktor  $A$  von  $4 \times 10^{-2 \pm 1}$  1/s ermittelt, welcher maßgeblich zur Stabilität der Ethergruppe beiträgt. Er ist im Rahmen der Gesamtreaktion mit einem großen Vorfaktor für die Rückreaktion der Diethylethergruppe aus dem Zwischenzustand in die initiale on-top Position des Cyclooctinethermoleküls erklärbar.

Bezüglich des weiteren Aufbaus organischer Strukturen auf Si(001) wurden zwei verschiedene vertikale, organische Strukturen mithilfe von Click-Reaktionen auf Si(001) realisiert. Mithilfe einer Azid/Alkin-Kupplungsreaktion wurde eine zweite organische Molekülschicht kovalent an die bereits mit einem Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin funktionalisierte Si(001)-Oberfläche angebunden und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie nachgewiesen. Dafür wurde eine Funktionalisierungsmethode erarbeitet, die ultrahochvakuum- und lösemittelbasierte Verfahren miteinander kombiniert, um diese Strukturen zu erzeugen. Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass mittels dieser Methode auch alternierende Lagensysteme auf der Grundlage bifunktionaler organischer Moleküle herstellbar sind.

Anhand einer Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion konnte ein Bilagensystem organischer Moleküle auf Si(001) auch ausschließlich im Ultrahochvakuum hergestellt und mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie analysiert werden. Es wurden keine auf der Oberfläche adsorbierten Nebenprodukte nachgewiesen,

---

was die Selektivität dieser Click-Reaktion auch auf der sehr reaktiven Si(001)-Oberfläche verdeutlicht.

Die aus den Adsorptionsexperimenten zu unterschiedlichen Cyclooctinderivaten gewonnenen Erkenntnisse für die selektive Adsorption wurden auf die Präparation eines senkrecht auf der Oberfläche stehenden, konjugierten Systems auf Si(001) übertragen: Durch die Verwendung eines Arins konnte ein intaktes  $\pi$ -System auf der Si(001)-Oberfläche im Ultrahochvakuum durch eine Adsorptionsreaktion aus der Gasphase angebunden und mittels Rastertunnelmikroskopie, Röntgen- und Ultraviolett-Photoelektronenspektroskopie charakterisiert werden. Durch das geordnete Adsorptionsverhalten der Moleküle bei hohen Bedeckungen auf Si(001) werden laterale, elektronische Wechselwirkungen der senkrecht zur Oberfläche angebundenen aromatischen  $\pi$ -Systeme ermöglicht.

---

## Abstract

In this thesis, the functionalization of the Si(001) semiconductor surface with organic molecules was investigated with respect to three different aspects. First, the reaction kinetics of cyclooctyne ether adsorbed on Si(001) were investigated, providing a deeper understanding of the chemoselectivity of functionalized cyclooctynes on Si(001) which represent a basic building block for the further functionalization of Si(001). Second, two different vertical structures of organic molecules were prepared on cyclooctyne-prefunctionalized Si(001) using click reactions. Third, selective adsorption of 1,2-dehydrobenzene on Si(001) was used to form a laterally interacting structure of organic molecules on Si(001).

Concerning the mechanisms of selective adsorption of bifunctional cyclooctynes, real-time X-ray photoelectron spectroscopy was employed to investigate how the second functional group of a cyclooctyne ether reacts at elevated surface temperatures on Si(001). A surprisingly low energy barrier  $E_A$  of  $0.19 \pm 0.03$  eV was determined experimentally. This can be explained by the adsorption configuration of the molecule on Si(001): The geometry of the molecule on the surface is determined by the adsorption of the cyclooctyne molecule on Si(001) via the strained triple bond. Starting in this configuration, the ether functionality is found to interact without large constraints with an adjacent silicon dimer at elevated surface temperature, leading to the small energy barrier for the dissociation of the diethyl ether group on the Si(001) surface. In addition, a very small prefactor  $A$  of  $4 \times 10^{-2 \pm 1}$  1/s was determined for the dissociation reaction, which contributes significantly to the stability of the ether group. It is discussed in terms of a high probability (and thus a large prefactor) for the back reaction of the diethyl ether group from the intermediate state to the initial on-top configuration.

With regard to the further synthesis of organic structures on Si(001), two different vertical organic structures were realised by means of click reactions on Si(001) and were analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. Using an alkyne-azide coupling reaction, a second organic molecular layer was covalently attached to the Si(001) surface which was prefunctionalized by ethynyl cyclopropyl cyclooctyne. For this purpose, a reaction scheme which combines ultra-high vacuum and solvent-based processes to synthesize these structures with high quality was developed. Based on this concept, it could be shown that alternating layer systems based on bifunctional organic molecules can also be synthesized by means of this method.

Using a tetrazine/enol-ether click reaction, a bilayer system of organic molecules on Si(001) was prepared exclusively in ultra-high vacuum and analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. No byproducts were detected on the surface, which illustrates the selectivity of this click reaction even on the very reactive Si(001) surface.

The knowledge gained from the adsorption experiments on cyclooctyne adsorption on Si(001) was transferred to the preparation of a conjugated system attached perpendicular on Si(001): By using an arine, an intact  $\pi$ -system was attached on the

---

Si(001) surface via adsorption in ultra-high vacuum. The resulting configurations were analyzed by means of scanning tunnelling microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, and ultraviolet photoelectron spectroscopy. The ordered adsorption behaviour of the molecules at high coverages on Si(001) enables lateral electronic interactions of the aromatic  $\pi$ -systems which are attached perpendicular to the surface.

---

## Liste der Publikationen

Die hier aufgeführten **Artikel I** bis **IV** wurden für diese kumulative Dissertation in Fachzeitschriften publiziert. Die Kernaussagen der Artikel und die Eigenleistung des Autors werden im Folgenden kurz aufgeführt.

### **I Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations**

T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M.G. Silly, U. Koert, and M. Dürr; *J. Phys. Chem. C* **124**, 22619 - 22624 (2020).

In **Artikel I** wurde die Etherspaltung eines auf der Si(001)-Oberfläche adsorbierten, Ether-funktionalisierten Cyclooctins mittels Echtzeitphotoelektronenspektroskopie untersucht. Es wurde die Energiebarriere der Dissoziationsreaktion der Etherfunktionalität bestimmt. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Adsorptionsgeometrie des Cyclooctingrundgerüsts eine große Rolle für die zur Weiterreaktion zur Verfügung stehenden Reaktionspfade spielt und somit Auswirkungen auf die Stabilität der Etherfunktionalität hat.

TG führte die Experimente am Synchrotron zusammen mit CL und MD durch und interpretierte die Ergebnisse gemeinsam mit CL und MD. TG verfasste den Großteil einer ersten Version des Manuskripts, welches anschließend mit Unterstützung von CL und MD verbessert wurde.

### **II Solution-Based Alkyne-Azide Coupling on Functionalized Si(001) Prepared under UHV Conditions**

T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J. Heep, U. Koert, and M. Dürr; *J. Phys. Chem. C* **125**, 4021 - 4026 (2021).

In **Artikel II** wurde die Reaktion einer zweiten organischen Moleküllschicht auf der mit Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin funktionalisierten Si(001)-Oberfläche untersucht. Es wurde ein Verfahren eingeführt, das eine Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche im Ultrahochvakuum und die weitere Reaktion in Lösung unter hochreinen Bedingungen miteinander verknüpft. Dadurch wurde die Anwendung einer lösungsbasierten, katalysatorunterstützten Azid/Alkin-Kupplungsreaktion ermöglicht. Anhand von Photoelektronenspektren wurde die Reaktion zweier verschiedener Azidmoleküle detailliert untersucht.

TG verbesserte zusammen mit JM den experimentellen Aufbau hinsichtlich der eingesetzten Katalysatoren und beobachteter Verunreinigungen. TG führte die Experimente zur Reaktion der ersten und zweiten organischen Moleküllage durch und interpretierte die Ergebnisse zusammen mit MD. TG erarbeitete eine erste Version des Manuskripts, welches in Zusammenarbeit mit JM, UK und MD verbessert wurde.

---

### III Click Chemistry in Ultra-high Vacuum - Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)

T. Glaser, J. Meinecke, L. Freund, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, and M. Dürr; *Chem. Eur. J.* **27**, 8082 - 8087 (2021).

In **Artikel III** wurde die Reaktion einer zweiten organischen Molekülschicht auf der mit Methyl-Enol-Ether-Cyclooctin funktionalisierten Si(001)-Oberfläche untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Kupplung einer zweiten organischen Lage an die funktionalisierte Si(001)-Oberfläche mithilfe dieser Click-Reaktion auch ausschließlich im Ultrahochvakuum, ohne die Verwendung eines Katalysators, realisierbar ist. Der Reaktionsverlauf wurde auf Basis von Dichtefunktionaltheorierechnungen erklärt.

TG führte die Experimente zur Reaktion der zweiten organischen Molekülschicht durch und interpretierte die Ergebnisse zusammen mit MD. TG erarbeitete eine erste Version des Manuskripts, welches in Zusammenarbeit mit JM, RT, UK und MD ergänzt und verbessert wurde.

### IV Towards $\pi$ -wires on a semiconductor surface: Benzyne on Si(001)

T. Glaser, M. Tripp, J.-N. Luy, R. Tonner-Zech, U. Koert, and M. Dürr; *ChemPhysChem* **23**, e202200404 (2022).

In **Artikel IV** wurde die Adsorption eines Arins (1,2-Dehydrobenzol) auf Si(001) untersucht. Mithilfe von Rastertunnelmikroskopie, Photoelektronenspektroskopie und Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie wurde die Adsorption eines intakten  $\pi$ -Systems auf der Oberfläche nachgewiesen. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche wurde auf gestuften Oberflächen eine Vorzugsrichtung der Adsorbate beobachtet. Bandstrukturberechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie zeigen für diese Strukturen eine elektronische Delokalisierung entlang der Dimerreihen („ $\pi$ -Drähte“).

TG führte die Experimente zur Adsorption der von MT synthetisierten organischen Moleküle auf der Si(001)-Oberfläche durch. Die Auswertung und Interpretation der Messungen wurde von TG, unterstützt von MD, durchgeführt. TG verfasste eine erste Version des Manuskripts, die gemeinsam mit MT, JNL, RTZ, UK und MD ergänzt und verbessert wurde.

---

Weitere Publikationen des Autors, die nicht Teil dieser Dissertation sind:

T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert and M. Dürr; Combined XPS and DFT investigation of the adsorption modes of methyl enol ether functionalized cyclooctyne on Si(001); *ChemPhysChem* **22**, 404 - 409 (2021).

T. Glaser, G.F. Nolte, T. Bohamud, P. Keller, M.G. Silly, and M. Dürr; When a single carbon atom matters: quantification of the positive inductive effect for ether cleavage on silicon surfaces; in preparation.

T. Glaser, J.A. Peters, D. Scharf, U. Koert, and M. Dürr; Layer-by-layer deposition of organic molecules controlled by orthogonal click reactions; in preparation.

---

# Inhaltsverzeichnis

|  |            |
|--|------------|
| <b>Zusammenfassung</b>   | <b>III</b> |
| <b>Abstract</b>  | <b>V</b>   |
| <b>Liste der Publikationen</b>   | <b>VII</b> |
| <b>1 Einleitung</b>  | <b>1</b>   |
| <b>2 Physikalische Grundlagen und Methoden</b>   | <b>5</b>   |
| 2.1 Die Si(001)-Oberfläche . . . . .   | 5          |
| 2.2 Adsorption organischer Moleküle auf Si(001) . . . . .  | 6          |
| 2.2.1 Adsorption organischer Moleküle mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf Si(001) . . . . . | 7          |
| 2.2.2 Adsorption organischer Moleküle mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Si(001) . . . . .        | 8          |
| 2.2.3 Die Adsorption von Cyclooctinen auf Si(001) . . . . .  | 10         |
| 2.2.4 Click-Chemie . . . . .   | 10         |
| 2.3 Experimentelle Techniken . . . . .   | 12         |
| 2.3.1 Photoelektronenspektroskopie . . . . .   | 12         |
| 2.3.2 Rastertunnelmikroskopie . . . . .  | 16         |
| 2.3.3 Experimenteller Aufbau für kombinierte UHV- und Lösemittelchemie . . . . .                         | 18         |
| <b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>   | <b>21</b>  |
| 3.1 Folgereaktionen bifunktionaler Cyclooctine auf Si(001) . . . . .                                     | 21         |
| 3.2 Aufbau vertikaler Strukturen auf Si(001) . . . . .   | 23         |
| 3.2.1 Katalysatorfreie Click-Reaktion im UHV . . . . .   | 23         |
| 3.2.2 Click-Reaktion in Lösung . . . . .   | 25         |
| 3.2.3 Vergleich der Azid/Alkin- und der Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion . . . . .                  | 25         |
| 3.2.4 Alternierende Azid/Alkin Click-Reaktionen in Lösung . . . . .                                      | 26         |
| 3.3 Aufbau lateral wechselwirkender organischer Strukturen auf Si(001)                                   | 27         |
| <b>4 Publikationen</b>   | <b>31</b>  |
| 4.1 Artikel I . . . . .  | 31         |
| 4.2 Artikel II . . . . .   | 47         |
| 4.3 Artikel III . . . . .  | 61         |
| 4.4 Artikel IV . . . . .   | 71         |
| <b>Literaturverzeichnis</b>  | <b>95</b>  |
| <b>Abbildungsverzeichnis</b>   | <b>109</b> |

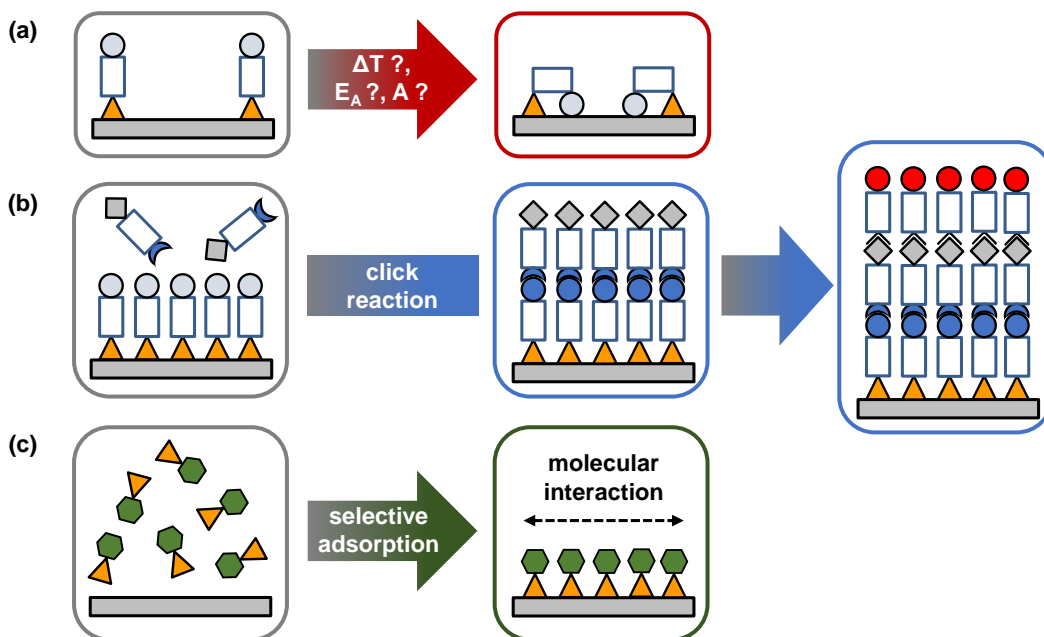


# 1 | Einleitung

Die fortschreitende Digitalisierung ist weltweit seit Jahren ein Thema von wichtiger Bedeutung, besonders im Bildungswesen und in der Industrie. Durch die Coronaviruspandemie hat die Digitalisierung, nicht zuletzt in Deutschland, nochmals zusätzlich an Bedeutung hinzugewonnen [1]. Die fortschreitende Miniaturisierung der Halbleiterbauelemente, die seit 1971 mit der Entwicklung des Mikroprozessors startete [2], spielt dabei eine wichtige Rolle. Im Mittelpunkt der Halbleitertechnologien steht nach wie vor Silizium als Substrat [3]. In der Industrie wurde die 5-nm-, beziehungsweise die 3-nm-Technologie bereits eingeführt [4]. Die dabei verwendeten Längenangaben beziehen sich jedoch auf eine in der Halbleiterindustrie gebräuchliche Terminologie. Reelle Strukturgrößen bewegen sich aktuell in der Größenordnung von 18 nm [5]. In den kommenden Jahren werden mithilfe modernster Lithografiemethoden Strukturgrößen von etwa 13 nm erreicht werden können [5, 6]; damit wird zeitgleich auch das physikalische Limit für diese Art von Lithografieverfahren und dadurch auch eine untere Grenze in der Strukturgröße erreicht werden [6]. In diesem Kontext stellt die Funktionalisierung von Siliziumoberflächen mithilfe organischer Moleküle ein großes Potential dar, um auf der Siliziumoberfläche weitere Miniaturisierungsschritte zu ermöglichen [7–9]. Durch selektives Anbinden organischer Moleküle an die Halbleiteroberfläche und den gleichzeitigen Erhalt weiterer funktioneller Gruppen könnte eine Synthese organischer Architekturen auf Silizium erzielt werden; mithilfe der großen Variabilität der organischen Chemie sollte es dann möglich sein, eine große Bandbreite an Oberflächeneigenschaften herzustellen, wodurch die Verknüpfung von Siliziumhalbleitertechnologie und organischer Chemie auch in Zukunft ein vielversprechendes Forschungsgebiet darstellt.

Die technologisch wichtigste Si(001)-Oberfläche wurde bereits umfassend erforscht [10–16]. Dies gilt auch für die Untersuchungen zur Adsorption und Reaktivität organischer Moleküle auf Si(001) [9, 17–24]. Besondere Fortschritte wurden in den letzten Jahren bei der Suche nach einem verlässlichen Grundgerüst für den Aufbau von Mehrlagensystemen auf Si(001) erzielt. Die Molekülgruppe der Cyclooctine hat sich dabei aufgrund ihres selektiven Adsorptionsverhaltens als besonders geeignet herausgestellt [25–30]. Mithilfe von Folgereaktionen, die dem Prinzip der Click-Chemie folgen, sollte es möglich sein, weitere organische Einheiten gezielt an die cyclooctinfunktionalisierte Halbleiteroberfläche anzukoppeln.

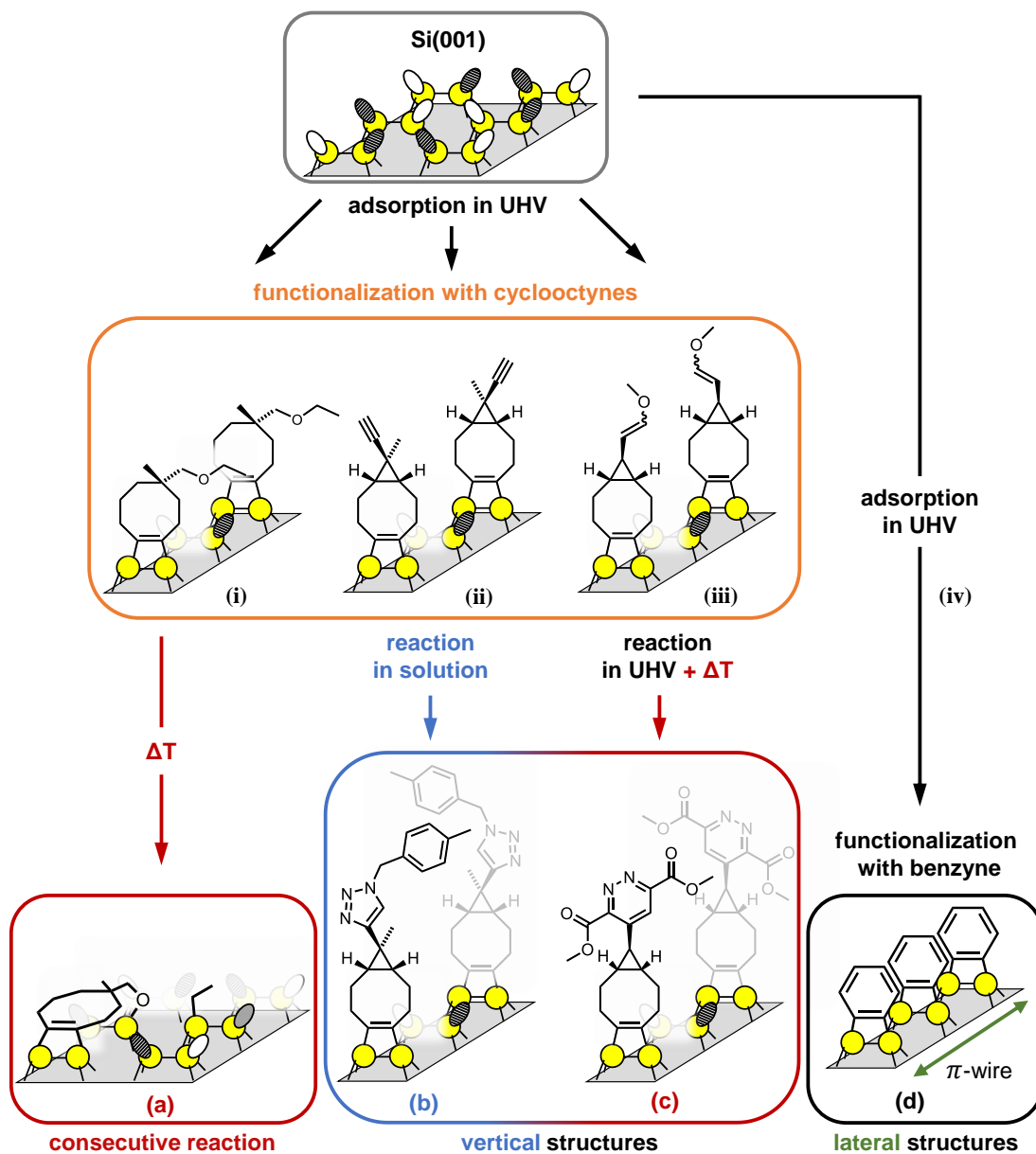
Die vorliegende Arbeit knüpft an diese Herausforderung der gezielten Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen an. Dabei werden drei Schwerpunkte bearbeitet: Die Reaktionskontrolle bifunktionaler organischer Moleküle auf Si(001), die Herstellung vertikaler Strukturen mittels Anbindung einer zweiten Lage organischer Moleküle nach dem Schema der Click-Reaktionen sowie die Herstellung lateral wechselwirkender organischer Strukturen auf Si(001) (vergleiche Ab-



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Teilgebiete bei der Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche. Neben (a) der Untersuchung der Folgereaktionen bifunktionaler, selektiv adsorbierter organischer Moleküle auf Si(001) wurde eine lateral wechselwirkende (c) als auch zwei verschiedene vertikale Strukturen (b) auf Si(001) realisiert. Die letztgenannten können weiter zu einem Multilagensystem funktionalisiert werden.

bildung 1.1). Eine detaillierte Darstellung der in dieser Arbeit vorgenommenen Funktionalisierungen der Si(001)-Oberfläche ist in Abbildung 1.2 dargestellt. Zu der in Abbildung 1.1(a) dargestellten Untersuchung der Folgereaktionen chemoselektiv adsorbierter bifunktionaler Moleküle auf Si(001) wird in **Artikel I** die Reaktion der Etherfunktionalität eines bifunktionalen Cyclooctins (5-(ethoxymethyl)-5-methylcyclooctin, kurz: Cyclooctinether) mit der Si(001)-Oberfläche untersucht (vergleiche Abbildung 1.2(i) und (a)). Mithilfe der Echtzeitröntgenphotoelektronenspektroskopie unter Verwendung von Synchrotronstrahlung konnte die Adsorption sowie die bei erhöhter Temperatur aktivierte Folgereaktion dieses Moleküls beobachtet werden. Es konnten sowohl die Energiebarriere  $E_A$  als auch der Vorfaktor  $A$  für die Etherspaltungsreaktion experimentell bestimmt werden, die wichtige Rückschlüsse auf die Selektivität des Adsorptionsverhaltens bei 300 K zulassen.

In **Artikel II** wird ein Konzept für den in Abbildung 1.1(b) gezeigten Aufbau einer zweiten organischen Schicht auf die bereits mit einem Cyclooctinderivat funktionalisierte Si(001)-Oberfläche vorgestellt: Bei Verwendung eines Azidmoleküls als Kupplungspartner für die intakte, im Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin (kurz: ECCO) vorhandene, terminale Alkingruppe konnte mithilfe einer Kombination aus ultrahochvakuum- (engl.: ultra-high vacuum, kurz: UHV) und lösemittelba-



**Abbildung 1.2: Zusammenfassung der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen auf der Si(001)-Oberfläche.** Es wurden in dieser Arbeit drei Cyclooctinderivate (i-iii) auf Si(001) adsorbiert. In **Artikel I** wird die Weiterreaktion der zweiten funktionellen Gruppe bei erhöhter Temperatur untersucht (a), in den **Artikeln II** und **III** wird die Anbindung einer weiteren organischen Einheit in die zweite Lage des angestrebten Mehrlagensystems betrachtet ((b) und (c)) und in **Artikel IV** wird der Aufbau von Strukturen, in denen die Moleküle lateral auf der Oberfläche wechselwirken, untersucht (d).

---

sierten Syntheseschritten die Reaktion der zweiten Molekülschicht erzielt werden (vergleiche Abbildung 1.2(ii) und (b)). Dabei wurde der verwendete Katalysator optimiert und das Präparationsverfahren mit zwei verschiedenen Azidmolekülen durchgeführt; die Produkte auf der Oberfläche konnten mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopiemessungen (engl.: X-ray Photoelectron Spectroscopy, kurz: XPS) nachgewiesen werden.

In **Artikel III** wird ein weiteres Konzept für die Anbindung einer zweiten organischen Schicht auf die bereits mit einem Cyclooctin funktionalisierte Si(001)-Oberfläche vorgestellt: Durch die Verwendung einer Enol-Ether-Funktionalität am bereits auf der Si(001)-Oberfläche gebundenen Cyclooctin konnte ein Tetrazinmolekül aus der Gasphase im Ultrahochvakuum kovalent angebunden werden (vergleiche Abbildung 1.2(iii) und (c)). Das Produkt dieser Click-Reaktion auf der Oberfläche wurde ebenfalls mittels XPS nachgewiesen.

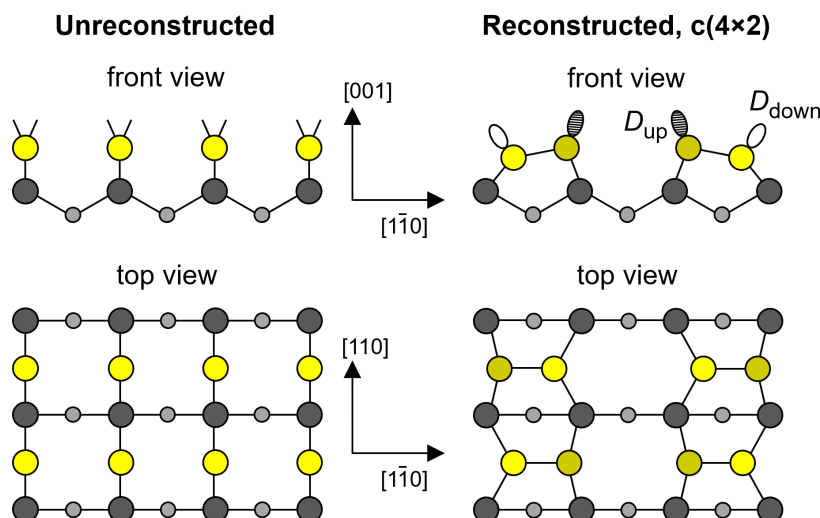
In **Artikel IV** wird der Aufbau lateral wechselwirkender Strukturen anhand der Adsorption von 1,2-Dehydrobenzol, eines Arins, auf der Si(001)-Oberfläche untersucht. Mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (engl.: Scanning Tunneling Microscopy, kurz: STM), der Röntgenphotoelektronenspektroskopie und der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl.: Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, kurz: UPS) konnte die „on-top“ Adsorptionskonfiguration der Moleküle auf einzelnen Dimeren über die gespannte Dreifachbindung als bevorzugte Adsorptionskonfiguration nachgewiesen werden. Der Reaktionspfad führt somit zu einem intakten  $\pi$ -System in Analogie zu einem auf der Oberfläche verankerten Benzolring. Die einzelnen Moleküle können entlang der Dimerreihe über das  $\pi$ -System miteinander wechselwirken (vergleiche Abbildung 1.2(iv) und (d)). Mithilfe von gestuftem Si(001) konnte außerdem eine Vorzugsausrichtung der Moleküle bei hohen Bedeckungen ermittelt werden.

## 2 | Physikalische Grundlagen und Methoden

In dieser Arbeit wird die Adsorption verschiedener organischer Moleküle, hauptsächlich Cyclooctinderivate, auf der Si(001)-Oberfläche sowie deren Folgereaktionen untersucht. Um die grundlegenden physikalischen und chemischen Prozesse auf der Halbleiteroberfläche nachvollziehen zu können, werden im folgenden Kapitel die Si(001)-Oberfläche und die Adsorption der für diese Arbeit wichtigsten organischen Moleküle eingeführt. Anschließend werden die experimentellen Techniken, die für diese Arbeit genutzt wurden, vorgestellt.

### 2.1 Die Si(001)-Oberfläche

Siliziumatome in einem Siliziumkristall sind  $sp^3$ -hybridisiert, jedes einzelne Atom ist tetraedrisch koordiniert und dadurch mit vier weiteren Siliziumatomen gebunden, wodurch die Diamantstruktur entsteht [31]. Wenn das Kristallgitter durch den Bruch von zwei  $\sigma$ -Bindungen senkrecht zur [001]-Richtung geschnitten wird, entsteht eine sogenannte ideale (001)-Oberfläche. Neben den zwei bestehenden  $\sigma$ -Bindungen pro Atom entstehen durch den Bruch die zwei für die Silizium(001)-Oberfläche charakteristischen, jeweils einfach mit einem Elektron besetzten, „dangling-bonds“ (deutsch: gebrochene Bindungen; vergleiche Abbildung 2.1). Durch eine zusätzliche Rekonstruktion der Oberfläche, bei der die Anzahl an dangling-bonds pro Oberflächenatom durch die Bildung einer kovalenten  $\sigma$ -Bindung zweier benachbarter Oberflächenatome halbiert wird, wird die Oberflächenenergie deutlich verringert. Die dabei entstehenden Dimere ordnen sich in sogenannten Dimerreihen parallel zur [110]-Richtung auf der Oberfläche an. Die Siliziumdimere der rekonstruierten Oberfläche haben mit 2,2-2,4 Å in etwa den selben Abstand wie die  $sp^3$ -hybridisierten Siliziumatome im Inneren des Kristalls (2,3 Å) [32–34]. Experimentell bestätigt wurde das Modell der Dimere mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (engl.: Low Energy Electron Diffraction, kurz: LEED) und STM-Messungen [35–38]. Durch eine Jahn-Teller-artige Wechselwirkung der Dimere, dem sogenannten buckling, verkippen diese um  $19 \pm 2^\circ$  [39], was eine zusätzliche Energieabsenkung von 0,14 eV pro Dimer zur Folge hat [34]. Aufgrund der Verkipfung erhält das untere Atom des Dimers mehr  $sp^2$ -Charakter, wobei das obere Atom mehr  $sp^3$ -Charakter erhält. Dies führt zu einer energetischen Aufspaltung der beiden Zustände, die durch die beiden dangling-bond Zustände  $D_{\text{up}}$  und  $D_{\text{down}}$  beschrieben werden können. Durch einen Elektronentransfer vom energetisch ungünstigeren  $D_{\text{down}}$  Orbital in das energetisch günstigere  $D_{\text{up}}$  Orbital, was in der Folge doppelt besetzt ist, kann ein zusätzlicher Energiegewinn erzielt werden. Das Dimer erhält dadurch



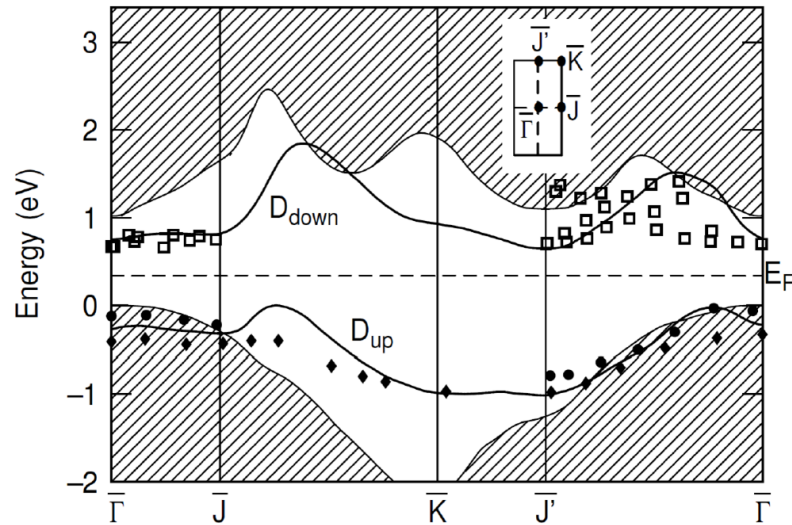
**Abbildung 2.1: Schematische Darstellung der Silizium(001)-Oberfläche.** Die unrekonstruierte Siliziumoberfläche (links) und die rekonstruierte Silizium(001)-Oberfläche (rechts) sind jeweils in Seiten- und Draufsicht abgebildet. Die rekonstruierte Oberfläche weist zwei verschiedene dangling-bonds auf, wobei eines davon zweifach besetzt ( $D_{up}$ , schraffiert) und das andere unbesetzt ( $D_{down}$ , weiß) ist. Adaptierter Nachdruck aus Referenz [15], Copyright 2006, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

einen zwitterionischen Charakter [40]. Die Aufspaltung zeigt sich auch in der Bandstruktur, die in Abbildung 2.2 dargestellt ist. Eine schwache Wechselwirkung zwischen benachbarten Reihen und die daraus resultierende alternierende Anordnung der verkippten Dimere führt zur  $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche [41]. Diese Rekonstruktion kann jedoch aufgrund thermischer Aktivierung und des damit verbundenen ständigen Wechsels zwischen den beiden asymmetrischen Zuständen zum Beispiel in STM-Experimenten nur bei Temperaturen  $< 150$  K beobachtet werden [38, 41–43].

## 2.2 Adsorption organischer Moleküle auf Si(001)

Viele Reaktionen organischer Moleküle auf Halbleiteroberflächen, vor allem Reaktionen von Molekülen mit Mehrfachbindungen, wurden bereits eingehend erforscht [47–61]. Im Fall der Si(001)-Oberfläche nehmen einige funktionelle organische Gruppen eine besondere Position ein, da diese über prototypische Reaktionsmechanismen auf der Oberfläche adsorbieren, bei denen oft der zwitterionische Charakter der Si-Dimere eine entscheidende Rolle spielt. Dazu gehören zum Beispiel Ethen [62–68], Acetylen [67, 69] oder Ammoniak [70, 71].

Für diese Arbeit sind insbesondere funktionelle Gruppen, die Sauerstoffatome enthalten, von Bedeutung, weshalb im Folgenden näher auf die Adsorption sau-

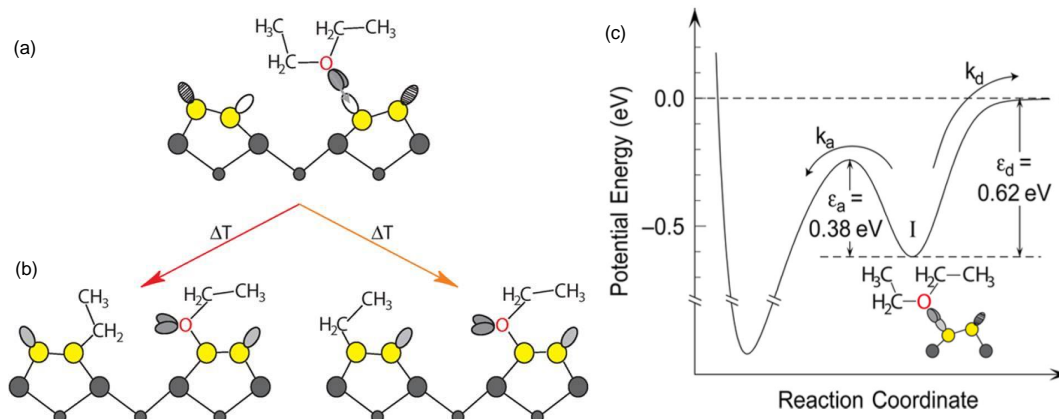


**Abbildung 2.2: Bandstruktur von Si(001)(2×1).** Die zu großen Teilen in der Bandlücke liegenden Oberflächenzustände sind nach ihrem Ursprung benannt. Festkörperzustände, die auf die Oberfläche projiziert wurden, sind schraffiert dargestellt. Offene Symbole resultieren aus Messungen mittels inverser Photoemission [44], gefüllte Symbole aus winkelaufgelöster Photoemission [45, 46]. Festkörperzustände und mittels Linien eingezeichnete Oberflächenzustände stammen aus Dichtefunktionaltheorierechnungen von Krüger und Pollmann [34]. Nachdruck aus Referenz [15], Copyright 2006, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

erstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf Si(001) eingegangen wird. Darüber hinaus werden die ebenfalls für diese Arbeit wichtigen Reaktionen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Si(001) diskutiert.

### 2.2.1 Adsorption organischer Moleküle mit sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf Si(001)

Sauerstoffatome in organischen Molekülen wie Alkoholen oder Ethern reagieren über einen charakteristischen Zwischenzustand mit der Si(001)-Oberfläche [72–77]. Da die Adsorption der Ethyletherfunktionalität am Cyclooctinring in **Artikel I** näher untersucht wird, wird im Folgenden die Adsorption einer isolierten Diethylethergruppe beispielhaft für die Adsorption sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen auf Si(001) erläutert. In Abbildung 2.3 ist die Adsorption von Diethylether schematisch zusammen mit der Potentialkurve der Adsorptionsreaktion aus der Gasphase dargestellt. Dabei wird zunächst vom Sauerstoffatom ausgehend eine dative Bindung zur Oberfläche ausgebildet, bei der Elektronendichte vom Sauerstoffatom in ein unbesetztes dangling-bond der Siliziumoberfläche verschoben wird. Bei Temperaturen  $\leq 150$  K kann dieser Zustand ausgefroren



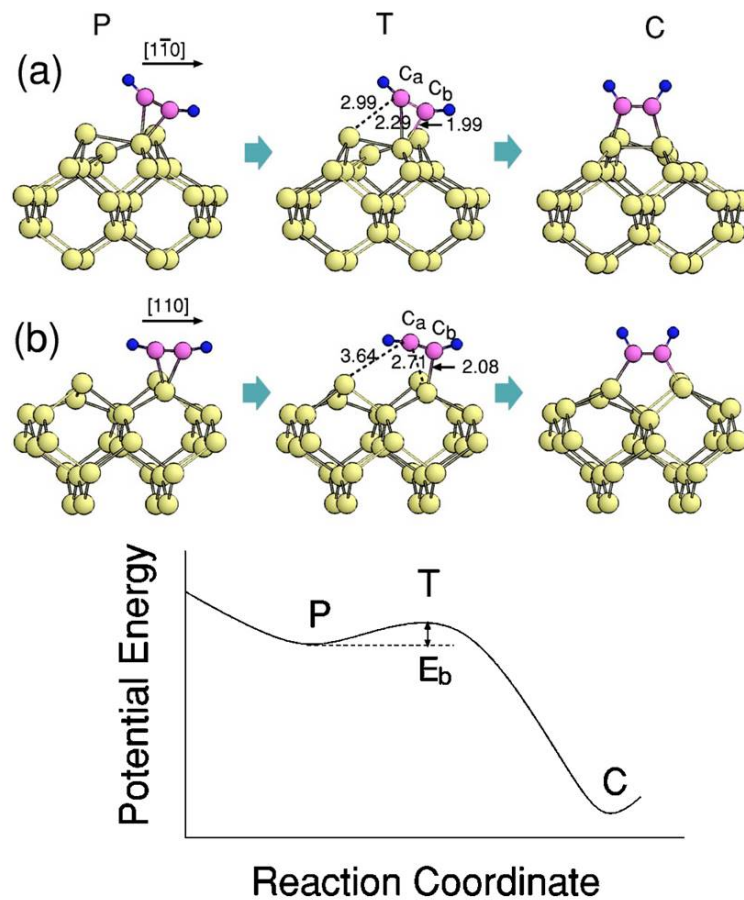
**Abbildung 2.3: Adsorption von Diethylether auf der Silizium(001)-Oberfläche.** (a) Diethylether reagiert zunächst über einen dativen Zwischenzustand mit der Silizium(001)-Oberfläche. (b) In einem weiteren Schritt dissoziiert das Diethylethermolekül. (c) Der Endzustand der Adsorptionsreaktion wird lediglich über den Zwischenzustand I erreicht. Dafür muss die Energiebarriere  $\epsilon_a$  überwunden werden. In einer Konkurrenzreaktion kann das Molekül auch desorbieren ( $\epsilon_d$ ;  $k_d$ ). Genehmigter Nachdruck aus den Referenzen [75, 76]. Copyright 2015 American Chemical Society.

und zum Beispiel mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie beobachtet werden [75, 76]. In der Folgereaktion wird in einer  $S_N2$ -artigen Reaktion eine C-O Bindung gespalten und sowohl eine kovalente Si-O als auch eine kovalente Si-C Bindung ausgebildet. Bei diesem Reaktionsschritt ist eine Wechselwirkung zwischen einem doppelt besetzten dangling-bond und einem am Sauerstoffatom gebundenen Kohlenstoffatom der Ethylgruppe im Übergangszustand entscheidend, da bei diesem Schritt Elektronendichte aus dem  $D_{up}$  Zustand in das antibindende O-C Orbital verschoben wird. Dieser nucleophile Rückseitenangriff ist nur mit einem dangling-bond in der gegenüberliegenden Dimerreihe geometrisch leicht realisierbar [78]. Deshalb findet die Reaktion bei Raumtemperatur immer über zwei Dimerreihen hinweg statt und das Reaktionsprodukt erstreckt sich ebenfalls über zwei Dimerreihen [75].

## 2.2.2 Adsorption organischer Moleküle mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen auf Si(001)

Cycloadditionsreaktionen ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise [2+2]-Additionsreaktionen, sind nach Woodward und Hoffmann als konzertierte Reaktionen aus Symmetriegründen verboten [79], werden jedoch durch einen nichtkonzertierten Prozess, bei dem ein asymmetrischer  $\pi$ -Komplex gebildet wird, auf der Si(001)-Oberfläche ermöglicht [9, 65–67, 80–85]. Eine der einfachsten [2+2]-Cycloadditionen stellt die Reaktion von Acetylen mit der Si(001)-Oberfläche dar:

Die Dreifachbindung des Acetylenmoleküls reagiert dabei über zwei verschiedene Reaktionspfade entweder mit einem oder mit zwei Dimeren der Siliziumoberfläche [67]. Der Reaktionsverlauf ist in Abbildung 2.4 dargestellt. In beiden Reaktionspfaden tritt ein Zwischenzustand (P) auf, der durch eine 3-Zentren-Bindung des Acetylens, bei der elektronische Dichte in das unbesetzte, untere Orbital des Dimers transferiert wird, charakterisiert ist. Es muss eine Aktivierungsenergie  $E_B$  aufgebracht werden, um von diesem Zwischenzustand in den Endzustand (C) reagieren zu können [67].



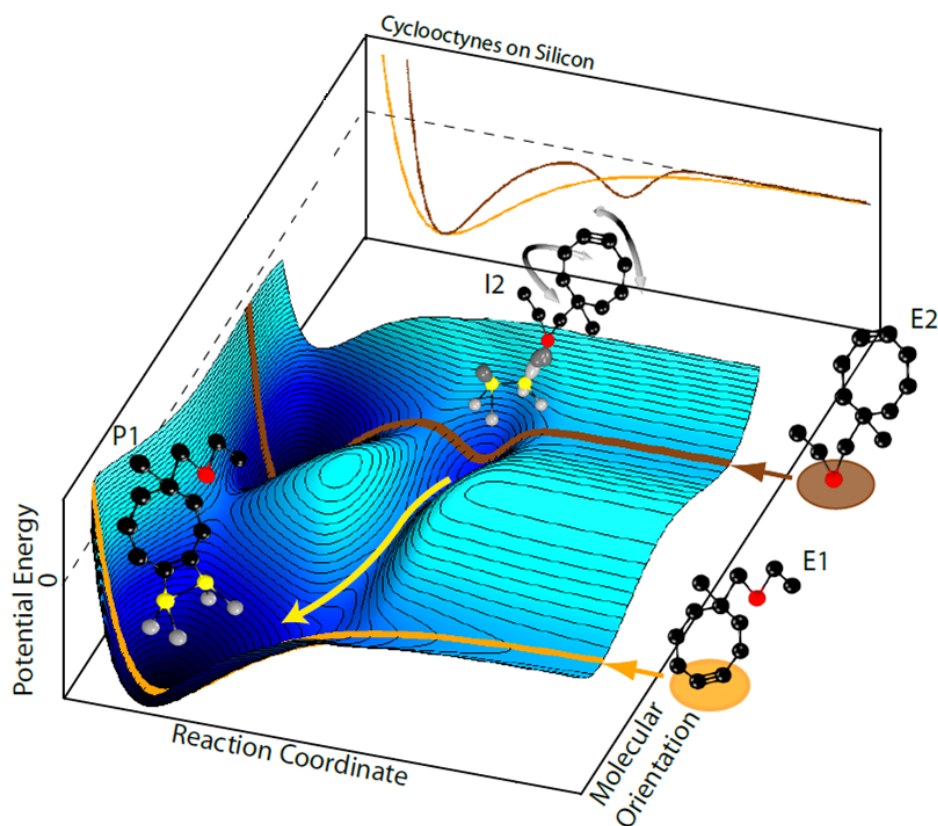
**Abbildung 2.4: Reaktion von Acetylen mit der Silizium(001)-Oberfläche.** (a) und (b): Seitenansicht der Siliziumoberfläche; (a) entlang und (b) senkrecht zur Dimerreihe. Das Acetylen kann über zwei verschiedene Reaktionspfade mit der Si(001)-Oberfläche reagieren. Dabei erfolgt die Reaktion immer über einen am unteren Dimer lokalisierten Zwischenzustand. Im Endzustand ist das Molekül entweder über ein einzelnes Dimer (a) oder über zwei Dimere (b) mittels zweier  $\sigma$ -Bindungen angebunden. Im unteren Teil der Abbildung ist die Potentialkurve des Reaktionsverlaufs abgebildet. Genehmigter Nachdruck aus Referenz [67]. Copyright 2004 American Physical Society.

### 2.2.3 Die Adsorption von Cyclooctinen auf Si(001)

Um Siliziumhalbleiteroberflächen gezielt mit organischen Molekülen funktionalisieren zu können, sind chemoselektive Reaktionen unabdingbar. Cyclooctine eignen sich aufgrund ihrer chemoselektiven Reaktion der gespannten  $C\equiv C$  Dreifachbindung mit der Si(001)-Oberfläche hervorragend dazu, eine zweite funktionelle, organische Gruppe vollständig intakt zu erhalten [25, 26, 29]. Mithilfe von STM-Messungen, Molekularstrahlexperimenten und XPS-Messungen wurde gezeigt, dass es sich bei der Adsorption des Cyclooctins um eine Adsorption über einen direkten Reaktionspfad handelt [25–29]. Da andererseits die Reaktion der meisten funktionellen organischen Gruppen, wie auch die oben aufgeführten Beispiele, über einen Zwischenzustand erfolgt, läuft die Reaktion funktionalisierter Cyclooctine nach dem in Abbildung 2.5 gezeigten Mechanismus selektiv über die gespannte  $C\equiv C$  Dreifachbindung ab. Selbst im Fall einer Alkingruppe als zweite funktionelle Gruppe konnte die Chemoselektivität gezeigt werden, was auf eine Konversionsbarriere für die Adsorption der ungespannten  $C\equiv C$  Dreifachbindung aus dem Zwischen- in den Endzustand (vergleiche Abschnitt 2.2.2) zurückzuführen ist [69]. Cyclooctine können mit verschiedensten zweiten funktionellen Gruppen synthetisiert werden, wodurch eine große Bandbreite an chemischen Folgereaktionen auf der Si(001)-Oberfläche ermöglicht wird [86].

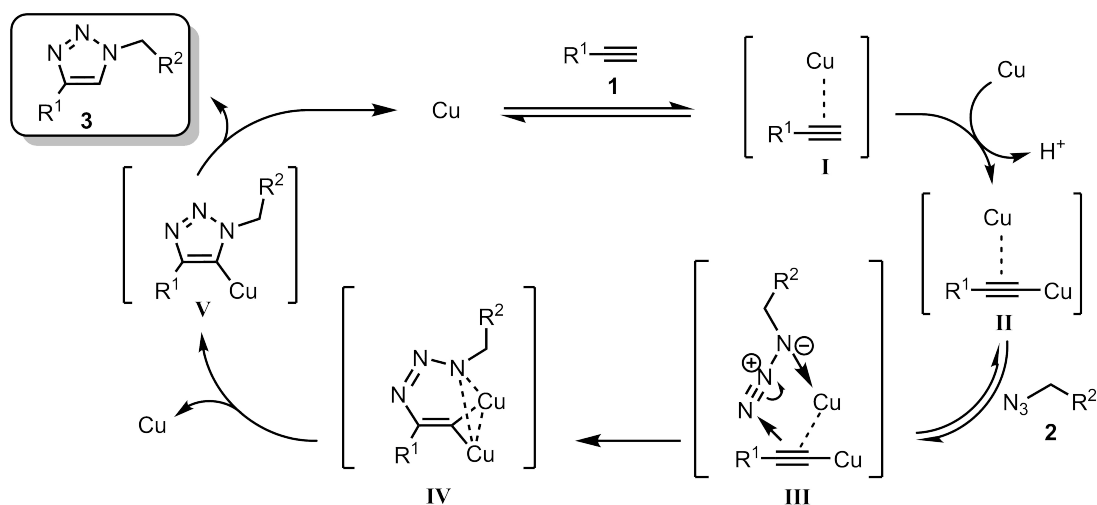
### 2.2.4 Click-Chemie

Mithilfe funktioneller Gruppen, die Teil von Click-Reaktionen sein können, werden in **Artikel II** und **III** die Reaktionen zur Bildung der zweiten organischen Lage auf der Si(001)-Oberfläche umgesetzt. Unter Click-Chemie werden Reaktionen zusammengefasst, die folgende Anforderungen erfüllen: Neben einer hohen Reaktionsrate muss eine Click-Reaktion selektiv und mit hohen Reaktionsausbeuten ablaufen. Darüber hinaus muss eine Vielzahl an Edukten mit einfachen Strukturen vorhanden sein und es dürfen lediglich kleine Mengen an Nebenprodukten, die leicht vom Produkt zu trennen sein müssen, anfallen. Lediglich einfache Reaktionsbedingungen und leicht durchführbare Aufreinigungsschritte sind erlaubt. Außerdem muss das Produkt stabil gegenüber Sauerstoff und Wasser sein. Typischerweise werden die meisten Kriterien mithilfe kinetisch kontrollierter Reaktionen erfüllt [87–89]. Dabei können durch die Selektivität der einzelnen Reaktionsschritte komplexe Strukturen synthetisiert werden. Gerade in der biologischen Chemie sind die genannten Kriterien besonders genau einzuhalten, weshalb in diesem Fachgebiet bereits intensiv geforscht wurde: Für die Entwicklung der Click-Chemie und der Bioorthogonalen Chemie wurde der Nobelpreis in Chemie im Jahr 2022 an Bertozzi, Medal und Sharpless verliehen [89–111]. Click-Reaktionen werden aber auch bereits in anderen Bereichen angewandt, um, wie in dieser Arbeit, Übergänge zwischen organischen und anorganischen Materialien zu schaffen [112–116]. Die für diese Arbeit wichtigsten Click-Reaktionen sind die Kupplung von Azidmolekülen mit Alkingruppen [88, 94, 117–119] und die Kupplung von Tetrazinmolekülen mit Enol-Ethermolekülen [120]. Der Mechanis-



**Abbildung 2.5: Schematische Potentialfläche der Adsorptionspfade von Cyclooctinether auf Si(001).** (E1) Das Molekül trifft mit der gespannten Dreifachbindung auf die Si(001)-Oberfläche auf und reagiert mit dieser über einen direkten Reaktionskanal (orangene Kurve) in den Endzustand (P1). (E2) Das Molekül trifft mit der Etherfunktionalität auf die Siliziumoberfläche. Es findet eine Adsorption über die Etherfunktionalität in einen Zwischenzustand statt (I2, braune Kurve). Dieser Zustand hat eine vergleichbar lange Lebenszeit [26], sodass es zu einer Reaktion der gespannten Dreifachbindung mit der Oberfläche kommen kann. Parallel dazu wird die schwache Bindung des Zwischenzustands gelöst (gelbe Kurve). Genehmigter Nachdruck aus Referenz [26]. Copyright 2016 American Chemical Society.

mus der erstgenannten Reaktion ist in Abbildung 2.6 dargestellt. Der Einsatz eines Cu(I) Katalysators ermöglicht die Bildung von fünf Übergangszuständen während der 1,3-Cycloaddition der Azidgruppe mit der Alkingruppe.



**Abbildung 2.6: Azid/Alkin-Kupplungsreaktion.** Zunächst bildet der Cu(I)-Katalysator mit dem terminalen Alkin **1** den  $\pi$ -Komplex I aus. Im Anschluss daran wird mithilfe eines zweiten Cu(I) das Kupferacetylid II ausgebildet. Dieses reagiert in der Folge mit der Azidgruppe von Molekül **2** über einen sechsgliedrigen Metallzyklus (III) zur ersten kovalenten C-N Bindung in Übergangszustand IV [121, 122]. In den letzten beiden Reaktionsschritten werden über das Kupfertriazol V die beiden Cu(I)-Katalysatoren dem nächsten Reaktionszyklus durch Abspaltung wieder bereitgestellt. Gleichzeitig entsteht das gewünschte 1,4-substituierte 1,2,3-Triazol **3** durch eine Protonierung.  $R^1$  und  $R^2$  bezeichnen dabei unterschiedliche organische Reste [86, 121, 122]. Abbildung editiert aus Referenz [86].

## 2.3 Experimentelle Techniken

In diesem Abschnitt werden die in dieser Arbeit genutzten experimentellen Techniken grundlegend eingeführt. Die genutzten experimentellen Aufbauten werden ebenfalls kurz beschrieben, ausführlichere Beschreibungen sind in vorangegangenen Abschlussarbeiten, die in der Arbeitsgruppe Dürr angefertigt wurden, zu finden [123–125].

### 2.3.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine der am häufigsten verwendeten Methoden zur chemischen Analyse in der Oberflächenanalyse. Das Messprinzip der Photoelektronenspektroskopie, für dessen Erarbeitung Kai Siegbahn 1981 den Nobelpreis in Physik erhielt [126], beruht auf der spezifischen Bindungsenergie  $E_B$  der Elektronen der verschiedenen Elemente. Mithilfe monochromatischer elektromagnetischer Strahlung der Energie  $h\nu$  werden entsprechend des äußeren Photoeffekts Elektronen, die ursprünglich mit der Bindungsenergie  $E_B$  im Festkörper

gebunden waren, aus der Oberfläche gelöst und können bei Bestimmung ihrer kinetischen Energie  $E_{\text{Kin}}$  zur chemischen Charakterisierung der Probe verwendet werden [127]. Durch die Messung der kinetischen Energie kann die Bindungsenergie leicht berechnet werden. Die gemessene Verteilung  $N(E)$  der emittierenden Photoelektronen in Abhängigkeit der kinetischen Energie spiegelt die elektronische Struktur der zu vermessenden Atome wider.

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{Kin}} \quad (2.1)$$

Bei der Messung sind, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, zusätzlich die beteiligten Austrittsarbeiten zu beachten. Bei elektrisch leitender Kontaktierung gleichen sich die Ferminiveaus von Probe und Spektrometer an. Die Messung der Bindungsenergie  $E_{\text{B}}$  ist damit unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_{\text{s}}$ , jedoch nicht von der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\Phi_{\text{sp}}$  [127]:

$$E_{\text{B}} = h\nu - E_{\text{Kin}} - \Phi_{\text{sp}} \quad (2.2)$$

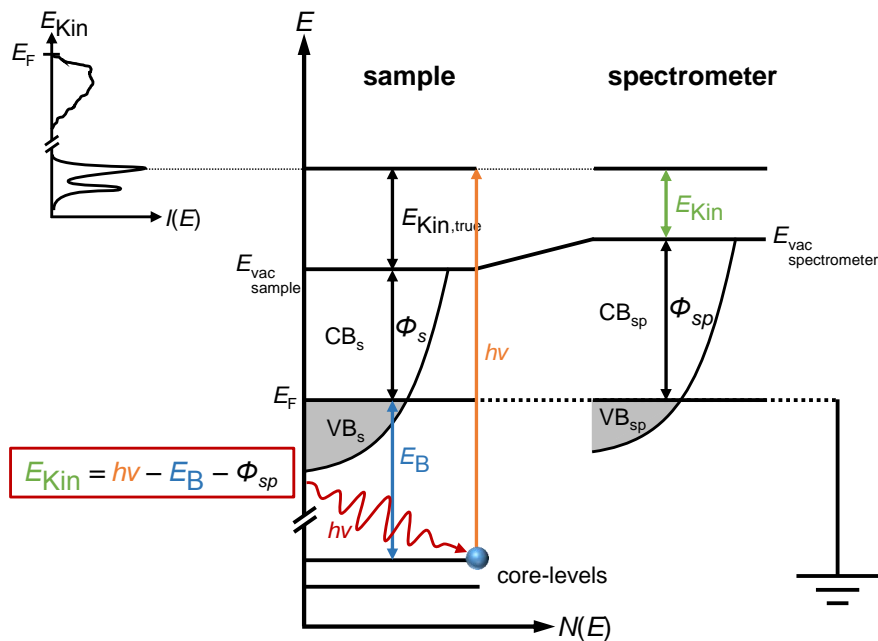
Bei der Messung muss die ermittelte Bindungsenergie entsprechend auf eine geeignete Referenz kalibriert werden.

### Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird monochromatische Röntgenstrahlung verwendet, was typischerweise Rumpfelektronen mit Bindungsenergien  $E_{\text{B}}$  im Bereich von 90 – 1200 eV für chemische Analysen zugänglich macht. Die mittlere freie Weglänge für Elektronen in diesem Energiebereich liegt im Festkörper im Bereich weniger Nanometer. Dies entspricht damit auch der mittleren Ausdringtiefe der erzeugten Photoelektronen und führt dazu, dass die Röntgenphotoelektronenspektroskopie besonders oberflächenempfindlich ist [128]. Über die im vorigen Abschnitt beschriebene Elementanalyse hinaus kann durch exakte Bestimmung der Bindungsenergie und von Bindungspartnern abhängige kleine Verschiebungen, der sogenannten chemischen Verschiebung, die Art der Bindungspartner beziehungsweise die chemische Umgebung eines Elements bestimmt werden [127, 129, 130]. Dabei haben insbesondere die Elektronegativität der Bindungspartner beziehungsweise die Oxidationsstufen Einfluss auf die Stärke der Verschiebung [131]. Die chemische Verschiebung ist in Abbildung 2.8 anhand eines Beispiels dargestellt. Die Abbildung zeigt die Bindungsenergien verschiedener C 1s-Zustände von gasförmigem Ethyltrifluoracetat. Je weniger Elektronendichte aufgrund der elektronegativeren Bindungspartner am jeweiligen Atom vorliegt, desto größer ist die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien. Das Coulomb-Potential des Kerns wird durch die fehlende Elektronendichte geringer abgeschirmt, wodurch eine verstärkte, attraktive Wechselwirkung zwischen Kern und verbleibenden Elektronen entsteht. Dies hat zur Folge, dass mehr Energie benötigt wird, um die entsprechenden Elektronen aus dem Atom abzulösen. Weiterhin ist zu beachten, dass alle vier Signale im Beispiel gleich groß sind. Dies

bedeutet, dass die Intensität nicht, beziehungsweise nur sehr gering von der chemischen Umgebung beeinflusst wird. Dies ermöglicht eine quantitative Analyse der Photoelektronenspektren, zum Beispiel in Bezug auf die Anzahl an Atomen in gleichen Bindungszuständen beziehungsweise gleichen chemischen Umgebungen. Bei Vergleich unterschiedlicher Elemente sind aber die verschiedenen Wirkungsquerschnitte der einzelnen Elemente zu beachten. Diese beschreiben im Wesentlichen die Wechselwirkungswahrscheinlichkeit eines Photons mit einem Elektron im Atom des jeweiligen Elements [127, 129]. Tabellen relativer Wirkungsquerschnitte, die experimentell oder theoretisch bestimmbar sind, sind in den Referenzen [127, 133] zu finden.

Die Auflösung von Röntgenphotoelektronenspektren ist typischerweise durch die Linienbreite der Anregungsquelle limitiert. Auch das Signal-Rausch-Verhältnis spielt eine wichtige Rolle, daher werden bei der Verwendung von typischen Laborquellen Mittelungszeiten verwendet, welche typischerweise Messzeiten von 20

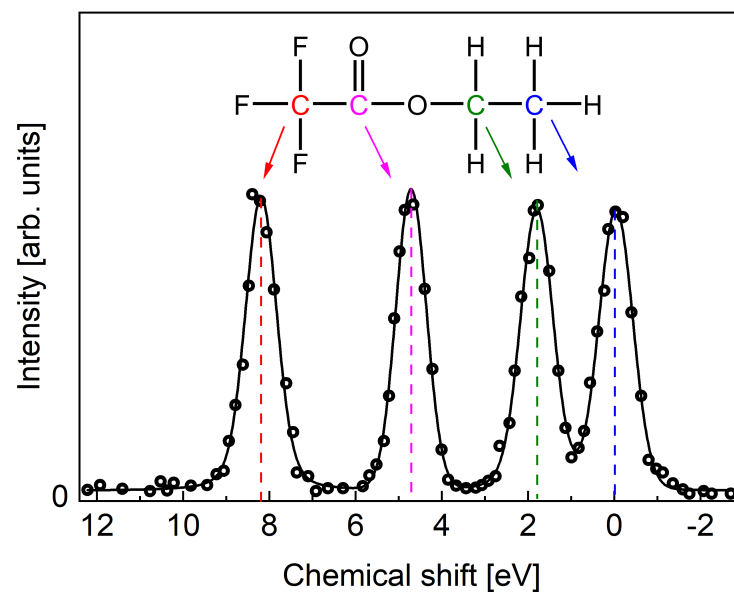


**Abbildung 2.7: Energiediagramm zur Photoelektronenspektroskopie.** Energiediagramm einer elektrisch leitenden Probe (links), die in Kontakt mit dem Spektrometer (rechts) steht, weshalb die Fermi-niveaus von Spektrometer und Probe angeglichen sind. Die gemessene kinetische Energie  $E_{Kin}$  ist unabhängig von der Austrittsarbeit der Probe  $\Phi_s$ , jedoch abhängig von der des Spektrometers  $\Phi_{sp}$ . Bei Verwendung von Röntgenstrahlung werden Elektronen aus Rumpfniveaus abgelöst und detektiert. Bei Verwendung von ultravioletter Strahlung werden lediglich Elektronen aus dem Valenzband abgelöst und detektiert, was Rückschlüsse auf die Valenzbandstruktur der Probe zulässt. Abbildung nach den Referenzen [123, 124, 127].

bis 40 Minuten pro Spektrum zur Folge haben, um eine gute Auflösung zu erzielen. Mithilfe von Kreisbeschleunigeranlagen kann unter anderem hochintensive Röntgenstrahlung erzeugt werden, wodurch deutlich kürzere Messungen und damit Experimente in Echtzeit ermöglicht werden. Die Auflösung der Spektren profitiert außerdem von einer geringen Linienbreite dieser hochintensiven Röntgenstrahlung, die wesentlich geringer als bei monochromatorunterstützten Laborquellen sein kann [127, 134–136].

### Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie

Bei der Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie wird Strahlung im ultravioletten Bereich verwendet, um schwach gebundene Elektronen aus Atomen an der Oberfläche zu lösen. Auch diese Methode ist aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge im Festkörper sehr oberflächensensitiv [128]. Mithilfe dieser Methode können elektronische Bandstrukturen, Oberflächenzustände sowie Molekülorbitale adsorbierter Moleküle auf der Oberfläche spektroskopiert werden, wodurch Rückschlüsse auf die an der Bindung beteiligten Orbitale möglich sind [137, 138].



**Abbildung 2.8: XPS-Spektrum von Ethyltrifluoracetat.** Die Bindungsenergie des in blau dargestellten Kohlenstoffatoms entspricht 291,2 eV. Alle Kohlenstoffatome weisen verschiedene chemische Umgebungen auf, wodurch sich vier klar getrennte Signale mit chemischen Verschiebungen von bis zu 8 eV ergeben. Adaptierter Nachdruck aus Referenz [132], Copyright 1973, mit freundlicher Genehmigung von Elsevier.

### 2.3.2 Rastertunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie wird dazu verwendet, Strukturen auf Oberflächen im Realraum auf atomarer Skala abzubilden. Die Messmethode wurde 1982 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer eingeführt [139–141], für dessen Entwicklung sie 1986 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurden [142]. Die Messmethode nutzt das quantenmechanische Prinzip des Tunneleffekts, das heißt, dass ein Teilchen eine Potentialbarriere durchdringen kann, auch wenn die nötige Energie zum Überwinden der Barriere nicht vorhanden ist. Die einfachste Beschreibung dieses Effekts ist der eindimensionale Fall einer ebenen Welle in einem Kastenpotential, welcher ausführlich in den Referenzen [12, 143] beschrieben ist. Die Wellenfunktion eines Elektrons wird in diesem Modell in einer Potentialbarriere wie folgt beschrieben:

$$\Psi(z) = \Psi(0)e^{-\kappa z} , \quad (2.3)$$

wobei  $z$  die Ortskoordinate und  $\kappa$  die Abklingkonstante beschreibt:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e(V_0 - E)}{\hbar^2}} . \quad (2.4)$$

Die einfallende Welle wird teilweise an der Potentialbarriere reflektiert, während ein weiterer Anteil transmittiert wird. Die Transmissionswahrscheinlichkeit durch die eindimensionale Barriere ist gegeben durch [12]:

$$T \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)} e^{-2\kappa d} . \quad (2.5)$$

Dabei beschreibt  $k$  den zugehörigen Wellenvektor:

$$k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar} . \quad (2.6)$$

Anhand von Gleichung 2.5 ist ersichtlich, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit als einfaches Maß für den Tunnelstrom exponentiell mit der Breite  $d$  der Barriere abnimmt. Unter Einbezug der elektronischen Struktur der Probe und der Spitze konnten Tersoff und Hamann mithilfe des Bardeen-Formalismus [144] in der zeitabhängigen Störungstheorie 1. Ordnung zeigen, dass der Tunnelstrom  $I_t$  für den Übergang eines Elektrons aus einem ungestörten Probenzustand in einen ungestörten Spitzenzustand wie folgt beschrieben werden kann [145, 146]:

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\mu) [1 - f(E_\nu + eU)] \times |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) , \quad (2.7)$$

mit den Fermi-Funktionen  $f(E_i)$  der Spitze  $\mu$  und der Probe  $\nu$ , dem Übergangsmatrixelement  $M_{\mu\nu}$  zwischen den Zuständen  $\Psi_\mu$  der Spitze und  $\Psi_\nu$  der Probe, der angelegten Spannung  $U$ , und den jeweiligen Energien  $E_\mu$  und  $E_\nu$ . Mithilfe der Delta-Funktion werden ausschließlich elastische Tunnelprozesse beschrieben.

Werden die Spitzenzustände als einfache s-Zustände, kleine Tunnelspannungen und lediglich geringe Temperaturen ( $\leq$  Raumtemperatur) angenommen, ergibt sich aus Gleichung 2.7 mit der Zustandsdichte  $\rho_s(E_F, z)$  der Probe am Fermi-Niveau  $E_F$  im Mittelpunkt der radialen Spitze  $z$  vor der Oberfläche die Proportionalität:

$$I_t \propto U \cdot \rho_s(E_F, z) \cdot e^{-2\kappa z} . \quad (2.8)$$

Die Abklingkonstante  $\kappa$  wird im Vergleich zum eindimensionalen Fall in Gleichung (2.4) mittels der lokalen effektiven Höhe der Potentialbarriere  $\Phi = (\Phi_t + \Phi_s)/2$  definiert. Dabei sind  $\Phi_t$  und  $\Phi_s$  die Austrittsarbeiten von Spitze und Probe:

$$\kappa = \sqrt{\frac{2m_e\Phi}{\hbar^2}} . \quad (2.9)$$

Im Fall von halbleitenden Proben muss zusätzlich beachtet werden, dass aufgrund der Bandlücken im eV-Bereich mit deutlich höheren Tunnelspannungen  $U$  gearbeitet werden muss. Daher gilt, dass über alle zum Tunnelstrom  $I_t$  beitragenden Zustände integriert werden muss, woraus folgt [147, 148]:

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho_t(E') \cdot \rho_s(E') \cdot T(E', U) dE' . \quad (2.10)$$

$\rho_t(E)$  und  $\rho_s(E)$  beschreiben die lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe.  $\rho_s(E_F, z)$  wird durch  $\rho_s(E) \cdot T(E, U)$  ersetzt, wobei der Transmissionskoeffizient dabei wie folgt beschrieben wird:

$$T(E, U) = \exp(-2\kappa'd) . \quad (2.11)$$

$T(E, U)$  ist vom Abstand  $d$  zwischen Probe und Spitze und über die Abklingkonstante  $\kappa'$  von der Energie  $E$  des jeweiligen Zustands abhängig, wobei  $\kappa'$  wie folgt beschrieben wird:

$$\kappa'(E, U) = \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( \frac{\Phi_t + \Phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right) \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (2.12)$$

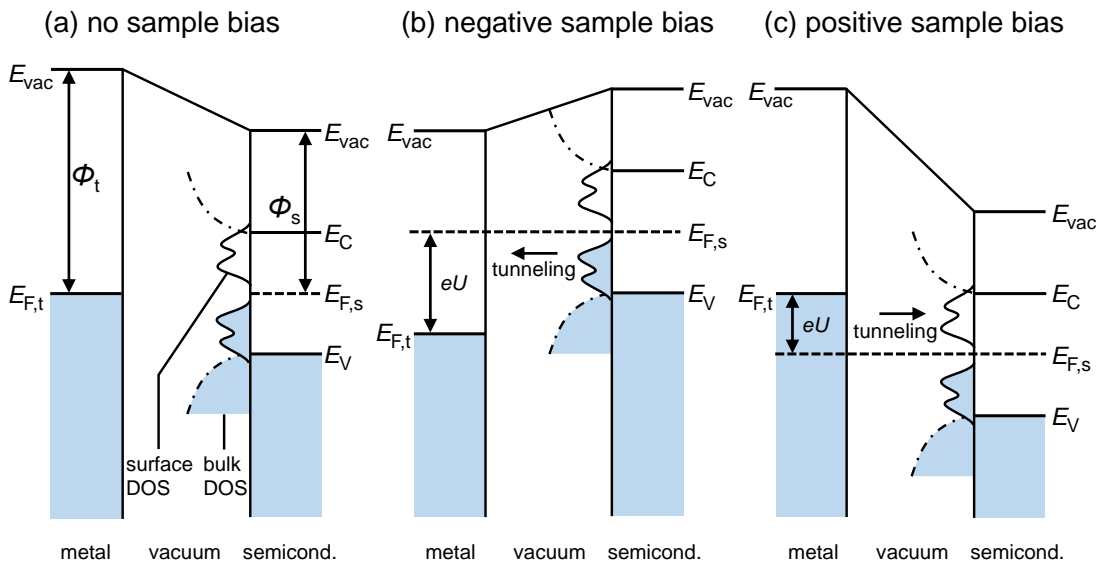
Die effektive Höhe der Tunnelbarriere wird durch die beiden Austrittsarbeiten  $\Phi_t$  und  $\Phi_s$  von Spitze und Probe, sowie von der Tunnelspannung  $U$  bestimmt.

Die für die Abbildung von Halbleiteroberflächen relevante Gleichung (2.10) lässt sich so interpretieren, dass das Messsignal eine mit der Transmission  $T$  gewichtete Faltung der lokalen Zustandsdichte von Spitze und Probe wiedergibt. Elektronische Zustände als auch topografische Eigenschaften haben folglich Einfluss auf das Messsignal, was bei der Interpretation von STM-Bildern zu uneindeutigen Ergebnissen führen kann.

In der Anwendung wird häufig der Tunnelstrom  $I_t$  beim Rastern der Spitze über die Oberfläche konstant gehalten, sodass das Bild, sofern die Austrittsarbeit  $\phi$  konstant bleibt, eine Fläche konstanter Zustandsdichte abbildet. Die Möglichkeit,

je nach Probenspannung die unbesetzten oder besetzten Zustände einer Probe zu messen (vergleiche Abbildung 2.9), führt in manchen Fällen bei wechselnder Polarität zu einer Änderung des Kontrasts in den STM-Bildern, was bei der Interpretation von Adsorbaten von Vorteil sein kann.

In Abbildung 2.9(b,c) ist schematisch der Tunnelprozess zwischen einer metallischen Spitze  $t$  und einer halbleitenden Probe  $s$  bei unterschiedlichen Probenspannungen  $U$  dargestellt. Im Fall negativer Probenspannung werden Tunnelprozesse aus besetzten, im Fall positiver Probenspannung aus unbesetzten Zuständen ermöglicht.

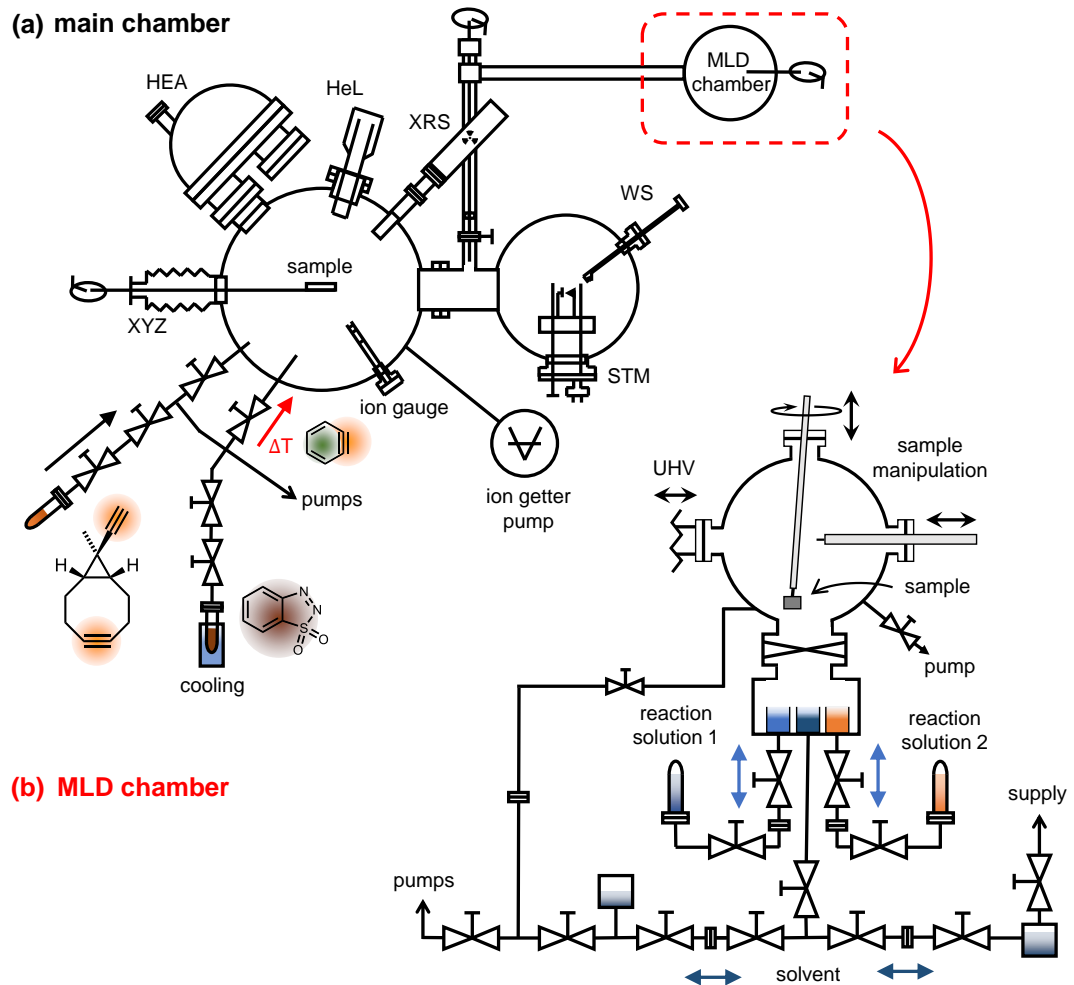


**Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Energieniveaus einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe für unterschiedliche Tunnelbedingungen.** (a) Im spannungsfreien Zustand sind die Fermienergien angeglichen. (b) Für den Fall negativer Probenspannung  $U$  der halbleitenden Probe tragen Elektronen aus den höchsten besetzten Zuständen am meisten zum Tunnelstrom bei. (c) Für den Fall positiver Probenspannung  $U$  der halbleitenden Probe tragen Elektronen unterhalb der Fermikante der metallischen Spitze am meisten zum Tunnelstrom in die entsprechend unbesetzten Zustände der Probe bei. Die extern angelegte Tunnelspannung  $eU$  verschiebt die Fermienergien  $E_{F,i}$  zwischen Spitze  $t$  und Probe  $s$ . Abbildung aus [123], editiert nach den Referenzen [149, 150].

### 2.3.3 Experimenteller Aufbau für kombinierte UHV- und Lösemittelchemie

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden zum großen Teil in einer kombinierten XPS-/STM-Apparatur durchgeführt. In der oberen, linken Hälfte

te von Abbildung 2.10 ist schematisch diese bei den Experimenten verwendete Ultrahochvakuum-Hauptkammer mit angeschlossenen XPS, UPS und STM dargestellt. Zusätzlich ist die Reaktionskammer zur Präparation von molekularen Multilagen (engl.: Molecular Layer Deposition, kurz: MLD) schematisch im unteren, rechten Bereich der Abbildung zu sehen. Mithilfe der Röntgenquelle



**Abbildung 2.10: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus.** (a) Hauptkammer: Die Cyclooctinderivate werden direkt an die Hauptkammer angeflanscht und über ein Feindosierventil in der Gasphase in die UHV-Kammer transferiert sowie adsorbiert. Stellvertretend für alle verwendeten Cyclooctinderivate ist das Ethinyl-cyclopropyl-cyclooctin Molekül in der Abbildung dargestellt. Der Arinprekursor wird gekühlt und lediglich für die Adsorption erwärmt, wodurch er zu 1,2-Dehydrobenzol,  $N_2$  und  $SO_2$  zerfällt. (b) MLD-Kammer: Im unteren Teil der Kammer befinden sich die Spüllösung und Reaktionslösungen. Das angeschlossene Vorratsgefäßsystem und Ventilsystem ermöglicht das gezielte Ein- und Auslassen von Spüllösung und Reaktionslösungen.

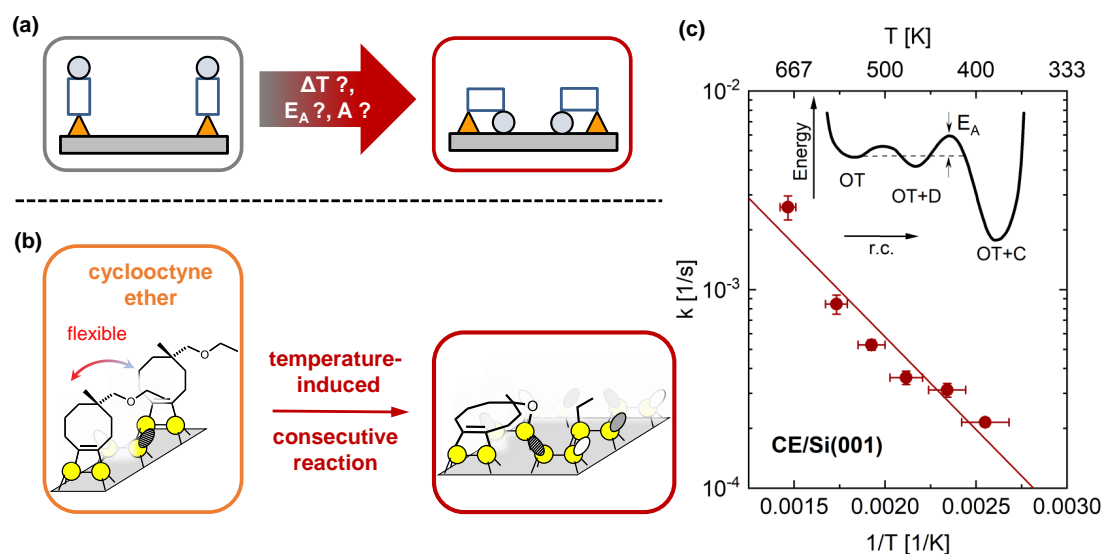
(engl.: X-ray source, kurz: XRS), der Heliumlampe (HeL) und des hemisphärischen Analysators (HEA) können XPS- und UPS-Experimente durchgeführt werden. Die in den Experimenten verwendeten Cyclooctinderivate wurden in UHV-kompatiblen Reagenzgläsern direkt an die UHV-Kammer angeflanscht. Während der Adsorptionsreaktionen wurden die Cyclooctinderivate aus der Gasphase, die sich über der flüssigen, beziehungsweise festen Phase in den Reagenzgläsern nach mehrmaligem Abpumpen bildeten, kontrolliert über ein Feindosierventil in die Kammer eingelassen. Der Arinprekursor wurde analog behandelt, jedoch zusätzlich gekühlt und nur für das Experiment auf Raumtemperatur erwärmt, wobei er sich zersetzte. Das dabei entstehende 1,2-Dehydrobenzol wurde über ein Feindosierventil in die Hauptkammer geleitet. Die in Abbildung 2.10(b) dargestellte MLD-Kammer wird verwendet, um gezielte, selbstlimitierende Reaktionen nach dem Prinzip der Click-Chemie durchzuführen (vergleiche Abschnitt 2.2.4). Mithilfe des Vorratsgefäßsystems und des Ventilsystems können die Reaktions- und Spüllösungen in die Reaktionströge ein- und ausgelassen werden. Dies ermöglicht den Einsatz von Katalysatoren, die für das Durchführen einiger Click-Reaktionen unumgänglich sind. Mithilfe des Wobblesticks können die Proben nacheinander in beliebiger Reihenfolge in die verschiedenen Reaktionströge transferiert werden. Dadurch kann ein Spülschritt mit frischem Lösungsmittel nach jedem Reaktionsschritt in Lösung gewährleistet werden. Der untere Teil der Kammer kann mittels eines Plattenventils vom oberen Teil getrennt werden, sodass letzterer für den Probentransfer evakuiert werden kann.

## 3 | Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit zur Funktionalisierung von Siliziumhalbleiteroberflächen mit organischen Molekülen, insbesondere unter Verwendung funktionalisierter Cyclooctine, erzielten Ergebnisse kurz zusammengefasst und als Ganzes diskutiert. Zuerst wird die Reaktion einer zweiten funktionellen Gruppe, die über das Cyclooctin an die Siliziumoberfläche angebunden ist, untersucht. Diese Ergebnisse sind insbesondere für das vertiefte Verständnis der chemoselektiven Anbindung funktionalisierter Cyclooctine wichtig (Abschnitt 3.1, **Artikel I**). Aufbauend auf dieser chemoselektiven Adsorption [25, 26, 29, 30] wurden auf der Si(001)-Oberfläche mittels Click-Reaktionen zwei verschiedene vertikale, organische Strukturen erzeugt und analysiert. Dabei konnten zwei unterschiedliche Verfahren zur Herstellung dieser Bilagensysteme eingeführt beziehungsweise angewendet werden (Abschnitt 3.2, **Artikel II** und **III**). Eine Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche mit Strukturen, die lateral elektronisch wechselwirken, konnte ebenfalls realisiert werden. Dazu wurde ein Arin (1,2-Dehydrobenzol, engl.: benzyne) adsorbiert und dessen Adsorptionskonfiguration aufgeklärt (Abschnitt 3.3, **Artikel IV**).

### 3.1 Folgereaktionen bifunktionaler Cyclooctine auf Si(001)

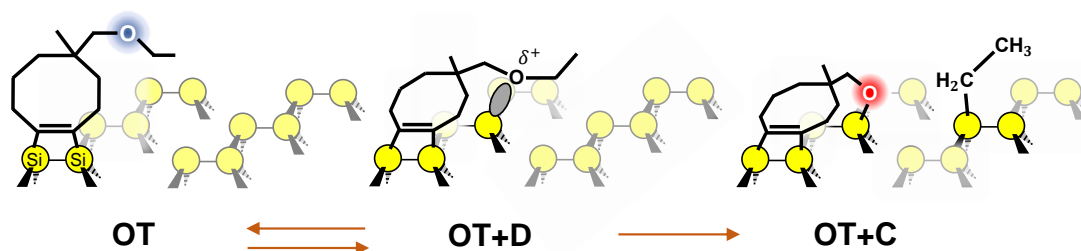
Im folgenden Abschnitt wird genauer auf die zweite Funktionalität der verschiedenen Cyclooctinderivate und deren Auswirkung auf die Adsorption auf Si(001) eingegangen. Wie in Kapitel 2.2.3 beschrieben, adsorbieren die untersuchten Cyclooctinderivate bei Temperaturen  $\leq 300$  K selektiv über einen direkten Reaktionskanal der gespannten Dreifachbindung mit der Si(001)-Oberfläche. Aufgrund der kovalenten Bindung mit der Oberfläche ist sowohl das Grundgerüst des Cyclooctinrings als auch die zweite Funktionalität in ihrer Ausrichtung bezüglich der Oberfläche eingeschränkt, wobei die funktionelle Gruppe aber weiterhin bedingt flexibel ist. In **Artikel I** wurde nun untersucht, unter welchen Bedingungen diese zweite funktionelle Gruppe, in diesem Fall die Ethergruppe, ebenfalls auf der Si(001)-Oberfläche kovalent anbinden kann (vergleiche Abbildung 3.1(a) und (b)) [30]. Dazu wurde die Reaktion nach der selektiven Adsorption des Cyclooctinethers über die gespannte Dreifachbindung bei erhöhter Oberflächentemperatur mittels Echtzeitphotoelektronenspektroskopie an der TEMPO-Beamline am Synchrotron SOLEIL (Gif-sur-Yvette, Frankreich) untersucht. Dabei wurde bei Temperaturen  $\geq 450$  K eine Reaktion mit der Si(001)-Oberfläche analog zur Reaktion der freien Ethergruppe beobachtet. Das Reaktionsprodukt ist, wie bei der Reaktion des Diethylethers auf Si(001) auch, das Ergebnis einer Dissoziationsreaktion,



**Abbildung 3.1: Herausforderung bei der Adsorption von bifunktionalen Cyclooctinderivaten auf Si(001).** (a) Schematische Darstellung des in **Artikel I** untersuchten Prozesses auf Si(001). (b) Adsorption von Cyclooctinether auf Si(001). Eine Weiterreaktion der Etherfunktionalität mit der Oberfläche findet erst bei erhöhten Oberflächentemperaturen statt. (c) Arrheniusplot für die experimentell bestimmten Reaktionsraten. Die Potentialkurve beschreibt die Folgereaktion der Etherfunktionalität mit der Si(001)-Oberfläche.

bei der sowohl das Sauerstoffatom als auch die abgespaltene Ethylgruppe kovalent an die Siliziumoberfläche anbinden (vergleiche Abbildung 3.1(b)). Es wurde die Aktivierungsenergie für die Umwandlungsreaktion zu  $E_A = 0,19 \pm 0,03$  eV und der Vorfaktor zu  $A = 4 \times 10^{-2 \pm 1}$  1/s ermittelt. Die vergleichsweise geringe Aktivierungsenergie kann mithilfe der günstigen geometrischen Ausgangslage des Cyclooctinethermoleküls in der on-top Position verstanden werden. In einem ersten Schritt nähert sich das Sauerstoffatom einem unbesetzten dangling-bond der Si(001)-Oberfläche und bildet mittels Verschiebung von Elektronendichte in das unbesetzte dangling-bond den dativ gebundenen Zwischenzustand. In diesem Zwischenzustand muss ein am Sauerstoffatom gebundenes Kohlenstoffatom mit einem doppelt gefüllten dangling-bond eines Siliziumdimers der Nachbarreihe interagieren können, damit die Dissoziationsreaktion analog zur Reaktion des Diethylethers nach dem Schema einer  $S_N2$ -Reaktion stattfinden kann [73, 75, 78]. Dies ist aufgrund der geometrischen Ausgangslage des Moleküls in der on-top Position gut realisierbar, was die Dissoziationsreaktion energetisch begünstigt. Dichtefunktionaltheorieberechnungen, die zu der Adsorption des Cyclooctinethermoleküls auf Si(001) durchgeführt wurden, unterstützen die Schlussfolgerung einer initialen Anbindung des Cyclooctinmoleküls in der on-top Position und der Anbindung des Spaltungsprodukts der Etherfunktionalität an einer benachbarten Dimerreihe [28].

Der ermittelte Vorfaktor  $A = 4 \times 10^{-2 \pm 1} \text{ 1/s}$  erscheint zunächst sehr klein, kann aber so verstanden werden, dass neben einem kleinen Vorfaktor für die Reaktion aus dem dativ gebundenen Zwischenzustand (vergleiche Abbildung 3.2(OT+D)) in den Endzustand (OT+C) ein großer Vorfaktor für die Rückreaktion aus dem dativ gebundenen Zwischenzustand in die on-top Position vorliegt. Für die chemoselektive Reaktion der Cyclooctinderivate kann geschlussfolgert werden, dass diese nicht nur durch eine zusätzliche Aktivierungsbarriere für die Reaktion der zweiten Funktionalität stabilisiert wird, sondern insbesondere auch durch geringe Vorfaktoren der Folgereaktionen dieser Gruppen.



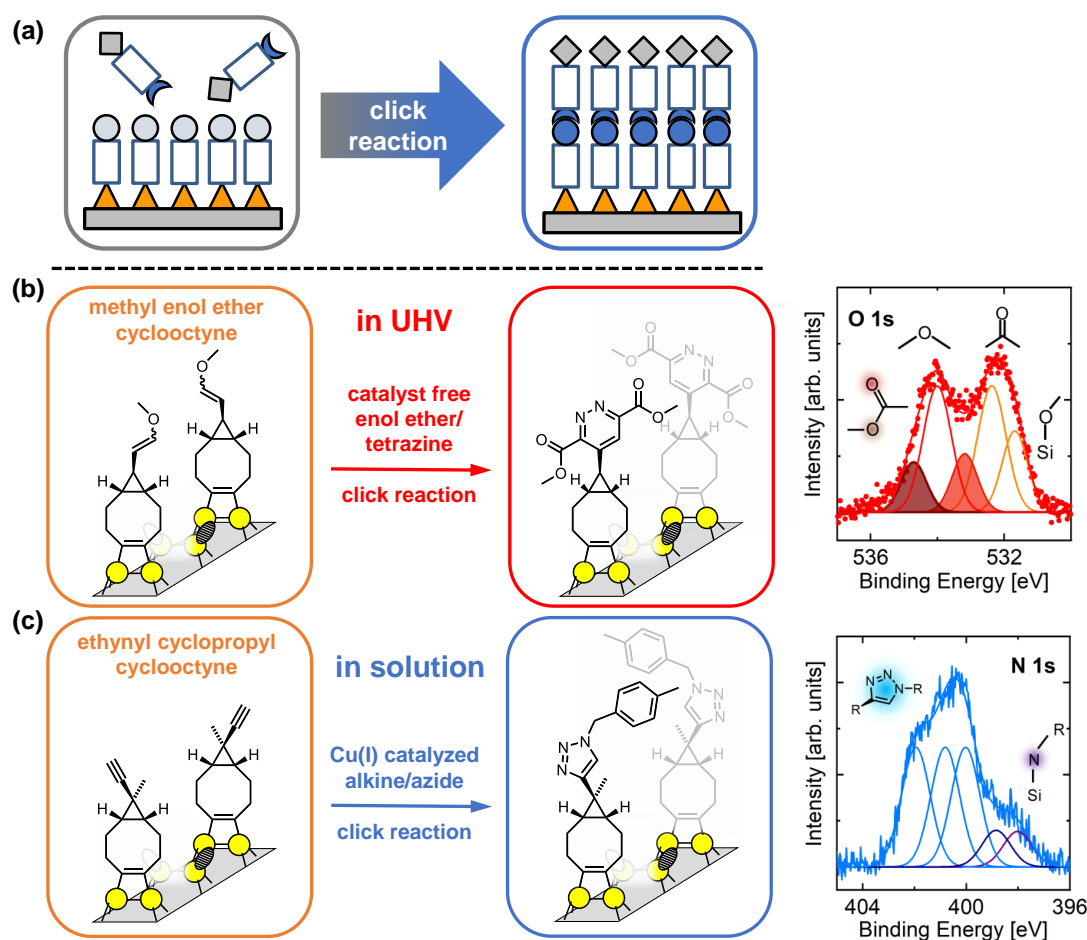
**Abbildung 3.2: Adsorptionskonfigurationen der Folgereaktion von Cyclooctinether auf Si(001).** Links: In der on-top Konfiguration (OT) ist das Cyclooctinethermolekül über die gespannte Dreifachbindung an die Si(001)-Oberfläche angehängt. Mitte: Das Sauerstoffatom bildet einen dativen Zwischenzustand mit einem unbesetzten dangling-bond eines benachbarten Si-Dimers aus (OT+D). Rechts: Das Sauerstoffatom bindet kovalent an die Siliziumoberfläche an. Eine Ethylgruppe der Diethyletherfunktion ist abgespalten und bindet ebenfalls kovalent an die Halbleiteroberfläche an (OT+C). Genehmigter Nachdruck aus Referenz [151]. Copyright 2020 American Chemical Society.

## 3.2 Aufbau vertikaler Strukturen auf Si(001)

In den **Artikeln II** und **III** wurden, basierend auf der chemoselektiven Adsorption bifunktionaler Cyclooctine, zwei verschiedene vertikale, organische Strukturen mithilfe von Click-Reaktionen realisiert. Dabei wurde sowohl eine Methode unter Verwendung einer Kombination aus UHV- und lösemittelbasierter Chemie (**Artikel II**) als auch eine ausschließlich UHV-basierte Methode mittels Adsorption aus der Gasphase angewandt (**Artikel III**, vergleiche Abbildung 3.3). Im folgenden Abschnitt werden die beiden Click-Reaktionen kurz charakterisiert und die Ergebnisse gegenübergestellt.

### 3.2.1 Katalysatorfreie Click-Reaktion im UHV

In **Artikel III** konnte mithilfe der Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion eine Click-Reaktion im UHV realisiert werden, die ohne auf der Oberfläche adsorbier-



**Abbildung 3.3: Realisierung vertikaler Strukturen organischer Moleküle auf Si(001).** (a) Schematische Darstellung des in **Artikel II** und **III** untersuchten Aufbaus vertikaler molekularer Strukturen auf Si(001). (b) und (c) Schematische Darstellung der beiden angewandten Methoden zur Anbindung der zweiten organischen Molekülschicht und deren wichtigste Photoelektronenspektren auf der mit einem Cyclooctinderivat funktionalisierten Si(001)-Oberfläche. Das Spektrum in (b) zeigt die Anbindung anhand der für die COOH Gruppe charakteristischen Peaks im O 1s Spektrum [152], das Spektrum in (c) zeigt die für die Bildung des Triazolrings typischen Peaks im N 1s Spektrum [153].

te Nebenprodukte abläuft. Bei dieser Click-Reaktion im UHV sind bei erhöhter Oberflächentemperatur von 380 K und einer Dosierung von etwa 40 L an Tetrazinmolekülen in den O 1s (vergleiche Abbildung 3.3(b)), N 1s und C 1s Spektren Peaks zu beobachten, die sich in Bindungsenergie und Intensität von den Spektren der ersten bifunktionalen Cyclooctinmolekülschicht auf Si(001) unterscheiden. Diese Peaks lassen sich Atomen im Click-Reaktionsprodukt zuordnen; etwa ein Fünftel der verfügbaren Methyl-Enol-Ethermoleküle der ersten organischen Schicht auf Si(001) konnten dabei in der Click-Reaktion umgesetzt werden.

### 3.2.2 Click-Reaktion in Lösung

Alternativ zu einem komplett UHV-basierten Ansatz wurde ein Funktionalisierungsprinzip auf Basis der bekannten Azid/Alkin-Kupplungsreaktion durchgeführt, welches UHV- und lösemittelbasierte Funktionalisierung miteinander verknüpft. In **Artikel II** wird dieser Ansatz, der die Azid/Alkin-Kupplungsreaktion im Vergleich zu einem UHV-basierten Experiment in Bezug auf die Reaktionsausbeute deutlich verbessert, detailliert erläutert. In den N 1s Photoelektronenspektren wurden Peaks beobachtet, die sich eindeutig einem Triazolring, also dem Click-Reaktionsprodukt, zuordnen lassen (vergleiche Abbildung 3.3(c)). Auch der Anstieg der Intensität in den C 1s Spektren konnte mit den zusätzlichen Kohlenstoffatomen der zweiten Moleküllage in Zusammenhang gebracht werden. Durch die Optimierung des Cu(I)-Katalysators konnten mit zwei verschiedenen Azidmolekülen Ausbeuten von 70 – 80 % bezogen auf die zur Verfügung stehenden Alkin-kuppelungspartner der ersten organischen Moleküllage auf Si(001) erzielt werden.

### 3.2.3 Vergleich der Azid/Alkin- und der Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion

In Dichtefunktionaltheorieberechnungen wurde gezeigt, dass sowohl die Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion mit 63 kJ/mol als auch die Azid/Alkin-Kupplungsreaktion mit 59 kJ/mol vergleichbare Energiebarrieren bei einer Reaktion aus der Gasphase auf Si(001) aufweisen [154]. Dementsprechend sollten Click-Reaktionen der zweiten organischen Molekülschicht im UHV aus der Gasphase zu vergleichbaren Ergebnissen führen. Tatsächlich konnte im Fall der Azid/Alkin-Kupplungsreaktion im UHV bei einer Dosierung von 500 L Benzylazid bei einer Oberflächentemperatur von etwa 400 K auch ein Peak im N 1s Spektrum beobachtet werden, der dem Reaktionsprodukt der Click-Reaktion, dem Triazolring, zugeordnet werden kann (vergleiche **Artikel II** Supporting Information Abbildung S2). Im gleichen Experiment ist allerdings ein weiterer Peak mit in etwa doppelter Intensität zu beobachten, welcher auf eine Anbindung der Benzylazidmoleküle an die Si(001)-Oberfläche zurückzuführen ist [155]. Wird weiterhin berücksichtigt, dass die Adsorption eines Azidmoleküls auf Si(001) unter der Abspaltung von molekularem Stickstoff N<sub>2</sub> abläuft, wird das Verhältnis von gewünschtem Clickreaktionsprodukt zu Nebenprodukt nochmals um den Faktor drei verschlechtert. Folglich findet die Azid/Alkin-Kupplungsreaktion im UHV zwar statt, jedoch liegen ungefähr sechs mal mehr direkte Anbindungen an der Si(001)-Oberfläche als gewünschte Azid-Kupplungsprodukte vor. Durch den Einsatz des Katalysators in der lösemittelbasierten Variante und der damit reduzierten Reaktionstemperatur kann die Nebenreaktion offensichtlich weitgehend verhindert werden.

Dagegen läuft die Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion auch bei erhöhter Temperatur ohne auf der Oberfläche nachweisbare Nebenprodukte ab, was durch die sterische Hinderung aufgrund der Geometrie des Tetrazinmoleküls bedingt sein

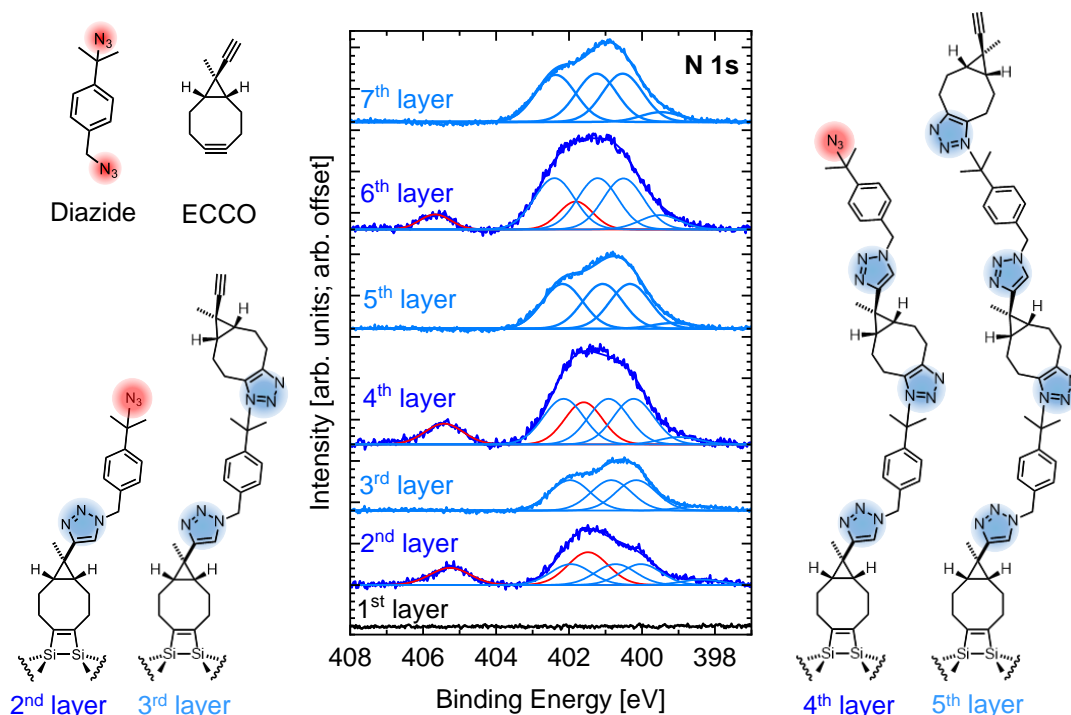
könnte. Es bleibt weiterhin festzuhalten, dass im UHV bei vergleichbaren Temperaturen die Ausbeute der Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion, im Vergleich zur Azid/Alkin-Kupplungsreaktion aus der Gasphase, um mindestens den Faktor zehn größer ist. Diese Beobachtung ist im Einklang mit der Tatsache, dass die Enol-Ether/Tetrazin-Kupplungsreaktion bei Raumtemperatur in Lösung ohne Katalysator abläuft [120].

### 3.2.4 Alternierende Azid/Alkin Click-Reaktionen in Lösung

Aufbauend auf die in **Artikel II** beschriebene UHV- und lösemittelbasierte Funktionalisierungsmethode wurde die MLD-Kammer um ein drittes Reaktionsgefäß erweitert. Dadurch entsteht die Möglichkeit, bei Verwendung von bifunktionalen Molekülen für die zweite und weitere Lagen, wie beispielsweise einem Diazid mit einer primären und einer tertiären Azidgruppe und dem bekannten Ethynylcyclopropyl-cyclooctin (ECCO, vergleiche Abbildung 3.4, oben links), alternierende organische Schichten auf Si(001) anzubinden.

In Abbildung 3.4 sind die N 1s Spektren der Experimente zum Aufbau vertikaler Strukturen bis zur siebten Lage gezeigt. Zunächst werden die Diazidmoleküle selektiv über die primäre Azidgruppe an der intakten, verfügbaren Alkingruppe des ECCO-Moleküls in Lösung unter Zuhilfenahme eines Cu(I)-Katalysators kovalent angebunden. Das beobachtete N 1s Spektrum stellt eine Superposition der beiden Spektren der nun auf der Oberfläche angebundenen organischen Funktionalitäten dar: Die in hellblau dargestellten Peaks im Spektrum der 2. Lage sind in der Peakposition und Intensität identisch zu der beobachteten Triazolbildung nach der Benzylazidadsorption in **Artikel II**. Zusätzlich werden zwei weitere, in rot dargestellte, Peaks beobachtet, die einer intakten Azidgruppe zugeordnet werden können (vergleiche **Artikel II** Supporting Information Abbildung S1) [114, 156]. Diese beiden letztgenannten Peaks lassen den Rückschluss zu, dass die zweite, tertiäre Azidgruppe nicht an der katalysatorunterstützten Click-Reaktion mit der Alkingruppe teilnehmen kann. Dies ist auf die sterische Hinderung der beiden Methylgruppen zurückzuführen, die diese Azidgruppe im Molekül umgeben [117]. Das daraus resultierende Reaktionsprodukt ist in Abbildung 3.4 links dargestellt. Im folgenden Schritt kann die tertiäre Azidgruppe mit der gespannten Dreifachbindung eines ECCO-Moleküls in Lösung selektiv zur Reaktion gebracht werden („strain-promoted coupling“, vergleiche Abbildung 3.4, 3. und 5. Lage) [117]. Daraufhin steht wieder eine Alkingruppe zur Weiterreaktion zur Verfügung, die mit einem Diazidmolekül erneut zur Reaktion gebracht werden kann. Dieses alternierende Schema lässt sich prinzipiell beliebig oft wiederholen; im Experiment wurden Strukturen bis zur elften Lage realisiert [157].

Durch die Herstellung solcher Schichtsysteme entsteht die Möglichkeit, weitere Funktionalitäten lagenweise auf der Si(001)-Halbleiteroberfläche zu integrieren. Um neue organische Funktionalitäten herzustellen, könnte der Benzolring des Di-

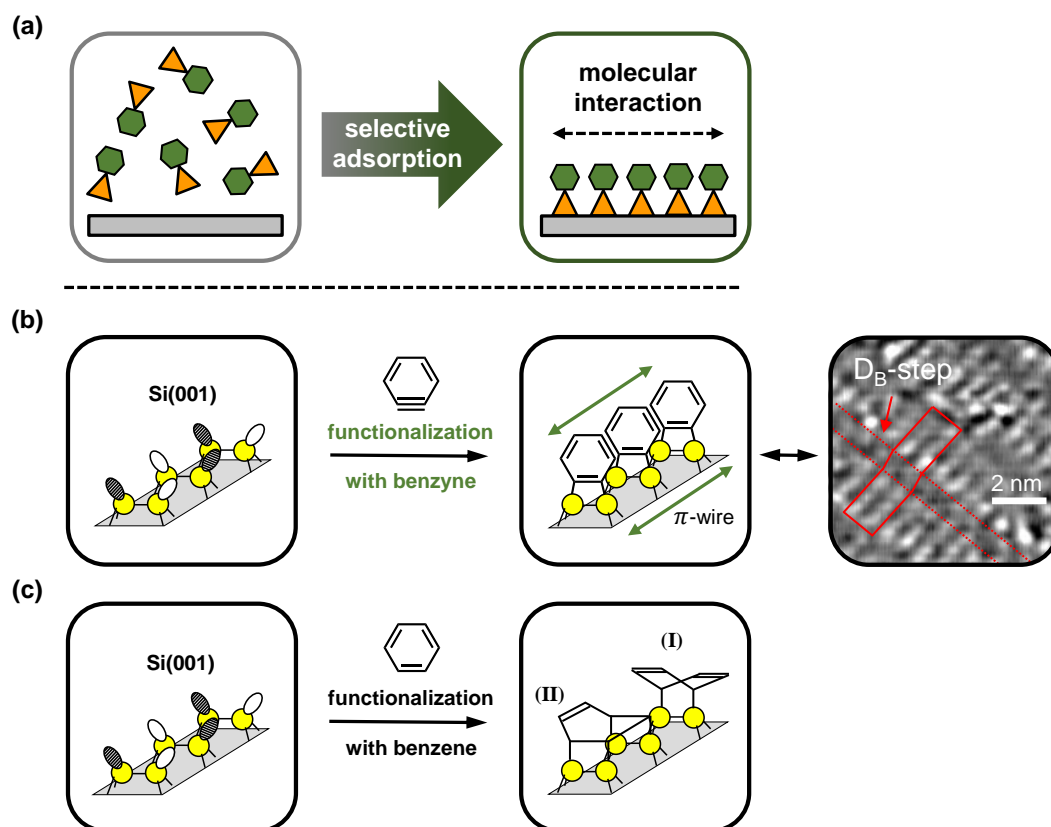


**Abbildung 3.4: Alternierende Lagenherstellung mittels UHV- und lösemittelbasierter Funktionalisierung auf Si(001).** Das verwendete Diazidmolekül sowie das verwendete Cyclooctinderivat sind oben links in der Abbildung dargestellt. Nach der Adsorption des ECCO-Moleküls aus Gasphase im UHV werden alternierende Reaktionen in Lösung durchgeführt. Mittig sind die N 1s Spektren der einzelnen Reaktionsschritte dargestellt. In allen Spektren von ungeraden Lagen zeigt sich die Signatur der intakten Azidgruppe. Die zugehörigen Molekülstrukturen bis zur fünften Lage sind neben den Spektren abgebildet. Die Messungen wurden zusammen mit Jannick Peters im Rahmen seiner Bachelorarbeit durchgeführt. Abbildung aus Referenz [157].

azidmoleküls beispielsweise durch eine andere organische Gruppe ersetzt werden, die zusätzliche, zum Beispiel magnetische, Eigenschaften aufweist.

### 3.3 Aufbau lateral wechselwirkender organischer Strukturen auf Si(001)

Bereits zu Beginn der Untersuchungen zur Adsorption organischer Moleküle auf Si(001) spielte das Molekül Benzol eine wichtige Rolle, da es das einfachste Molekül mit einem aromatischen  $\pi$ -System darstellt. Mit dem  $\pi$ -System wurde von Beginn an die Hoffnung verbunden, molekulare elektronische Bauteile realisieren zu können. Es existieren deshalb bereits viele Arbeiten zur Adsorption von



**Abbildung 3.5: Realisierung lateral wechselwirkender Strukturen organischer Moleküle auf Si(001).** (a) Schematische Darstellung der in **Artikel IV** untersuchten Fragestellung zur selektiven Adsorption organischer Moleküle in Hinsicht auf die Realisierung lateral wechselwirkender Moleküle auf Si(001). (b) Schematische Darstellung der in **Artikel IV** umgesetzten Adsorption von 1,2-Dehydrobenzol auf Si(001) und ein zugehöriges STM-Bild bei hoher Bedeckung an 1,2-Dehydrobenzolmolekülen auf einer doppelgestuften Si(001)-Oberfläche, aufgenommen bei  $U = -2\text{ V}$  [153]. (c) Schematische Darstellung der Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche mit Benzol in der „butterfly“ Konfiguration (I) und der „tilted tetra- $\sigma$ “ Konfiguration (II). Abbildung (c) nach Referenz [163].

Benzol, die im Laufe der Jahre immer wieder neu diskutiert wurden [158–170]. Es wurden zwei Adsorptionskonfigurationen von Benzol auf Si(001) herausgearbeitet: Die Adsorption in der sogenannten „butterfly“ Konfiguration, bei der das Molekül mittels zwei  $\sigma$ -Bindungen symmetrisch auf einem Si-Dimer anbindet und die sogenannte „tilted tetra- $\sigma$ “ oder „tight-bridge“ Konfiguration, bei der das Molekül über vier  $\sigma$ -Bindungen auf zwei Si-Dimeren der gleichen Dimerreihe adsorbiert (vergleiche Abbildung 3.5(c) (I) und (II)) [163, 164]. Beide Adsorptionsprodukte haben gemeinsam, dass das aromatische  $\pi$ -System in der finalen Adsorptionskonfiguration nicht mehr intakt ist. Dadurch ist das Benzolmolekül nicht für die Realisierung aromatischer Strukturen auf Si(001) geeignet.

Das in den **Artikeln I-III** verwendete Konzept der selektiven Anbindung über den direkten Reaktionspfad einer gespannten Dreifachbindung (vergleiche Abschnitt 2.2.3) kann auf das Benzolmolekül übertragen werden: Die Stoffgruppe der Arine weist ebenfalls eine gespannte Dreifachbindung, in diesem Fall in einem Sechsring mit zwei zusätzlichen Doppelbindungen, auf. Bei Adsorption des Arins über eine [2 + 2]-Cycloaddition über die gespannte Dreifachbindung entsteht ein benzolartiges  $\pi$ -System, das senkrecht auf der Siliziumoberfläche steht, wodurch eine laterale Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle untereinander ermöglicht wird. Arine sind in der Chemie bereits lange in Form instabiler Zwischenprodukte bekannt [171–173]. Sie können allerdings nicht isoliert stabil hergestellt werden, sodass für die Adsorption auf Si(001) eine in-situ Herstellung des Arinmoleküls unabdingbar ist (vergleiche Abschnitt 2.3.3).

In **Artikel IV** wurden entsprechende Experimente zur Adsorption von 1,2-Dehydrobenzol beschrieben. In den STM-Bildern der Si(001)-Oberfläche mit einer kleinen Bedeckung an 1,2-Dehydrobenzolmolekülen wurden bereits größtenteils symmetrische Signaturen auf einzelnen Si-Dimeren beobachtet. Dies stellt einen großen Unterschied zu der Adsorption des Benzols dar, welches bei kleinen Bedeckungen bevorzugt in der vierfachgebundenen Konfiguration adsorbiert [163, 164]. Mithilfe von weiteren STM-Bildern bei höheren Bedeckungen der Si(001)-Oberfläche mit 1,2-Dehydrobenzol, UPS-Messungen bei hoher Bedeckung und zusätzlichen Dichtefunktionaltheorierechnungen konnte in **Artikel IV** gezeigt werden, dass die adsorbierten 1,2-Dehydrobenzolmoleküle bevorzugt in der on-top Position entlang der Dimerreihen adsorbieren und elektronisch entlang der Dimerreihe miteinander wechselwirken können.



## 4 | Publikationen

### 4.1 Artikel I

**Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations**

T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M.G. Silly, U. Koert, and M. Dürr;  
*J. Phys. Chem. C* **124**, 22619 - 22624 (2020).

Genehmigter Nachdruck von Referenz [174]. Copyright 2020 American Chemical Society.



# Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations

Timo Glaser, Christian Länger, Julian Heep, Jannick Meinecke, Mathieu G. Silly, Ulrich Koert, and Michael Durr\*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2020, 124, 22619–22624

Read Online

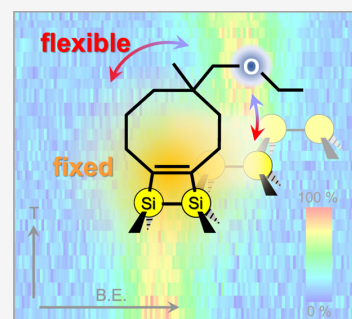
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Ether cleavage on the silicon (001) surface was investigated for a well-defined configuration of the ether group with respect to the underlying Si substrate. In order to maintain the reactants in a fixed orientation with respect to each other, cyclooctyne ether was chemoselectively attached on Si(001) via the strained triple bond of cyclooctyne. In this configuration, the ether group of this bifunctional molecule remains intact and its geometry with respect to the substrate is given by the cyclooctyne ring as a linker. The kinetics of the further reaction of the ether group at elevated temperatures was then investigated by means of real-time X-ray photoelectron spectroscopy using synchrotron radiation. A low activation barrier was deduced, which is interpreted in terms of the controlled configurations realized in the experiment in correlation with the underlying reaction mechanism.



## INTRODUCTION

The relative orientation between two reactants can have a major influence on the reactivity and on the products of a chemical reaction. In gas-phase or solution-based experiments, the observed reactions and reactivities are the result of averaging over all possible orientations and configurations of the reactants and thus important information on the reaction mechanism might be lost.

In gas surface chemistry with well-defined single-crystal surfaces, the orientation and configuration of one reactant are fixed by the surface, but still the reacting gas molecules can impact on the surface in all possible orientations. Only by the use of aligned molecular beams, the orientation of the gas molecules and thus the second reactant could also be controlled and hence important information on the reaction dynamics could be deduced from such experiments.<sup>1–3</sup>

Another approach to better control the relative orientation of the reactants with respect to each other is to fix the second reactant on the surface, as well. Indeed, the reactions of molecules already adsorbed on the surface, for example, tip-induced reactions of surface adsorbates, have been studied in great detail with respect to the reaction products, for example, by means of scanning tunneling microscopy.<sup>4–7</sup> However, in order to follow the complete reaction pathway starting with the intact functional group in a well-defined configuration, this reacting functional unit has to be anchored on the surface via a second functional group. In this contribution, we demonstrate this concept for ether cleavage on silicon,<sup>8,9</sup> the surface analogue of an S<sub>N</sub>2 reaction.<sup>10</sup> We make use of an ether-substituted cyclooctyne which chemoselectively adsorbs on the

Si(001) surface via the strained triple bond of cyclooctyne<sup>11</sup> (Figure 1, top). As a result, the intact ether group is attached close to the silicon substrate in a well-defined configuration. The kinetics of the further reaction of this ether group with the silicon surface is then studied by means of real-time X-ray photoelectron spectroscopy (real-time XPS) using synchrotron radiation.<sup>12,13</sup> Real-time XPS is both sensitive on the surface reaction and fast enough to follow the reaction at different temperatures necessary to deduce activation energies and prefactors. We find both a low-energy barrier and a low prefactor, which we discuss in terms of the constrained configurations of the ether group during the reaction. These configurations represent a low-energy pathway, thus giving direct experimental access to the underlying mechanism and the relevant configurations involved.

## METHODS

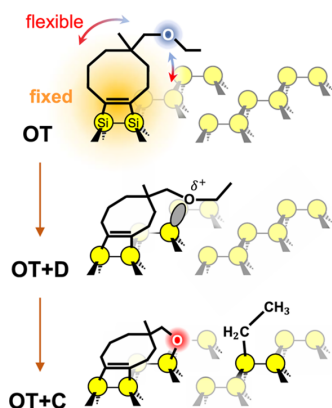
The experiments were conducted in an ultrahigh vacuum (UHV) chamber with a base pressure  $<5 \times 10^{-10}$  mbar at the TEMPO beamline, SOLEIL synchrotron (Saint Aubin, France). The Si(001) samples were prepared by degassing at 700 K and repeated direct current heating cycles to above 1450

Received: August 25, 2020

Revised: September 18, 2020

Published: September 22, 2020





**Figure 1.** Reaction pathway of cyclooctyne ether on the Si(001) surface.<sup>11,14</sup> Top: Intact cyclooctyne ether adsorbed via the former strained triple bond of cyclooctyne on top (OT) of one dimer. The ether group is intact (oxygen atom highlighted in blue) and is in a well-defined configuration with respect to the Si substrate (all dimers are shown in a symmetric configuration for easier inspection of the figure). Center: In an intermediate state, the oxygen of the ether group forms a dative bond (gray) with a neighboring Si dimer atom (OT + D). Bottom: The ether group has reacted with two additional Si dimers via ether cleavage (OT + C, oxygen atom highlighted in red).

K. A well-ordered  $2 \times 1$  reconstruction is obtained when slowly cooling the sample (cooling rates of about 1 K/s) to room temperature.<sup>15</sup> Sample cleanliness was checked by means of XPS prior to the adsorption and reaction experiments. Minor traces of adsorbed oxygen were observed, which were attributed to the adsorption of water and subtracted from the following spectra. 5-(Ethoxymethyl)-5-methylcyclooctyne (short: cyclooctyne ether, CE), which was synthesized according to ref 11, was dosed via a UHV-compatible leak valve from the vapor phase in a test tube. The sample was positioned with its surface in front of the gas inlet during adsorption, which took place at approximately room temperature.

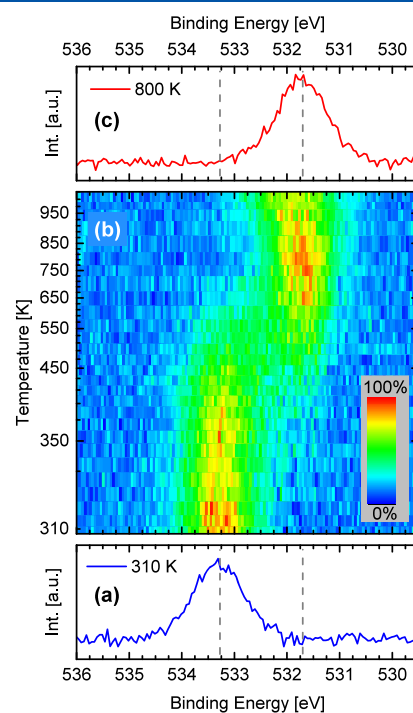
In order to investigate the surface reaction of CE on the Si(001) surface, two different types of experiments were performed: first, the sample current was linearly increased from 0 A up to 1.2 A with a rate of 0.2 mA/s, resulting in an overall temperature range from 300 to 1000 K and a maximum heating rate of  $\sim 0.2$  K/s (cf. Figures S1a,b in the Supporting Information). Second, isothermal experiments at different surface temperatures were performed by a fast ramp to a given sample current for each experiment.

XPS experiments were performed at the TEMPO beamline<sup>16</sup> using an HU80 Apple II undulator photon source set to deliver linearly polarized light. The end station was fitted with a modified MBS A-1 photoelectron analyzer, thus being an improved version of the setup described in ref 17. The angle of the incoming synchrotron beam was  $44^\circ$ , and the electron takeoff angle was  $0^\circ$  with respect to the surface normal. In order to reduce the beam intensity and thus avoid the beam-induced damage, the beam was defocused before entering the sample chamber, resulting in a spot of  $500 \mu\text{m}$  [full width at half-maximum (fwhm)]. The photoemission spectra were recorded with a photon energy of  $h\nu = 700$  eV, and the overall energy resolution was set to 170 meV. Core-level spectra for O 1s, C 1s, and Si 2p were acquired consecutively

with the electron analyzer operated in the sweep mode with adjusted energy windows for each binding energy (BE) region. All XPS spectra were referenced to the Si  $2p_{3/2}$  bulk peak at a BE of 99.4 eV,<sup>18,19</sup> thus compensating possible line shifts due to the voltage drop across the sample when heating the sample. The lines were fitted with Voigt profiles with the fwhm set to 1.1–1.2 eV.

## RESULTS

The reaction of cyclooctyne ether on the Si(001) surface (Figure 1) was followed by measuring the O 1s line, which exhibits a prominent shift in BE when the intact ether group reacts on the Si surface.<sup>8,9,20</sup> The XPS spectrum shown in Figure 2a was obtained after adsorption of CE at room



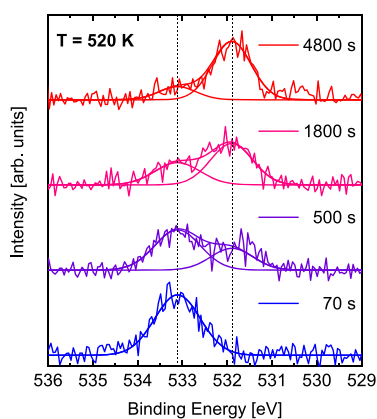
**Figure 2.** O 1s signal of cyclooctyne ether on the Si(001) surface before (a) and after (c) heating the sample from 300 K to above 800 K. During heating, the position of the O 1s line shifts to lower BE, indicating a reaction of the ether group with the silicon substrate. (b) Signal change with temperature. For each data line, the measurement time was the same but the heating rate changed with temperature (cf. Figure S1b, Supporting Information).

temperature. One single O 1s line is observed at a BE of 533.3 eV, which can be associated with the intact ether group.<sup>11</sup> Both this O 1s spectrum and the C 1s spectrum (Figure S2a in the Supporting Information) thus indicate chemoselective adsorption of cyclooctyne ether on the Si(001) surface at room temperature.<sup>11</sup> No change of this peak was observed at room temperature within the time frame of a typical experiment; thus, we can exclude that the synchrotron radiation affects the organic molecules adsorbed on the Si surface. In particular, we exclude that the radiation induces any reaction of the ether group on the Si(001) surface.

In the following, the temperature was increased while XPS spectra were continuously measured (Figure 2b). A clear shift of the O 1s signal from 533.3 to 531.7 eV was observed around 500 K, indicating the reaction of the intact ether group of CE with the dangling bonds of the Si surface atoms<sup>8,9,20</sup> (Figure 1). A spectrum recorded at about 800 K is shown in Figure 2c. It shows only one peak at 531.7 eV, indicating the reacted ether group with the oxygen bound to one Si surface atom<sup>8</sup> (Figure 1, bottom). In the C 1s spectra, ether cleavage of CE is observed by a reduction of intensity associated with the C–O bond and the respective increase in intensity associated with the C–Si bond (Figure S2b in the Supporting Information). The integrated intensity of the C 1s line before and after the reaction is the same; thus, every CE molecule has reacted via ether cleavage and desorption has not taken place up to this temperature. A slight increase of the total O 1s intensity in the course of the experiment is attributed to water adsorption. For quantitative analysis of the data, this additional intensity was subtracted from the signal associated with oxygen bound to the silicon substrate.

The data shown in Figure 2 were measured with a surface coverage of CE close to saturation. From measurements with unsubstituted cyclooctyne, it is known that even at saturation coverage, a substantial part of the Si dangling bonds is not reacted.<sup>21,22</sup> For substituted cyclooctynes, the surface area occupied per molecule is even larger,<sup>23</sup> leading to a lower saturation coverage; a sufficient number of dangling bonds are thus available for the reaction with the ether group, in agreement with our experimental results. For all other measurements, surface coverage was  $\Theta \approx 0.7\Theta_{\text{sat}}$  in order to further reduce a possible effect of site blocking on the reaction under investigation.

In Figure 3, the O 1s spectra of cyclooctyne ether on the Si(001) surface are shown for different reaction times at a constant surface temperature of 520 K. Also in this isothermal experiment, the reaction of the ether group of CE with the silicon substrate can be followed: in the spectrum depicted in

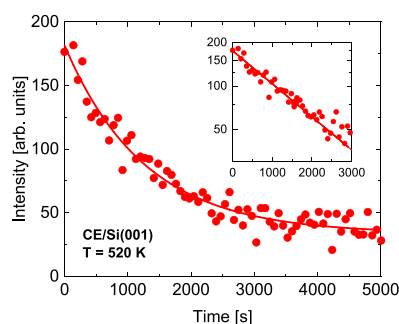


**Figure 3.** O 1s spectra of cyclooctyne ether after adsorption on the Si(001) surface at 300 K and rapid heating to 520 K. The given intervals indicate the mean time span between the time the final temperature was reached and the time the spectrum was recorded. The peak at a BE of 533.2 eV is assigned to the intact ether group of the molecule. The intensity shifts toward a peak at lower BE (531.9 eV), which is assigned to the C–O–Si configuration as a result of ether cleavage on the silicon surface.

blue, which was the first spectrum recorded after reaching the set temperature value, only the peak at 533.2 eV, which is associated with the intact ether group, is observed. In the spectra shown in purple and pink (recorded after 500 and 1800 s, respectively), both the peak associated with the intact ether group and the peak at 531.9 eV, which is associated with the reacted ether group, are observed. With increasing reaction time, the former one decreases and the latter one increases in intensity, indicating the progression of the surface reaction.

After 4800 s (orange spectrum), the peak at 533.2 eV is further reduced in intensity and the peak at 531.9 eV has almost reached the intensity of the initial peak at 533.2 eV, indicating a close-to-complete decomposition of the ether group. Up to a surface temperature of 600 K, a small contribution of the peak at 533.2 eV is observed even for much longer times. We attribute this observation to some CE molecules for which the ether cleavage might be further hindered, for example, by neighboring CE molecules, and for which the process is activated only at even higher temperatures.

When the change of the O 1s line is measured as a function of time at constant temperature, the respective reaction rate can be deduced, for example, from the decrease of signal intensity at 533.3 eV, the position of the O 1s line associated with the intact ether group. In Figure 4, this intensity is plotted



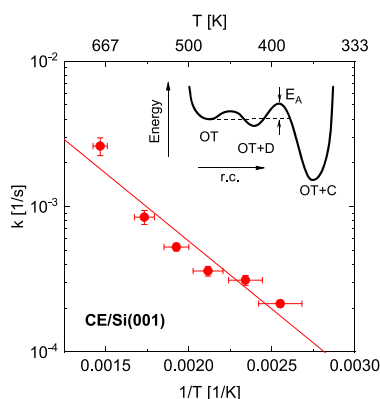
**Figure 4.** Development of the intensity of the peak associated with the intact ether group of cyclooctyne ether during ether cleavage at 520 K on the Si(001) surface. A rate constant was deduced from the first 2000 s assuming first-order reaction kinetics as shown in the inset. The fit to the data in the main panel includes an additive offset to the exponential decay function (compare main text).

as a function of time; it shows an exponential decay with increasing reaction time, as also indicated in the logarithmic plot shown in the inset of Figure 4. As we do not observe complete conversion at the given temperature, the data of the first 2000 s have been fitted in order to derive the rate constant for the ether cleavage reaction.

Six isothermal experiments have been carried out in the temperature range from 380 to 700 K. The rate constants as deduced from these isothermal reaction experiments are summarized in the Arrhenius plot shown in Figure 5. From the Arrhenius plot, we deduce an activation energy of  $E_A = 0.19 \pm 0.3$  eV and a prefactor  $A = 4 \times 10^{-2} \pm 1$  1/s. Both,  $E_A$  and  $A$ , are surprisingly low.

## DISCUSSION

We start our discussion with the activation energy, which is clearly lower than that observed for the cleavage of diethyl



**Figure 5.** Arrhenius plot for the reaction rates determined for the cleavage reaction of cyclooctyne ether. The linear fit results in an activation energy of 0.2 eV. Inset: Schematic potential energy curve for the reaction of CE from the initial on-top configuration (OT) via the datively bound intermediate (OT + D) to the configuration after ether cleavage (OT + C).

ether from the datively bonded intermediate into the final state on the Si(001) surface ( $E_A = 0.4$  eV<sup>24</sup>). However, one has to take into account that the activation energy measured in our experiment for ether cleavage of cyclooctyne ether involves the complete reaction pathway from the initial OT configuration to the final OT + C configuration via the datively bound OT + D configuration (Figure 1). According to density functional theory (DFT) calculations on this system,<sup>14</sup> the OT + D configuration exhibits a higher BE than the initial OT configuration without further bond to the surface. The situation is illustrated in the schematic potential energy curve shown in the inset of Figure 5. Thus, the overall activation from OT to OT + C is lower than that from OT + D to OT + C. For a more quantitative description (compare the Supporting Information), one can assume an equilibrium between the number of molecules in the OT and OT + D states. This equilibrium depends on the energy difference of the two states. The number of molecules in the OT + D state then enters the total reaction rate into the OT + C state, and as a result, only the overall activation energy  $E_A$  determines the temperature dependence of the reaction rate (eq 8 in the Supporting Information). Indeed, our experimental result for  $E_A$  compares well with the energy difference between the initial state OT and the transition state between OT + D and OT + C as calculated by means of DFT,  $E_{A,DFT} = 0.3$  eV.<sup>14</sup>

The prepared initial configuration of our experiment thus gives access to a low energy pathway for ether cleavage on the Si(001) surface. Indeed, in the OT + D configuration as sketched in Figure 1 (center), one  $\text{CH}_2\text{CH}_3$  unit is oriented toward the dangling bond of the dimer in the adjacent dimer row; efficient interaction between this dangling bond and the C atom bound to the oxygen atom is crucial for thermally activated ether cleavage on the Si(001) surface when following an  $\text{S}_{\text{N}}2$ -like reaction scheme.<sup>10</sup> The proposed backside route of attack via this filled dangling bond leads to a reaction across the dimer rows; the respective final product has been observed in the case of CE on the Si(001) surface.<sup>11</sup> With our study, we have now experimentally shown that this orientation of the molecule in the datively bound intermediate is indeed favorable for ether cleavage on the Si(001) surface, thus

strongly backing the interpretation of ether cleavage on the Si(001) surface as a surface analogue of an  $\text{S}_{\text{N}}2$  reaction with the respective transition state.<sup>10</sup>

In addition to the low activation energy, we find an extremely low prefactor. This low prefactor can be understood in terms of a high probability of the system to react back to the OT state even when it has entered the OT + D intermediate: the back-reaction is less activated and the prefactor is expected to be high as the strained configuration in the intermediate is a good starting point for the back-reaction into the OT state. If we exploit the same model introduced for the discussion of the energy barriers, we indeed find that the prefactor for back-reaction from OT + D to OT counteracts the prefactor for reaction into the final state, OT + C (eq 8 in the Supporting Information). Taking into account that even for the reaction of diethyl ether on the Si(001) surface a very low pre-exponential factor ( $10^4$  s<sup>-1</sup>) was observed for the reaction from the datively bound intermediate into the final state,<sup>24</sup> an even lower prefactor is likely for the complete reaction of the ether group of CE on the Si(001) surface.

Besides these very fundamental aspects, the results are also of interest in terms of organic functionalization of semiconductor surfaces. For a controlled functionalization, chemoselective adsorption of bifunctional molecules is a prerequisite.<sup>25</sup> The resulting organic layers can then serve as a well-defined interface<sup>23</sup> between the semiconductor substrate and molecular architectures based on organic molecules covalently attached to these layers. In the specific case of cyclooctyne ether on the Si(001) surface, the results for  $E_A$  and  $A$  indicate that chemoselective adsorption of cyclooctyne ether via the strained triple bond as observed experimentally at room temperature [Figure 1, top, ref 11] is not so much stabilized by a high activation energy for ether cleavage but by the low prefactor of this reaction in the given configuration.

## CONCLUSIONS

In conclusion, we have exploited the well-defined configuration of a covalently bound bifunctional molecule on a single-crystal surface for the investigation of a surface reaction in real time by means of synchrotron-based XPS. In particular, we could experimentally correlate this initial configuration to the intermediate involved in this reaction and the orientation that is necessary for further reaction via a low energy pathway. The results experimentally confirm the proposed  $\text{S}_{\text{N}}2$ -type mechanisms for ether cleavage on the Si(001) surface.<sup>8–10</sup>

This experimental concept can be expanded well beyond the presented example: with the fixed position on the surface given by the covalent anchoring of the first functional group, the influence of the geometry on the reactivity of the (second) functional group can be studied in great detail. Moreover, not only the reaction of the second functional group with the surface but also with other functional groups attached in the same way on a surface can be probed. Again, the relative orientation of the two groups with respect to each other would be very well defined, enabling detailed studies of the reaction process.

## ASSOCIATED CONTENT

### Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c07743>.

Information on the heating rate, C 1s spectra of cyclooctyne ether on the Si(001) surface, and detailed description of the Arrhenius dependence of the total reaction rate (PDF)

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

**Michael Dürr** – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany; [orcid.org/0000-0002-4676-8715](https://orcid.org/0000-0002-4676-8715); Email: [michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de](mailto:michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de)

### Authors

**Timo Glaser** – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

**Christian Länger** – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

**Julian Heep** – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

**Jannick Meinecke** – Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany

**Mathieu G. Silly** – Synchrotron SOLEIL, 91192 Gif sur Yvette, France

**Ulrich Koert** – Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany; [orcid.org/0000-0002-4776-8549](https://orcid.org/0000-0002-4776-8549)

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.0c07743>

### Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge the financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 1083 (project-ID 223848855), GRK 1782, and DU 1157/4-1, as well as by Synchrotron SOLEIL. We would like to thank L. Dudy for his support during the beamtime.

## REFERENCES

- (1) Kurahashi, M. Oxygen Adsorption on Surfaces Studied by a Spin- and Alignment-Controlled O<sub>2</sub> Beam. *Prog. Surf. Sci.* **2016**, *91*, 29–55.
- (2) Godsi, O.; Corem, G.; Alkoby, Y.; Cantin, J.; Krems, R.; Somers, M.; Meyer, J.; Kroes, G.; Maniv, T.; Alexandrowicz, G. A General Method for Controlling and Resolving Rotational Orientation of Molecules in Molecule-Surface Collisions. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15357.
- (3) Park, G. B.; Krüger, B. C.; Borodin, D.; Kitsopoulos, T. N.; Wodtke, A. M. Fundamental Mechanisms for Molecular Energy Conversion and Chemical Reactions at Surfaces. *Rep. Prog. Phys.* **2019**, *82*, 096401.
- (4) MacLean, O.; Huang, K.; Leung, L.; Polanyi, J. C. Direct and Delayed Dynamics in Electron-Induced Surface Reaction. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 17368–17375.
- (5) Rusimova, K. R.; Purkiss, R. M.; Howes, R.; Lee, F.; Crampin, S.; Sloan, P. A. Regulating the Femtosecond Excited-State Lifetime of a Single Molecule. *Science* **2018**, *361*, 1012–1016.
- (6) Kazuma, E.; Jung, J.; Ueba, H.; Trenary, M.; Kim, Y. Real-Space and Real-Time Observation of a Plasmon-Induced Chemical Reaction of a Single Molecule. *Science* **2018**, *360*, 521–526.
- (7) Mette, G.; Adamkiewicz, A.; Reutzel, M.; Koert, U.; Dürr, M.; Höfer, U. Controlling an S<sub>N</sub>2 Reaction by Electronic and Vibrational Excitation – Tip-Induced Ether Cleavage on Si(001). *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3417–3420.
- (8) Mette, G.; Reutzel, M.; Bartholomäus, R.; Laref, S.; Tonner, R.; Dürr, M.; Koert, U.; Höfer, U. Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001). *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3725–3728.
- (9) Reutzel, M.; Mette, G.; Stromberger, P.; Koert, U.; Dürr, M.; Höfer, U. Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6018–6023.
- (10) Pecher, L.; Laref, S.; Raupach, M.; Tonner, R. Ethers on Si(001): A Prime Example for the Common Ground between Surface Science and Molecular Organic Chemistry. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 15150–15154.
- (11) Reutzel, M.; Münster, N.; Lipponer, M. A.; Länger, C.; Höfer, U.; Koert, U.; Dürr, M. Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26284–26289.
- (12) Papp, C.; Steinrück, H.-P. In Situ High-Resolution X-ray Photoelectron Spectroscopy - Fundamental Insights in Surface Reactions. *Surf. Sci. Rev.* **2013**, *68*, 446–487.
- (13) Pierucci, D.; Gallet, J.-J.; Bournel, F.; Sirotti, F.; Silly, M. G.; Tissot, H.; Naitabdi, A.; Rochet, F. Real-Time X-ray Photoemission Spectroscopy Study of Si(001)-2x1 Exposed to Water Vapor: Adsorption Kinetics, Fermi Level Positioning, and Electron Affinity Variations. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21631–21641.
- (14) Pecher, L.; Tonner, R. Computational Analysis of the Competitive Bonding and Reactivity Pattern of a Bifunctional Cyclooctyne on Si(001). *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 48.
- (15) Dürr, M.; Hu, Z.; Biedermann, A.; Höfer, U.; Heinz, T. F. Real-Space Investigation of Hydrogen Dissociation at Step Sites of Vicinal Si(001) Surfaces. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *63*, No. 121315(R).
- (16) Polack, F.; Silly, M.; Chauvet, C.; Lagarde, B.; Bergeard, N.; Izquierdo, M.; Chubar, O.; Krizmancic, D.; Ribbens, M.; Duval, J. P.; et al. TEMPO: a New Insertion Device Beamline at SOLEIL for Time Resolved Photoelectron Spectroscopy Experiments on Solids and Interfaces. *AIP Conf. Proc.* **2010**, *1234*, 185–190.
- (17) Bergeard, N.; Silly, M. G.; Krizmancic, D.; Chauvet, C.; Guzzo, M.; Ricaud, J. P.; Izquierdo, M.; Stebel, L.; Pittana, P.; Sergo, R.; et al. Time-resolved Photoelectron Spectroscopy Using Synchrotron Radiation Time Structure. *J. Synchrotron Radiat.* **2011**, *18*, 245–250.
- (18) Liu, H.; Hamers, R. J. An X-ray Photoelectron Spectroscopy Study of the Bonding of Unsaturated Organic Molecules to the Si(001) Surface. *Surf. Sci.* **1998**, *416*, 354–362.
- (19) Länger, C.; Bohamud, T.; Heep, J.; Glaser, T.; Reutzel, M.; Höfer, U.; Dürr, M. Adsorption of Methanol on Si(001): Reaction Channels and Energetics. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14756–14760.
- (20) O'Donnell, K. M.; Byron, C.; Moore, G.; Thomsen, L.; Warschkow, O.; Teplyakov, A.; Schofield, S. R. Dissociation of CH<sub>3</sub>-O as a Driving Force for Methoxyacetophenone Adsorption on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22239–22249.
- (21) Mette, G.; Dürr, M.; Bartholomäus, R.; Koert, U.; Höfer, U. Real-space adsorption studies of cyclooctyne on Si(001). *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 70–76.
- (22) Pecher, L.; Schober, C.; Tonner, R. Chemisorption of a Strained but Flexible Molecule: Cyclooctyne on Si(001). *Chem.—Eur. J.* **2017**, *23*, 5459–5466.
- (23) Länger, C.; Heep, J.; Nikodemak, P.; Bohamud, T.; Kirsten, P.; Höfer, U.; Koert, U.; Dürr, M. Formation of Si/Organic Interfaces Using Alkyne-Functionalized Cyclooctynes – Precursor-Mediated Adsorption of Linear Alkynes versus Direct Adsorption of Cyclooctyne on Si(001). *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 034001.
- (24) Reutzel, M.; Lipponer, M.; Dürr, M.; Höfer, U. Binding Energy and Dissociation Barrier: Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001). *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 3971–3975.

(25) Teplyakov, A. V.; Bent, S. F. Semiconductor Surface Functionalization for Advances in Electronics, Energy Conversion, and Dynamic Systems. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2013**, *31*, 050810.

Supporting Information for:

**Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of  
a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations**

Timo Glaser<sup>1</sup>, Christian Länger<sup>1</sup>, Julian Heep<sup>1</sup>, Jannick Meinecke<sup>2</sup>,  
Mathieu G. Silly<sup>3</sup>, Ulrich Koert<sup>2</sup>, and Michael Dürr<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung,  
Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, 35392 Giessen, Germany

<sup>2</sup>Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg,  
Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg, Germany

<sup>3</sup>Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint Aubin, Gif sur Yvette 91192, France

\*Corresponding author: michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de (M.D.)

This Supporting Information includes

**(I)** Direct current heating ramp and heating rate (Figs. S1(a) and (b))

**(II)** C 1s spectra of cyclooctyne ether on Si(001) (Fig. S2)

**(III)** Applicability of Arrhenius law for the reaction rate  $R$

1. Potential energy curve and schematics for surface reaction of covalently attached cyclooctyne ether on Si(001) (Fig. S3)
2. Rate equations – temperature dependence of reaction rate  $R$  (Eqs. 1–8)

## I Direct current heating ramp and heating rate

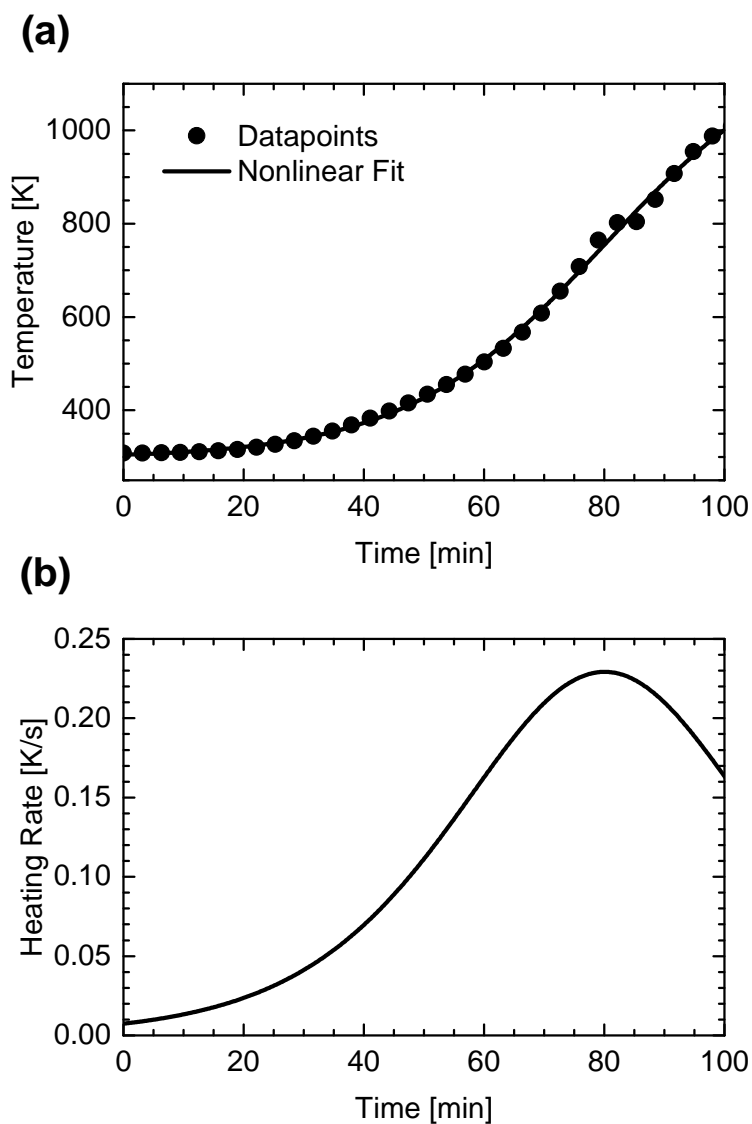


Figure S1: (a) Sample temperature as a function of time during a direct current heating ramp from  $I = 0$  A to 1.2 A with an increase of 0.2 mA/s measured with a thermocouple attached to a reference sample. The data points were fitted with a tanh-function in order to calculate the heating rate. (b) Calculated heating rate as a function of time. The maximum heating rate was 0.23 K/s at about 80 K.

## C 1s spectra of cyclooctyne ether on Si(001)

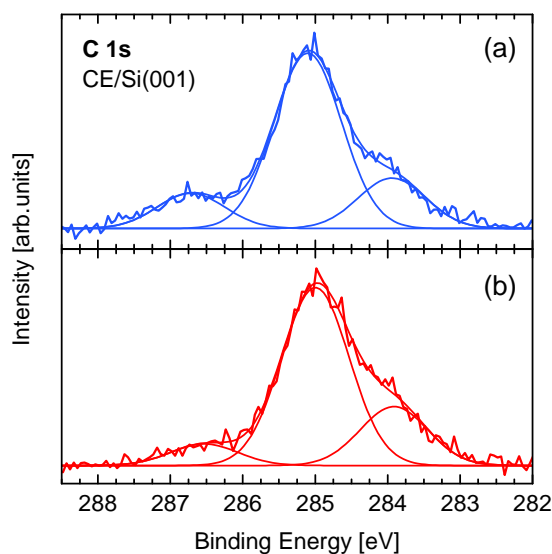


Figure S2: C 1s spectra of cyclooctyne ether on Si(001). In (a), adsorption and measurement were performed close to room temperature ( $T_S = 310$  K). Three peaks are identified which are assigned to (i) carbon atoms bound to an oxygen atom (286.7 eV), (ii) carbon atoms with carbon and hydrogen as binding partners (285.1 eV), and (iii) carbon atoms with one covalent bond to an Si atom (283.9 eV). The ratio of the integrated intensity of the three peaks is 2:8:2 in perfect agreement with the cyclooctyne ether molecule being covalently bound to the silicon surface with two carbon atoms, thus comprising an intact ether group with two carbon atoms in direct neighborhood of the oxygen atom and further eight remaining carbon atoms with carbon-carbon and carbon-hydrogen bonds only. The somewhat larger width of the peak associated with the C-C-C peak is interpreted in terms of the different next-next neighbors of the respective C atoms. The spectrum in (b) was taken during a heating ramp at  $T_S = 505$  K. The total intensity is the same as for the spectrum in (a), however, the intensity of the peak at 286.7 eV (carbon atoms bound to an oxygen atom) is reduced by the same amount as the intensity of the peak at 283.9 eV (carbon atoms with one covalent bond to an Si atom) is increased. This change in intensity is expected for ether cleavage of CE on Si(001): during ether cleavage, one carbon bound to oxygen is converted into one carbon bound to silicon. No further reactions of CE can be deduced from this change of the spectra.

### III Applicability of Arrhenius law for the reaction rate $R$

#### III.1 Potential energy curve and schematics for surface reaction of covalently attached cyclooctyne

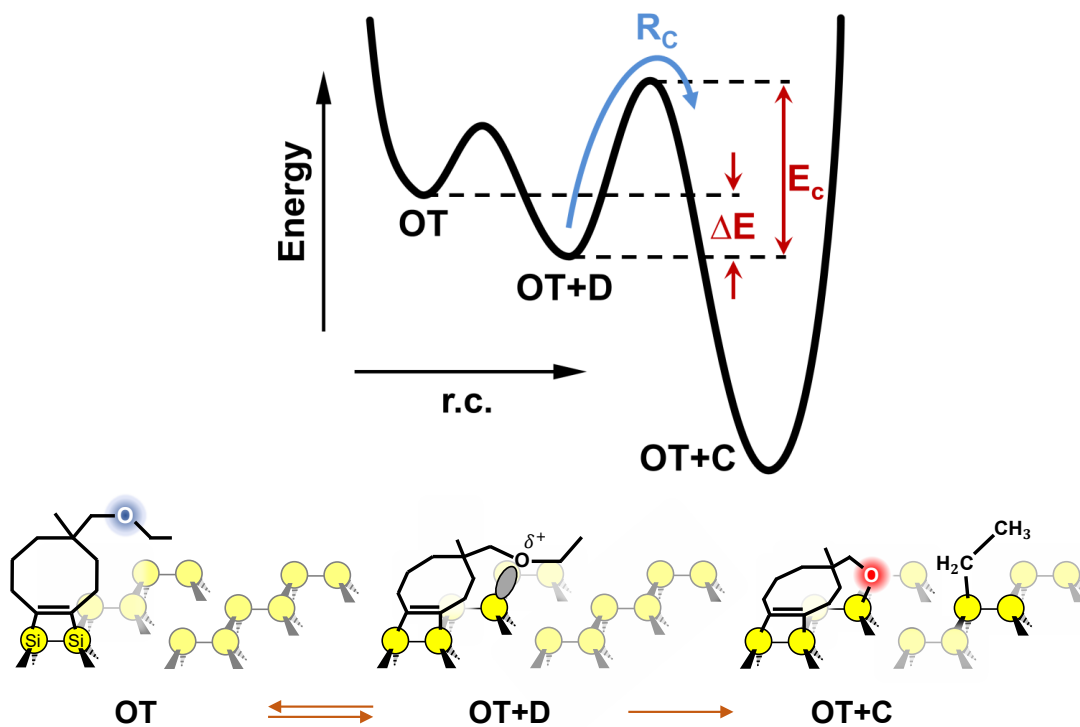


Figure S3: Top: Schematic potential energy curve for the activated reaction of CE on Si(001). Reaction rate  $R_C$  from OT+D to OT+C is depicted by the blue arrow. Energies are highlighted in red. Bottom left: Intact cyclooctyne ether adsorbed via the former strained triple bond on top of one dimer (OT), the ether group is intact (blue oxygen atom). Center: The oxygen of the ether group forms a dative bond (grey) with a neighbored Si dimer (OT+D). Right: The ether group has reacted with two Si dimers via ether cleavage (OT+C, red oxygen atom).

### III.2 Rate equations – temperature dependency of reaction rate $R$

Reaction rate  $R_C$  from intermediate (OT+D) into the final state (OT+C):

$$R_C = \theta_{\text{OT+D}} \cdot k_C = \theta_{\text{OT+D}} \cdot A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{k_B T}\right) \quad (1)$$

- $R_C$  = Reaction rate for the reaction from OT+D to OT+C
- $\theta_{\text{OT+D}}$  = Rel. number (coverage) of intermediate states OT+D
- $k_C$  = Reaction rate constant for the reaction from OT+D to OT+C
- $A_C$  = Pre-exponential factor for the reaction from OT+D to OT+C
- $E_C$  = Energy barrier for the reaction from OT+D to OT+C
- $k_B$  = Boltzmann constant
- $T$  = Temperature

In order to find an expression for  $\theta_{\text{OT+D}}$ , we take a look at the forward and reverse reaction of initial (OT) and intermediate state (OT+D):



- $k_f$  = reaction rate constant for the forward reaction from OT to OT+D
- $k_r$  = reaction rate constant for the reverse reaction from OT+D to OT

With a low barrier between OT and OT+D, we assume an equilibrium between the two states and thus:

$$\frac{\theta_{\text{OT+D}}}{\theta_{\text{OT}}} = \frac{k_f}{k_r} = \frac{A_f}{A_r} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (3)$$

$$\Rightarrow \theta_{\text{OT+D}} = \theta_{\text{OT}} \cdot \frac{A_f}{A_r} \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4)$$

- $\theta_{\text{OT}}$  = Rel. number (coverage) of initial states OT
- $A_f$  = Pre-exponential factor for the forward reaction from OT to OT+D
- $A_r$  = Pre-exponential factor for the reverse reaction from OT+D to OT
- $\Delta E$  = Energy difference between initial (OT) and intermediate state (OT+D)

Combination of Eq. 4 with Eq. 1 leads to an expression similar to the Arrhenius equation:

$$R_C = \theta_{\text{OT}} \cdot \frac{A_f}{A_r} \cdot A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C}{k_B T}\right) \cdot \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (5)$$

$$\Rightarrow R_C = \theta_{\text{OT}} \cdot \frac{A_f}{A_r} \cdot A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - \Delta E}{k_B T}\right) \quad (6)$$

Assuming  $R_C$  to be the rate limiting step for the total reaction rate  $R_{\text{total}}$  from OT to OT+C, we can write

$$R_{\text{total}} = \theta_{\text{OT}} \cdot k_{\text{total}} \cong R_C = \theta_{\text{OT}} \cdot \frac{A_f}{A_r} \cdot A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_C - \Delta E}{k_B T}\right) \quad (7)$$

$$\Rightarrow k_{\text{total}} = \frac{A_f}{A_r} \cdot A_C \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (8)$$

- $R_{\text{total}}$  = Reaction rate for the reaction from OT to OT+C
- $k_{\text{total}}$  = Reaction rate constant for the reaction from OT to OT+C

**As a result,  $k_{\text{total}}$  depends only on the overall energy barrier  $E_A = E_C - \Delta E$ .**



## 4.2 Artikel II

### **Solution-Based Alkyne-Azide Coupling on Functionalized Si(001) Prepared under UHV Conditions**

T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J. Heep, U. Koert, and M. Dürr;

*J. Phys. Chem. C* **125**, 4021 - 4026 (2021).

Genehmigter Nachdruck von Referenz [175]. Copyright 2021 American Chemical Society.



# Solution-Based Alkyne–Azide Coupling on Functionalized Si(001) Prepared under UHV Conditions

Timo Glaser, Jannick Meinecke, Christian Länger, Julian Heep, Ulrich Koert, and Michael Dürr\*

**Cite This:** *J. Phys. Chem. C* 2021, 125, 4021–4026

**Read Online**

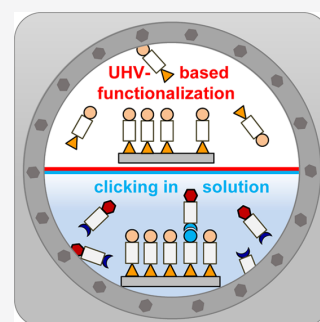
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

**ABSTRACT:** Synthesis of organic bilayers on silicon was realized by a combination of surface functionalization under ultrahigh vacuum (UHV) conditions and solution-based click chemistry. The silicon (001) surface was prepared with a high degree of perfection in UHV and functionalized via chemoselective adsorption of ethynyl cyclopropyl cyclooctyne from the gas phase. A second organic layer was then coupled in acetonitrile via the copper-catalyzed alkyne–azide click reaction. The samples were directly transferred from UHV via the vapor phase of the solvent into the solution of reactants and back to UHV without contact to ambient conditions. Each reaction step was monitored by means of X-ray photoelectron spectroscopy in UHV; the N 1s spectra clearly indicated the click reaction of the azide group in the two test molecules employed, i.e., methyl-substituted benzyl azide and azide-substituted pyrene. In both cases, up to 50–60% of the ethynyl cyclopropyl cyclooctyne molecules on the surface were reacted.



## INTRODUCTION

Click reactions such as the most prominent alkyne–azide coupling<sup>1,2</sup> are generally performed in the presence of a catalyst dissolved in an adequate solvent. When solution-based click reactions are applied on surfaces,<sup>3–10</sup> the initial functionalization of the surface prior to “clicking” the second layer is typically performed in a solution as well. Whereas this is possible for passivated surfaces<sup>5–11</sup> and surfaces with an inherently low reactivity,<sup>3,4</sup> highly reactive surfaces such as pristine Si(001) are typically prepared and stored under ultrahigh vacuum (UHV) conditions to guarantee a high level of cleanliness and structural perfection. The direct application of solution-based click chemistry schemes to such vacuum-processed surfaces thus seems as an experimental contradiction. However, this combination could open the route to synthesizing new organic molecular architectures, e.g., with tailored optical or physicochemical properties, within the framework of vacuum-based technologies.

Here, we use surface functionalization based on substituted cyclooctynes and their chemoselective reactivity on Si(001)<sup>12–16</sup> in combination with a direct transfer from UHV into a solution to apply solution-based click chemistry on a silicon surface prepared and functionalized under UHV conditions. The experimental procedure is sketched in Figure 1. Chemoselective adsorption of a monolayer of ethynyl cyclopropyl cyclooctyne (ECCO, **1** in Figure 2) from a gas phase is followed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analysis and subsequent transfer of the functionalized surface into the reaction chamber. In the latter one, alkyne–azide coupling in a solution, leading to triazole **4** in Figure 2 is performed. After completion of the second layer, the sample is

transferred back into the main chamber and the reaction products are again analyzed by means of XPS. Reaction yields in terms of the relative number of reacted ECCO molecules on the surface was measured for methyl-substituted benzyl azide (**3** in Figures 2 and 3a) and azide-functionalized pyrene (**5** in Figure 3a) as a function of dose with and without additives to the copper catalyst.

## EXPERIMENTAL METHODS

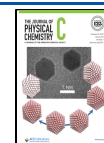
Sample preparation was performed in a UHV chamber with a base pressure of  $<1 \times 10^{-10}$  mbar. Si(001) samples were prepared by degassing at 700 K and repeated direct current heating cycles to 1450 K. A well-ordered  $2 \times 1$  reconstruction was obtained by cooling rates of about 1 K/s.<sup>17,18</sup>

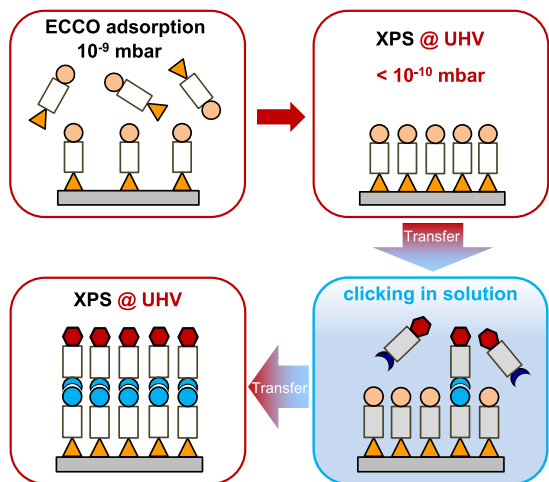
Ethynyl cyclopropyl cyclooctyne (ECCO, **1** in Figure 2) was synthesized according to ref 19. Synthesis of methyl-substituted benzyl azide (short: benzyl azide, **3** in Figure 2) was carried out via the corresponding benzyl bromide by nucleophilic substitution with sodium azide.<sup>20,21</sup> Synthesis of 1-(azidomethyl)pyrene (short: pyrene azide, **5** in Figure 3) was carried out according to ref 22. CuI and CuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> are commercially available. CuI(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> was synthesized in one step from CuI and triphenylphosphine according to ref 23. Both, CuBr(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> and CuI(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, were stored under inert

**Received:** December 21, 2020

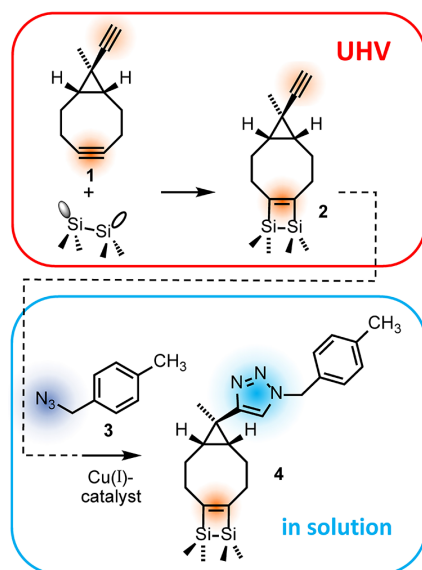
**Revised:** January 27, 2021

**Published:** February 10, 2021



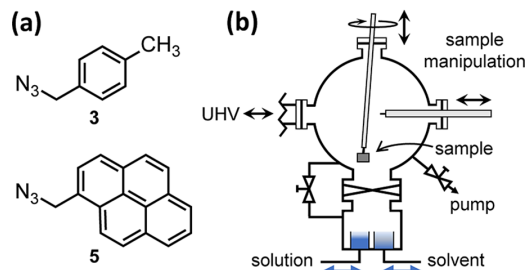


**Figure 1.** Schematic representation of the experiment. Top left: The bifunctional organic molecule ECCO is chemoselectively adsorbed on the bare Si(001) substrate via its strained triple bond (compare **1** and **2** in Figure 2). Top right: An XPS measurement is carried out under UHV conditions. Bottom right: After transferring the sample into the reaction chamber (acetonitrile vapor phase), the second organic layer is built on the surface using alkyne/azide click chemistry in a solution. The latter is kept in a trough on the bottom of the reaction chamber (compare Figure 3b). Bottom left: After transferring back into the main chamber, the reaction product is analyzed by means of XPS.



**Figure 2.** ECCO (**1**) adsorbs chemoselectively via the strained triple bond on Si(001) (**2**) under UHV conditions.<sup>13</sup> Clicking of methyl-substituted benzyl azide (**3**) on ECCO-covered Si(001) using a catalyst such as CuI leads to product **4**.

conditions at room temperature until they were dissolved in acetonitrile (high-performance liquid chromatography (HPLC) grade,  $\geq 99.9\%$ ). The latter was boiled under a nitrogen atmosphere for 4 h over calcium hydride, distilled, and stored over a molecular sieve prior to usage. The typical



**Figure 3.** (a) Structural formulas of the reactants used in the click experiments, methyl-substituted benzyl azide (**3**) and pyrene-functionalized azide (**5**). (b) Schematic drawing of the separate reaction chamber. The samples are transferred via a sample transfer rod and a wobble stick into the stainless steel beakers fixed on the bottom of the chamber. They are filled with the azide solution and the solvent for rinsing. The main part of the reaction chamber can be separated from the two beakers by a UHV gate valve. The pressure in the two parts of the reaction chamber can be equalized when opening the valve in the bypass.

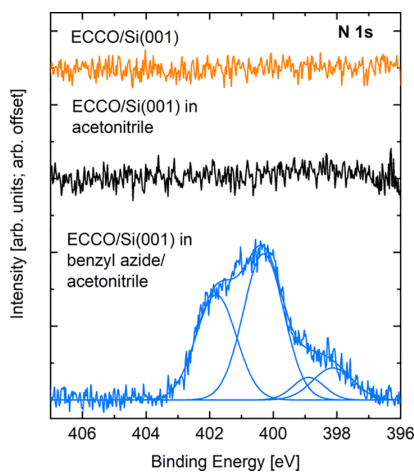
azide concentration in the solution was 0.5 mol/L. The catalysts were added in a concentration of  $5 \times 10^{-3}$  mol/L.

Following the procedure outlined in Figure 1, the Si(001) surface was first functionalized with ECCO leading to **2** in Figure 2.<sup>13</sup> The ECCO-covered sample was then transferred within 1 min from the main chamber into the reaction chamber (Figure 3b) via an additional, separately pumped vacuum stage. The reaction chamber was fully baked out prior to the experiments ( $p_{\text{RC,base}} \leq 10^{-8}$  mbar); during the experiments, the pressure was determined by the vapor pressure of the solvent used for solving the reactants and for rinsing the samples, in our case acetonitrile (MeCN), and the pumping speed of the system. The samples were transferred into a stainless steel beaker filled with the azide solution with the help of a wobble stick; the reaction time of the sample in the solution was chosen between 4 and 60 min. During the reaction, the solution was kept at room temperature. After the reaction, the sample was rinsed in pure, dried acetonitrile, which was kept in a second stainless steel beaker in the reaction chamber. Typical rinsing time was 60 min. After rinsing, the samples were transferred back into the main chamber; a typical increase of pressure in the main chamber after the transfer was below  $\Delta p = 2 \times 10^{-10}$  mbar.

XPS measurements were performed in the main chamber using an Al  $K_{\alpha}$  X-ray source with a monochromator (Omicron XM1000) and a hemispherical energy analyzer (Omicron EA125). All XPS spectra were referenced to the Si  $2p_{3/2}$  peak at 99.4 eV.<sup>24</sup> Voigt profiles were used for fitting the data; they were composed of Gaussian and Lorentzian contributions (90 and 10%, respectively). If not otherwise stated, full-width at half-maximum (FWHM) of the single components was approximately 0.9 eV in case of the C 1s and O 1s signals, and approximately 1.5 eV for the N 1s signals as applied previously for comparable systems measured in this setup.<sup>25,26</sup>

## RESULTS AND DISCUSSION

In Figure 4, core-level spectra in the N 1s energy region taken at different stages of the experiment, using benzyl azide as a reactant, are compared. The data shown in orange in Figure 4 were measured on an ECCO-covered Si(001) surface. No signal was observed, indicating that no nitrogen-containing

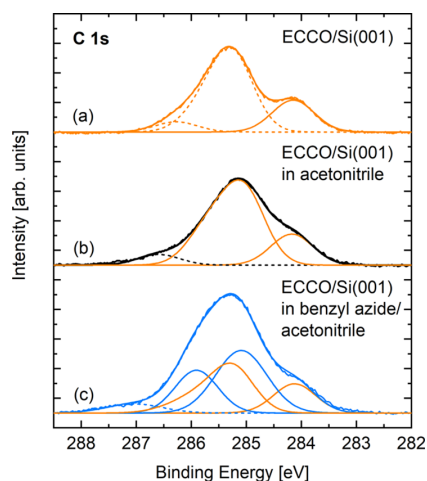


**Figure 4.** N 1s spectra taken after different steps of the experiment. Top: The spectrum measured on the Si(001) sample after ECCO adsorption (orange). No peak is observed. Center: The spectrum in black was measured after the ECCO-covered Si(001) sample was kept in liquid acetonitrile for 15 min. No peak is observed either. Bottom: The spectrum shown in blue was measured after the reaction of the ECCO-covered Si(001) sample in an azide solution. Four different peaks can be deduced between 397 and 403 eV, indicative of alkyne–azide coupling. No signal is observed at 405 eV.

species were adsorbed neither on the bare nor on the ECCO-covered surface. The spectrum taken after rinsing the ECCO-covered sample in pure acetonitrile is shown in black. No peaks were observed either, thus no nitrogen-containing species were attached to the surface during transfer and rinsing in acetonitrile. In other words, the ECCO-covered Si(001) surface did not react with the chosen solvent, i.e., acetonitrile. The spectrum shown in blue in Figure 4 was measured after the ECCO-covered Si(001) sample was transferred into the benzyl azide/acetonitrile solution (60 min,  $\text{CuBr}(\text{PPh}_3)_3$  catalyst). The spectrum can be decomposed into four different peaks: The peaks at the highest binding energy (401.9 and 400.5 eV) are assigned to the nitrogen atoms in the product of alkyne–azide coupling (4 in Figure 2), in good agreement with the literature.<sup>3,10</sup> The peak at 400.5 eV is associated with the two N atoms bound to one N and one C atom (N–N–C); the peak at 401.9 eV is associated with the nitrogen atom in the N–N–N configuration. The intensity ratio differs from the stoichiometric ratio of 2:1; however, a small amount of the copper catalyst remaining on the surface shifts a part of the N 1s intensity of the click product to lower binding energy, which influences the intensity ratio between the two components. In particular, the third peak at a binding energy of 399 eV can be attributed to the influence of the remainders of the catalyst. Upon heating the surface, the intensity of this peak is reduced and the intensity of the peak at 400.5 eV is increased along with a decrease of the catalysts' signal (see below). The peak at 398.1 eV can be assigned to N atoms directly bound to silicon,<sup>26</sup> indicating that a small amount of the azide molecules binds directly to the Si(001) surface via  $\text{N}_2$  abstraction as observed for gas-phase adsorption of benzyl azide on clean Si(001).<sup>26,27</sup> The intensity of this peak was comparable in all experiments, independent of the reaction time of the sample in the solution. We thus conclude that a small number of unreacted dangling bonds is still available on the ECCO-

covered Si(001) surface, which is readily reacted by the benzyl azide molecules. Most important, no peak at a binding energy of 405 eV is observed. The latter is assigned to the intact azide group<sup>3,10</sup> (compare Figure S1 in the Supporting Information), thus no intact benzyl azide molecules contribute to the N 1s signal intensity.

The C 1s spectra shown in Figure 5 were obtained from the same experiments that the N 1s spectra shown in Figure 4 were



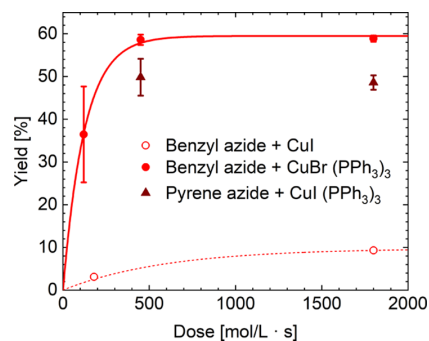
**Figure 5.** C 1s spectra after different reaction steps of the sample. (a) Spectrum taken on the Si(001) surface covered with ECCO molecules. Two major peaks can be observed, the peak around 285.3 eV represents the main body of the molecule and shows in total a greater width than the single components applied (dotted lines). (b) Spectrum in black represents the ECCO-covered Si(001) sample after 15 min in liquid acetonitrile. The spectrum is almost identical to the spectrum in (a); only a small additional peak toward higher binding energies is observed, which is attributed to the influence of the adsorption of oxygen-containing species. (c) Spectrum measured after the reaction of the ECCO-covered Si(001) sample in an azide solution. In addition to the peaks attributed to the adsorbed ECCO molecules (orange, reduced intensity of the component at 285.2 eV when compared to (b) due to the reaction of the terminal alkyne group), additional intensity is clearly observed. Two major additional components (blue solid lines) are fitted at 285.1 and 285.9 eV with a width of 1.1 and 0.9 eV, respectively.

obtained from. The data shown in Figure 5a were measured on the Si(001) surface directly after adsorption of ECCO. Two main components are observed, a stronger one around 285.3 eV and a smaller one at 284.2 eV. The former one, including the small tail to higher binding energies indicates the body of C atoms bound to further carbon or hydrogen atoms only; the latter one indicates the carbon atoms covalently bound to the silicon surface.<sup>13,28</sup> For ECCO, an intensity ratio of 5:1 between the two components indicates chemoselective adsorption via the strained triple bond (2 in Figure 2), as discussed in detail in ref 13. In the spectrum shown in Figure 5a, the ratio between the two components is rather 4:1 than 5:1, indicating that some of the ECCO molecules (<20%) are attached both via the strained triple bond and the terminal triple bond. In Figure 5b, the spectrum measured after transferring the ECCO-covered sample into liquid acetonitrile is shown in black. The spectrum closely resembles the spectrum in Figure 5a; only an additional, small shoulder to

higher binding energies is observed, which is attributed to the adsorption of some oxygen-containing species on the surface.<sup>25,29</sup> The spectrum shown in blue in Figure 5c was measured after the ECCO-covered Si(001) sample was kept for 60 min in a benzyl azide/acetonitrile solution (CuBr-(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> catalyst) and subsequent rinsing in acetonitrile. Compared to the ECCO spectrum (Figures 5a,b), the total intensity of the signal was increased by about 60%. The additional intensity can be described with two further major components. The component at lower binding energy (285.1 eV) then represents the sum of carbon atoms in the main body of the methyl-substituted benzyl entity (C–C–C and C–C–H configurations);<sup>26,28</sup> the component at higher binding energy (285.9 eV) represents carbon atoms in the direct neighborhood of nitrogen atoms,<sup>26</sup> in agreement with alkyne–azide coupling of benzyl azide with the ECCO molecules adsorbed on Si(001). The intensity ratio between these two peaks is approx. 0.6, slightly higher than expected from the ratio of 3:7 for the two groups of C atoms in the triazole ring and in the methyl-substituted benzyl entity. Furthermore, the reduction of the intensity of the peak at 285.2 eV associated with the carbon atoms (C–C–C and C–C–H configurations) in the cyclooctyne unit<sup>13</sup> is somewhat higher than expected from the reaction of the two C atoms of the terminal alkyne group. These differences might be attributed to (i) a more complex distribution of the peak intensity on the single components<sup>26</sup> and (ii) some contribution from contaminations containing additional carbon atoms. In total, however, the C 1s spectrum in Figure 5c fits well with the results obtained from the N 1s spectra shown in Figure 4.

The spectra obtained with pyrene azide are qualitatively very similar to the spectra shown in Figures 4 and 5; in particular, the N 1s spectra are almost identical, indicating the same coupling product. Only the increase in the C 1s intensity is in general higher for pyrene azide when compared to benzyl azide due to the higher number of carbon atoms in pyrene.

From the sensitivity-corrected intensities of the N 1s signal after the click reaction and the C 1s signal of the ECCO-covered surface, the reaction yield in terms of reacted azide molecules per ECCO molecule on the surface was deduced. The results are summarized in Figure 6 for three different systems; for the N 1s intensity, the component at 398 eV, which is attributed to nitrogen directly adsorbed on silicon, was not taken into account. Whereas a moderate yield of 10% was obtained with CuI as a catalyst only, both CuI and CuBr led to up to 60% yield in the presence of (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Pyrene azide shows a somewhat lower yield, which is attributed to the larger molecules and steric constraints on the surface. Steric constraints might also be the reason why the yield is significantly below 1 in the case of benzyl azide as well. However, one has to keep in mind that some of the adsorbed ECCO molecules (approx. 20%) are tethered with both functionalities and are thus not available for alkyne–azide coupling. As a consequence, 75% of the available ECCO molecules were reacted in this room-temperature experiment. The high reactivity is further indicated by the low dose needed for saturation of the click products (500 mol/L·s), which translates into a reaction time of 15 min at an azide concentration of 0.5 mol/L. On the other hand, we have performed gas-phase experiments on the reaction of benzyl azide on the ECCO-covered Si(001) surface (Figure S2 in the Supporting Information), which indicate that the thermal click



**Figure 6.** Yield of alkyne–azide coupling as a function of dose for the molecules and Cu(I) catalysts investigated. For the pure CuI catalyst, no higher yield than approx. 10% was observed (open red circles). When triphenylphosphine was added to the Cu(I)-catalyst, a yield up to 60% was observed both for benzyl azide with CuBr (red dots) and pyrene azide with CuI. Lines are guides to the eye. All experiments were performed with a concentration of the azide solution of 0.5 mol/L and thus mainly reflect the dependence on the reaction time; only the low dose experiment with CuI was performed at a reduced concentration (0.05 mol/L, the left open red circle).

reaction from the gas phase proceeds only at elevated temperature ( $T \geq 400$  K) and with low reactivity.

In addition to the main constituents of the reactants, i.e., carbon and nitrogen, we observe further elements on the surface after the solution-based click reaction. First, small traces of I and Br are observed (3 and 2% with respect to adsorbed ECCO molecules, respectively). The Cu concentration amounts to 25%. These contaminants apparently originate from the catalysts used and their concentration on the surface might be further reduced when using a more elaborated rinsing scheme. Second, we detect a higher concentration of oxygen on the surface (approx. one oxygen atom per two ECCO molecules), both after the full reaction cycle as well as when the sample is only rinsed in the pure solvent. On the other hand, the transfer process as such does not lead to a substantial oxygen signal. This points toward contamination of acetonitrile with O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O (Figure S3, Supporting Information), which might be further reduced by bubbling the solvent with inert gas and/or additional drying steps integrated in the manifold of our reaction chamber.

## CONCLUSIONS

In conclusion, we could demonstrate that solution-based click chemistry can be applied to highly reactive surfaces, which have been prepared and functionalized under UHV conditions. Using Cu(I) catalysts in the presence of (PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, alkyne–azide coupling was observed with a high yield on the ECCO-functionalized Si(001) surface. The strategy is based on the chemoselective adsorption of bifunctional cyclooctynes on Si(001), which serve as a versatile interface between the inorganic semiconductor and the world of organic chemistry. Using a pyrene-substituted azide as a reactant for the alkyne–azide coupling of the second layer, an optically active molecular structure was covalently attached to silicon in a controlled manner. This demonstrates the potential of our strategy for a wide range of applications.

## ■ ASSOCIATED CONTENT

## SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c11353>.

N 1s and C 1s spectra of benzyl azide adsorbed at various temperatures on the ECCO-covered Si(001) surface from the gas phase and O 1s spectra taken after the click reaction in the solution (PDF)

## ■ AUTHOR INFORMATION

## Corresponding Author

Michael Dürr – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany; [orcid.org/0000-0002-4676-8715](https://orcid.org/0000-0002-4676-8715); Email: [michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de](mailto:michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de)

## Authors

Timo Glaser – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

Jannick Meinecke – Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany

Christian Länger – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

Julian Heep – Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität Giessen, D-35392 Giessen, Germany

Ulrich Koert – Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, D-35032 Marburg, Germany; [orcid.org/0000-0002-4776-8549](https://orcid.org/0000-0002-4776-8549)

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.0c11353>

## Notes

The authors declare no competing financial interest.

## ■ ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 1083 (project-ID 223848855).

## ■ REFERENCES

- (1) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (2) Sletten, E. M.; Bertozzi, C. R. Bioorthogonal Chemistry: Fishing for Selectivity in a Sea of Functionality. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6974–6998.
- (3) Collman, J. P.; Devaraj, N. K.; Eberspacher, T. P. A.; Chidsey, C. E. D. Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces. *Langmuir* **2006**, *22*, 2457–2464.
- (4) Devaraj, N. K.; Collman, J. P. Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions on Solid Surfaces: Applications and Future Directions. *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1253–1260.
- (5) Haenschl, C.; Hoepfner, S.; Schubert, U. S. Chemical surface reactions by click chemistry: coumarin dye modification of 11-bromoundecyltrichlorosilane monolayers. *Nanotechnology* **2008**, *19*, No. 035703.
- (6) Marrani, A. G.; Dalchiele, E. A.; Zanoni, R.; Decker, F.; Cattaruzza, F.; Bonifazi, D.; Prato, M. Functionalization of Si(100) with ferrocene derivatives via “click” chemistry. *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 3903–3909.
- (7) Ciampi, S.; James, M.; Michaels, P.; Gooding, J. J. Tandem “Click” Reactions at Acetylene-Terminated Si(100) Monolayers. *Langmuir* **2011**, *27*, 6940–6949.
- (8) Li, Y.; Cai, C. Click Chemistry-Based Functionalization on Non-Oxidized Silicon Substrates. *Chem. Asian J.* **2011**, *6*, 2592–2605.
- (9) Lo, M. K. F.; Gard, M. N.; Goldsmith, B. R.; Garcia-Garibay, M. A.; Monbouquette, H. G. Synthesis and Micropatterning of Photocatalytically Reactive Self-Assembled Monolayers Covalently Linked to Si(100) Surfaces via a Si-C Bond. *Langmuir* **2012**, *28*, 16156–16166.
- (10) Gouget-Laemmel, A. C.; Lodhi, M. A.; Siriwardena, A.; Aureau, D.; Boukherroub, R.; Chazalviel, J.-N.; Ozanam, F.; Szunerits, S.; Yang, J. Functionalization of Azide-Terminated Silicon Surfaces with Glycans Using Click Chemistry: XPS and FTIR Study. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 368–375.
- (11) Teplyakov, A. V.; Bent, S. F. Semiconductor surface functionalization for advances in electronics, energy conversion, and dynamic systems. *J. Vac. Sci. Technol., A* **2013**, *31*, No. 050810.
- (12) Reutzel, M.; Münster, N.; Lipponer, M. A.; Länger, C.; Höfer, U.; Koert, U.; Dürr, M. Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26284–26289.
- (13) Länger, C.; Heep, J.; Nikodemak, P.; Bohamud, T.; Kirsten, P.; Höfer, U.; Koert, U.; Dürr, M. Formation of Si/organic interfaces using alkyne-functionalized cyclooctynes-precursor-mediated adsorption of linear alkynes versus direct adsorption of cyclooctyne on Si(001). *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, No. 034001.
- (14) Pecher, L.; Tonner, R. Computational analysis of the competitive bonding and reactivity pattern of a bifunctional cyclooctyne on Si(001). *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, No. 48.
- (15) Glaser, T.; Länger, C.; Heep, J.; Meinecke, J.; Silly, M. G.; Koert, U.; Dürr, M. Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22619–22624.
- (16) Glaser, T.; Meinecke, J.; Länger, C.; Luy, J.-N.; Tonner, R.; Koert, U.; Dürr, M. Combined XPS and DFT investigation of the adsorption modes of methyl enol ether functionalized cyclooctyne on Si(001). *ChemPhysChem* **2020**, DOI: 10.1002/cphc.202000870.
- (17) Schwalb, C. H.; Lawrenz, M.; Dürr, M.; Höfer, U. Real-space investigation of fast diffusion of hydrogen on Si(001) by a combination of nanosecond laser heating and STM. *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, No. 085439.
- (18) Mette, G.; Schwalb, C.; Dürr, M.; Höfer, U. Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001). *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483*, 209–213.
- (19) Münster, N.; Nikodemak, P.; Koert, U. Chemoselective Layer-by-Layer Approach Utilizing Click Reactions with Ethynylcyclooctynes and Diazides. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4296–4299.
- (20) Song, W.; Zheng, N. Iridium-Catalyzed Highly Regioselective Azide-Ynamide Cycloaddition to Access 5-Amido Fully Substituted 1,2,3-Triazoles under Mild, Air, Aqueous, and Bioorthogonal Conditions. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6200–6203.
- (21) Cilliers, P.; Seldon, R.; Smit, F.; Aucamp, J.; Jordaan, A.; Warner, D.; N'Da, D. Design, synthesis, and antimycobacterial activity of novel ciprofloxacin derivatives. *Chem. Biol. Drug Des.* **2019**, *94*, 1518–1536.
- (22) van der Knaap, M.; Lageveen, L. T.; Busscher, H. J.; Mars-Groenendijk, R.; Noort, D.; Otero, J. M.; Llamas-Saiz, A. L.; van Raaij, M. J.; van der Marel, G. A.; Overkleef, H. S.; et al. Evaluation of Readily Accessible Azoles as Mimics of the Aromatic Ring of D-Phenylalanine in the Turn Region of Gramicidin S. *ChemMedChem* **2011**, *6*, 840–847.
- (23) Khan, S. I.; Ahmad, S.; Altaf, A. A.; Rauf, M. K.; Badshah, A.; Azam, S. S.; Tahir, M. N. Heteroleptic copper(I) halides with triphenylphosphine and acetylthiourea: synthesis, characterization and biological studies (experimental and molecular docking). *New J. Chem.* **2019**, *43*, 19318–19330.
- (24) Reutzel, M.; Mette, G.; Stromberger, P.; Koert, U.; Dürr, M.; Höfer, U. Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001)

Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6018–6023.

(25) Länger, C.; Bohamud, T.; Heep, J.; Glaser, T.; Reutzel, M.; Höfer, U.; Dürr, M. Adsorption of Methanol on Si(001): Reaction Channels and Energetics. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14756–14760.

(26) Heep, J.; Luy, J.-N.; Länger, C.; Meinecke, J.; Koert, U.; Tonner, R.; Dürr, M. Adsorption of Methyl-Substituted Benzylazide on Si(001): Reaction Channels and Final Configurations. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 9940–9946.

(27) Bocharov, S.; Dmitrenko, O.; Leo, L. P. M. D.; Teplyakov, A. V. Azide Reactions for Controlling Clean Silicon Surface Chemistry: Benzylazide on Si(100)-2×1. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9300–9301.

(28) O'Donnell, K. M.; Byron, C.; Moore, G.; Thomsen, L.; Warschkow, O.; Teplyakov, A.; Schofield, S. R. Dissociation of CH<sub>3</sub>O as a Driving Force for Methoxyacetophenone Adsorption on Si(001). *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22239–22249.

(29) Mette, G.; Reutzel, M.; Bartholomäus, R.; Laref, S.; Tonner, R.; Dürr, M.; Koert, U.; Höfer, U. Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001). *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3725–3728.

Supporting Information for:

## **Solution-Based Alkyne-Azide Coupling on Functionalized Si(001) Prepared under UHV Conditions**

Timo Glaser<sup>1</sup>, Jannick Meinecke<sup>2</sup>, Christian Länger<sup>1</sup>, Julian Heep<sup>1</sup>, Ulrich Koert<sup>2</sup>,  
and Michael Dürr<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung, Justus-Liebig-Universität  
Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen, Germany*

<sup>2</sup>*Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße 4, 35032 Marburg,  
Germany*

*\*Corresponding author: michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de*

This Supporting Information includes

- (I) N 1s and C 1s spectra of a multilayer of benzyl azide on ECCO-covered Si(001)
- (II) N 1s spectra of Si(001) and ECCO-covered Si(001) after reaction with benzyl azide
- (III) O 1s spectra after reaction of pyrene azide on ECCO-covered Si(001)

## I. N 1s and C 1s spectra of a multilayer of benzyl azide on ECCO-covered Si(001)

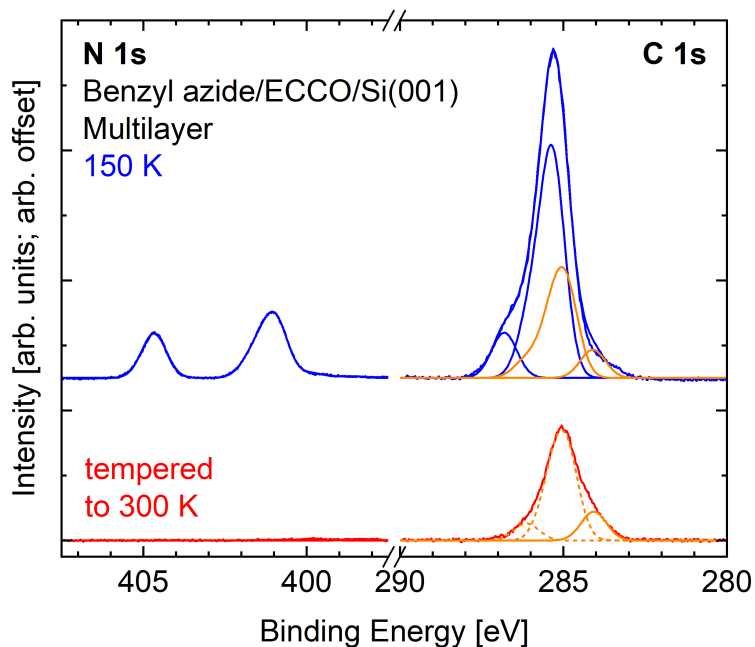


Figure S1: N 1s and C 1s spectra taken after gas phase adsorption of a multilayer of benzyl azide on ECCO-covered Si(001) at 150 K (top, blue). 2 peaks are observed in the N 1s spectrum at 404.7 eV and 401.0 eV (intensity ratio approx. 1:2), indicating the intact azide group of the benzyl azide physisorbed on the ECCO-covered Si(001) surface [1]. In the C 1s spectrum, the orange components are assigned to ECCO adsorbed on Si(001) underneath the multilayer (compare red spectrum taken after heating the sample to 300 K). The blue components at 285.3 eV and 286.8 eV are attributed to the C atoms in the benzyl azide molecules [2]. Red spectra: After heating the sample to 300 K, no peaks are observed in the N 1s spectrum, indicating that no azide was bound covalently to the surface. In the C 1s spectrum, only the components associated with ECCO adsorbed on Si(001) are observed [3]. The different contributions to the main component around 285 eV (C-C-C) are indicated by dotted lines; the component at 284 eV (solid line) is attributed to the carbon atoms bound to the silicon surface [3].

## II. N 1s spectra of Si(001) and ECCO-covered Si(001) after reaction with benzyl azide

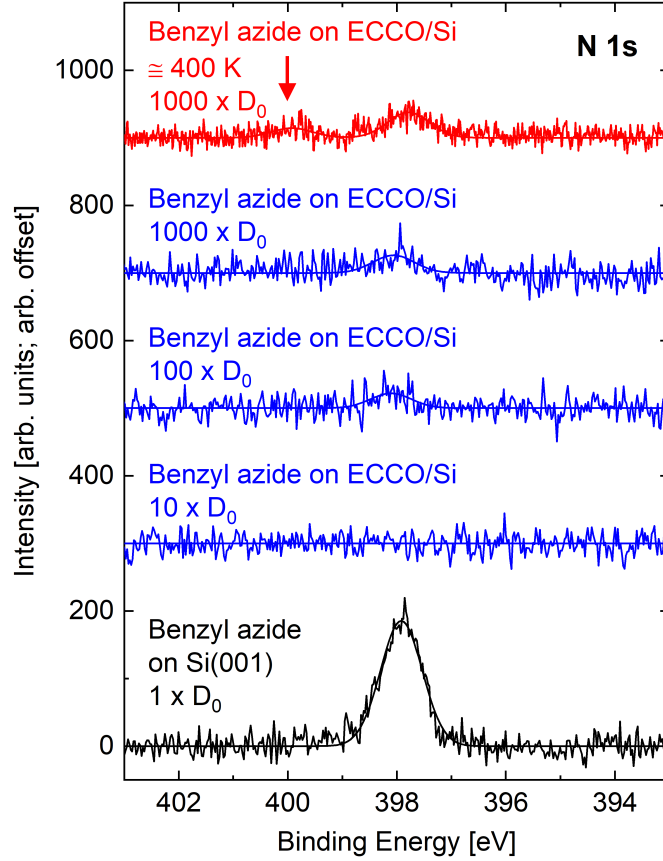


Figure S2: N 1s spectra taken after gas phase adsorption of benzyl azide on Si(001) (room temperature, black data) as well as on ECCO-covered Si(001) at room temperature (blue data) and at 400 K (red data). Benzyl azide dose is given in terms of  $D_0$  which is equivalent to  $\approx 0.5$  L. On the bare silicon surface, a dose of  $D_0$  leads to a close-to-saturated surface [2]. The respective N 1s signal is associated with a nitrogen atom bound to silicon after  $N_2$  abstraction, the binding energy is 398 eV (black data) [2]. Exposure of the ECCO-covered surface to benzyl azide at room temperature leads to a much smaller signal at the same position only at much higher dose (blue lines). No further signals are observed indicating that (i) the ECCO-covered surface prevents direct adsorption of larger amounts of benzyl azide on the silicon surface and (ii) no further reaction takes place, in particular no alkyne-azide coupling. Only at 400 K surface temperature (red data), a small signal around 400 eV is observed (red arrow) indicating alkyne-azide coupling of benzyl azide with a small portion of the ECCO molecules adsorbed on the silicon surface [1, 4]. Attachment of intact benzyl azide molecules without coupling reaction can be excluded as no signal was observed around 405 eV (compare Figure S1).

### III. O 1s spectra after reaction of pyrene azide on ECCO-covered Si(001)

In Figure S3, two O 1s spectra are shown. The spectrum on top (orange) represents the measurement after ECCO adsorption on Si(001). No peak is observed, thus no oxygen is bound to the Si(001) surface, neither directly nor via a molecular linker. The second spectrum, shown on the bottom in black, was measured after the click reaction in solution. Three peaks can be deduced. The peak at the lowest binding energy of 531.7 eV is assigned to oxygen binding with two Si-surface atoms, forming Si-O-Si [5–7]. It might origin from the reaction of molecular oxygen [5–7]. The peak at a binding energy of 532.4 eV is assigned to oxygen atoms bound to a single silicon atom forming Si-O-R, where R can be either a hydrogen atom or a hydro-carbon entity [8–10]. In the former case, the signal might be attributed to small amounts of water in the solvent. The peak at the highest binding energy (533.3 eV) is typically assigned to oxygen atoms in a chemical environment containing carbon and hydrogen atoms only, i.e., R-O-R, as it is found, e.g., in ethers [11, 12] or alcohols.

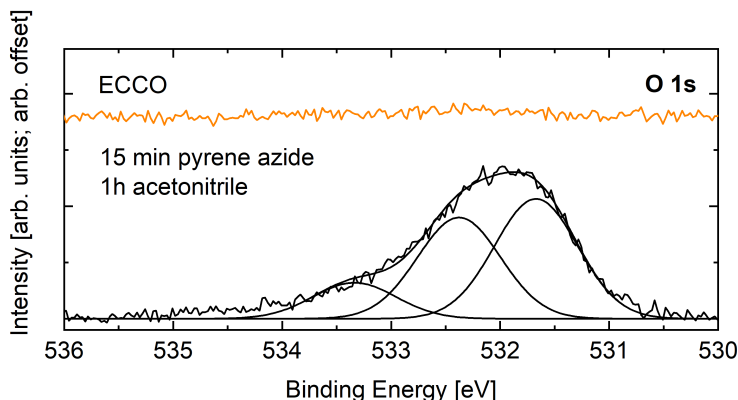


Figure S3: O 1s spectra of ECCO on Si(001) (top, orange) and of the ECCO-covered Si(001) surface after click reaction with pyrene azide in acetonitrile (bottom, black). 3 different peaks are observed at 531.7 eV, 532.4 eV, and 533.3 eV.

- 
- [1] J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, and C. E. D. Chidsey, *Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces*, *Langmuir* **22**, 2457 (2006).

- [2] J. Heep, J.-N. Luy, C. Länger, J. Meinecke, U. Koert, R. Tonner, and M. Dürr, *Adsorption of Methyl-Substituted Benzylazide on Si(001): Reaction Channels and Final Configurations*, J. Phys. Chem. C **124**, 9940 (2020).
- [3] C. Länger, J. Heep, P. Nikodemiak, T. Bohamud, P. Kirsten, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Formation of Si/organic interfaces using alkyne-functionalized cyclooctynes – precursor-mediated adsorption of linear alkynes versus direct adsorption of cyclooctyne on Si(001)*, J. Phys.: Condens. Matter **31**, 034001 (2019).
- [4] A. C. Gouget-Laemmel, J. Y. an A. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and S. Szunerits, *Functionalization of Azide-Terminated Silicon Surfaces with Glycans Using Click Chemistry: XPS and FTIR Study*, J. Phys. Chem. C **117**, 368 (2013).
- [5] U. Höfer, P. Morgen, W. Wurth, and E. Umbach, *Metastable Molecular Precursor for the Dissociative Adsorption of Oxygen on Si(111)*, Physical Review Letters **55**, 2979 (1985).
- [6] P. Morgen, U. Höfer, W. Wurth, and E. Umbach, *Initial stages of oxygen adsorption on Si(111): The stable state*, Phys. Rev. B **39**, 3720 (1989).
- [7] U. Höfer, A. Puschmann, and D. Coulman, *Adsorption of molecular oxygen on Si(111)*, Surface Science **211**, 948 (1989).
- [8] G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer, *Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)*, Chem. Phys. Chem. **15**, 3725 (2014).
- [9] M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer, *Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **119**, 6018 (2015).
- [10] C. Länger, T. Bohamud, J. Heep, T. Glaser, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr, *Adsorption of Methanol on Si(001): Reaction Channels and Energetics*, J. Phys. Chem. C **122**, 14756 (2018).
- [11] M. Reutzel, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001)*, J. Phys. Chem. C **120**, 26284 (2016).
- [12] T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M. G. Silly, U. Koert, and M. Dürr, *Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations*, J. Phys. Chem. C **124**, 22619 (2020).



## 4.3 Artikel III

### **Click Chemistry in Ultra-high Vacuum - Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)**

T. Glaser, J. Meinecke, L. Freund, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, and M. Dürr;

*Chem. Eur. J.* **27**, 8082 - 8087 (2021).





# Click Chemistry in Ultra-high Vacuum – Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)

Timo Glaser,<sup>[a]</sup> Jannick Meinecke,<sup>[b]</sup> Lukas Freund,<sup>[a]</sup> Christian Länger,<sup>[a]</sup> Jan-Niclas Luy<sup>+</sup>,<sup>[b, c]</sup> Ralf Tonner<sup>+</sup>,<sup>[b, c]</sup> Ulrich Koert,<sup>[b]</sup> and Michael Dürr<sup>\*[a]</sup>

**Abstract:** The additive-free tetrazine/enol ether click reaction was performed in ultra-high vacuum (UHV) with an enol ether group covalently linked to a silicon surface: Dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate molecules were coupled to the enol ether group of a functionalized cyclooctyne which was adsorbed on the silicon (001) surface via the strained triple bond of cyclooctyne. The reaction was observed at a substrate temperature of 380 K by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). A moderate energy barrier was deduced for this click reaction in vacuum by means of density functional theory based calculations, in good agreement with the experimental results. This UHV-compatible click reaction thus opens a new, flexible route for synthesizing covalently bound organic architectures.

Click reactions<sup>[1,2]</sup> are employed in various fields of chemistry such as drug development<sup>[3]</sup> and material science.<sup>[4]</sup> The concept is well developed for reactions in solution, including heterosequences of click reactions using orthogonal reaction types (Figure 1(a)). No general strategy for vacuum-based click chemistry, in particular using orthogonal heterosequences, has been reported so far. This is mainly based on the fact that conventional click reactions are typically developed in solution and can require a catalyst; they are thus not compatible with a UHV-based approach. On the other hand, highly reactive

[a] T. Glaser, L. Freund, Dr. C. Länger, Prof. Dr. M. Dürr  
Institut für Angewandte Physik und Zentrum für Materialforschung,  
Justus-Liebig-Universität Giessen, 35392 Giessen, Germany  
E-mail: michael.duerr@ap.physik.uni-giessen.de

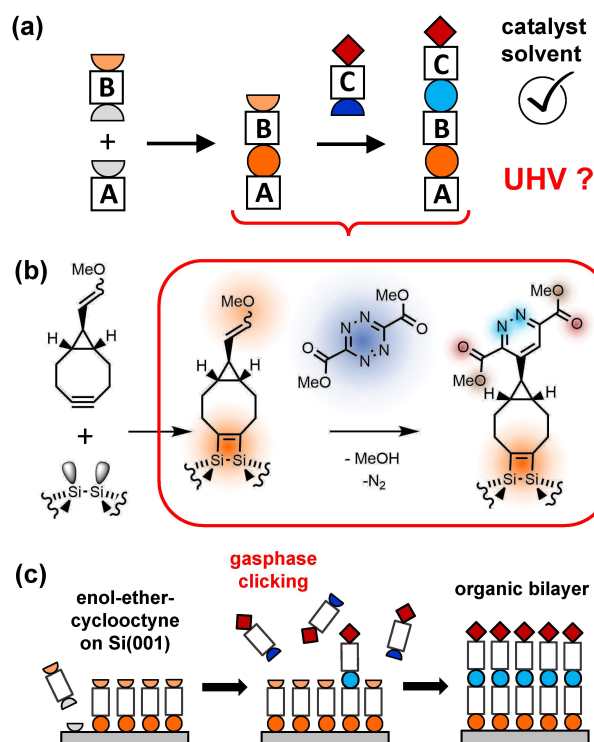
[b] J. Meinecke, J.-N. Luy,<sup>+</sup> Prof. Dr. R. Tonner,<sup>+</sup> Prof. Dr. U. Koert  
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, 35032 Marburg, Germany

[c] J.-N. Luy<sup>+</sup>, Prof. Dr. R. Tonner<sup>+</sup>  
Fakultät für Chemie und Pharmazie, Universität Regensburg, 93053  
Regensburg, Germany

[\*] Current address: Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Universität Leipzig, 04103 Leipzig, Germany

Supporting information for this article is available on the WWW under <https://doi.org/10.1002/chem.202005371>

© 2021 The Authors. 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.



**Figure 1.** a) Heterosequences of orthogonal click reactions are well established in solution. b) The reaction of dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate with a methyl enol ether group attached to Si(001) via cyclooctyne was studied as part of such a heterosequence under ultra-high vacuum conditions. c) Chemoselective adsorption of methyl enol ether-substituted cyclooctyne (MEECO) on Si(001) is the first step of this heterosequence. Gas-phase clicking as the second step can then lead to a well-ordered organic bilayer.

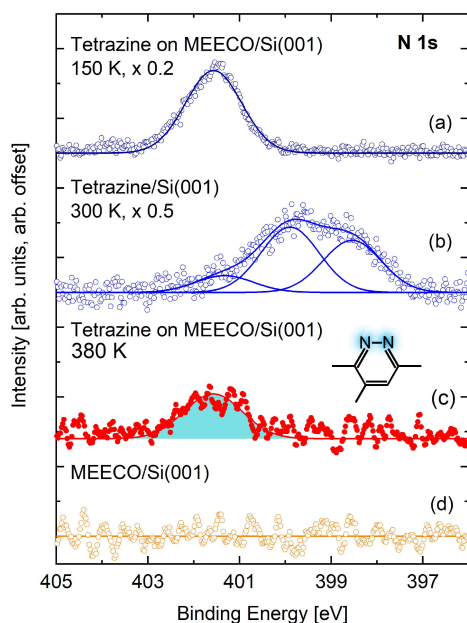
semiconductor surfaces are typically prepared under UHV conditions and vacuum-based click chemistry could lead to predictable tailored layer-by-layer synthesis on such surfaces without the experimental challenge of transferring the samples from UHV to solution (and reverse).<sup>[5]</sup>

A carefully tuned enol ether/tetrazine cycloaddition has been shown to proceed in solution without catalyst.<sup>[6]</sup> It is thus a promising candidate for a vacuum-based click reaction (Figure 1(b)). Furthermore, it is orthogonal to the strain-promoted cycloaddition of cyclooctynes to azides.<sup>[7]</sup> Given the fact that substituted cyclooctynes can react in a chemoselective, strain promoted 2 + 2 cycloaddition on Si(001),<sup>[8–12]</sup> an orthogonal cycloaddition sequence under UHV-conditions could be

realized when combining both reaction schemes (Figures 1(b) and (c)).

Here we show experimentally by means of XPS that tetrazine/enol-ether coupling can be performed under ultra-high vacuum conditions at elevated substrate temperature. The results are backed by DFT calculations which find a moderate energy barrier for this reaction in the absence of solvent or catalyst. We employ this reaction for coupling a tetrazine molecule to an enol ether group which is covalently attached on a Si(001) surface via cyclooctyne as a linker (Figures 1(b) and (c)). In this context, UHV-based click chemistry can be employed for the synthesis of covalently bound, complex organic architectures on surfaces<sup>[13,14]</sup> (Figure 1(c)), with many applications, e.g., in surface functionalization or organic electronics.

In Figure 2, N 1s core level spectra of different adsorption experiments are compared. No nitrogen signal is obtained from the MEECO-covered surface (Figure 2(d)), which serves as the starting point of our experiment (compare Figure 1(b), left). When a multilayer of tetrazine molecules is physically adsorbed on the MEECO-covered Si surface at 150 K, a clear nitrogen peak is observed (Figure 2(a)). However, this peak completely vanishes when the sample is heated to 300 K (Supporting Information, Figure S1). Thus, all tetrazine molecules again desorbed from the surface, indicating that no covalent bonds were established under these conditions. In contrast, a clear peak is observed at 401.6 eV when tetrazine is reacted on the MEECO-covered Si surface at  $T_s=380$  K as shown in Figure 2(c).



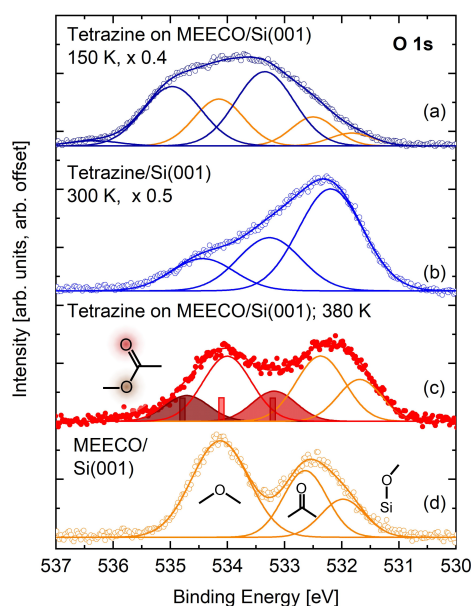
**Figure 2.** N 1s spectra measured under different experimental conditions. a) Multilayer of tetrazine molecules physically adsorbed on the MEECO covered Si surface at 150 K. Tetrazine was adsorbed b) on bare Si(001) at 300 K or c) on MEECO/Si(001) at 380 K. In (c), one single peak is observed that can be assigned to the product of the click reaction of tetrazine on MEECO. d) For reference, the nitrogen spectrum measured directly after MEECO adsorption is shown, no N signal is identified.

We interpret this peak as the result of the click reaction based on the following reasoning: first, we can exclude a direct binding of tetrazine via the nitrogen atoms to the silicon surface by comparison with Figure 2(b), which shows a measurement of tetrazine adsorbed on bare Si(001). In the latter case, two major peaks are observed at lower binding energy; the peak at 398.5 eV can be assigned to N atoms directly bound to silicon,<sup>[15]</sup> the peak at 400.0 eV is assigned to further nitrogen atoms in these molecules which are adsorbed on silicon via one or two nitrogen atoms. The small peak at 401.4 eV might be assigned to tetrazine molecules which do not bind via nitrogen atoms but solely via the ester groups to the silicon surface. Second, although the peak position is similar to the spectrum in Figure 2(a), we can exclude physisorbed tetrazine molecules to be the origin of the signal in Figure 2(c), as such physisorbed molecules were shown to desorb at temperature below room temperature. Thus the signal in Figure 2(c) indeed can be assigned to the tetrazine-MEECO coupling which proceeds at temperatures higher than room temperature only. The similar peak position in Figure 2(a) and Figure 2(c) can be explained by the fact that the chemical environment of the nitrogen atoms does not change significantly when tetrazine is reacted with MEECO.

Further evidence is obtained from the O 1s spectra shown in Figure 3, which were measured during the same experiments as the N 1s spectra shown in Figure 2. It has to be taken into account that the adsorbed MEECO on the Si(001) surface already accounts for three peaks in the O 1s spectra (Figure 3(d)), as discussed in detail in a previous work.<sup>[12]</sup> In brief, these components can be assigned to the intact ether group (534.1 eV),<sup>[16]</sup> oxygen from the ether group reacted on silicon (532 eV),<sup>[17]</sup> and a C=O group as a product of CH<sub>2</sub> abstraction (532.7 eV).<sup>[18]</sup> In Figure 3(c), the spectrum of the tetrazine/enol-ether coupling product is shown. Two additional peaks are observed, which are assigned to the C–O–C configuration (534.7 eV, brown) and the C=O configuration (533.2 eV, red) in the tetrazine molecule. Both of these configurations have been assigned in the spectrum of MEECO on silicon as well (Figure 3(d)), however, with a slightly different binding energy. This difference in binding energy results from two contributions: first, the two components are closely coupled in the ester group of the tetrazine derivative but there is always only one oxygen atom in the configurations related to MEECO on Si(001). Second, the total chemical environment is different: The reacted tetrazine molecule contains two nitrogen atoms, whereas no further heteroatom with an electronegativity higher than for carbon is present in the MEECO molecule. This assignment is further backed by the peak positions deduced from the DFT calculations shown in Figure 3(c).

The peak at 534.0 eV, which is assigned to the intact enol ether group of MEECO, shows a reduced intensity in Figure 3(c) when compared to Figure 3(d). This can be seen as a further indication for the click reaction, which reduces the number of intact enol ether groups on the surface.

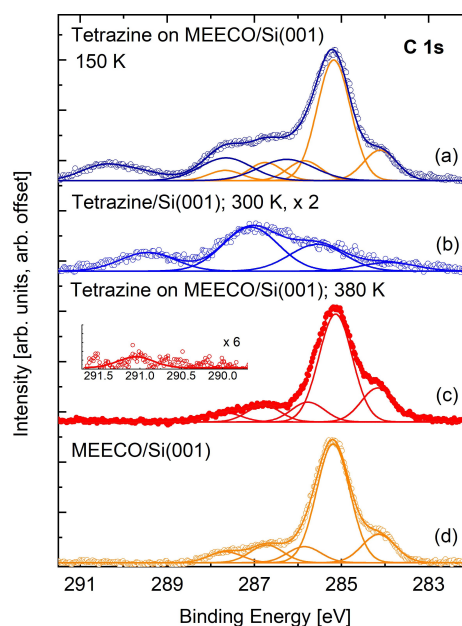
The corresponding C 1s spectra are shown in Figure 4. All spectra are dominated by the peaks of MEECO adsorbed on silicon (compare Figure 4(d)). In Figure 4(a), when tetrazine is



**Figure 3.** O 1s spectra measured under different experimental conditions. a) The spectrum of tetrazine on MEECO/Si(001) at 150 K. Most of the intensity (peaks at 533.3 and 535.0 eV, blue lines) can be assigned to the two oxygen species present in the tetrazine molecule. Additionally, the oxygen atoms from the adsorbed MEECO molecules contribute to the total intensity (orange components, cf (d), the O 1s spectrum after MEECO adsorption on Si(001)). b) The spectrum of tetrazine adsorbed on bare Si(001) at 300 K. The most intense peak at 532.2 eV can be assigned to O–Si, thus indicating that adsorption of tetrazine molecules on Si(001) involves on average more than one oxygen atom per tetrazine molecule. In combination with Figure 2(b), multi-tethered molecules, including the O and N atoms, can be deduced from these experiments. c) The spectrum after tetrazine reaction on MEECO/Si(001) at 380 K. The peak of the intact enol ether group decreases; two additional peaks (brown and red) can be assigned to the oxygen atoms in the tetrazine molecule (cf Figure 1(b)); they are in good agreement with the calculated peak positions indicated by bars drawn in the respective color.

adsorbed on MEECO/Si at 150 K, three further components at relatively high binding energy around 290 to 291 eV and between 286 and 288 eV can be measured. These peaks are assigned to the carbon atoms binding with the oxygen atoms (C–O; O–C=O) and nitrogen atoms in the intact tetrazine molecule. These three components are also present in the spectrum taken after tetrazine adsorption on Si(001) at 300 K (Figure 4(b)). The spectrum shown in Figure 4(c) was taken after reaction of tetrazine on a MEECO-covered surface at  $T_s = 380$  K. The contribution of the carbon atoms of tetrazine coupled to MEECO to the total carbon signal is low, as the number of reacted MEECO accounts only for approximately one fifth of the MEECO coverage. Nonetheless, we observe a small peak at a binding energy of 291 eV as indicated in the inset of Figure 4(c) which can be assigned to the C atom in the intact ester group (O–C=O) of the tetrazine molecules coupled to MEECO on Si(001).

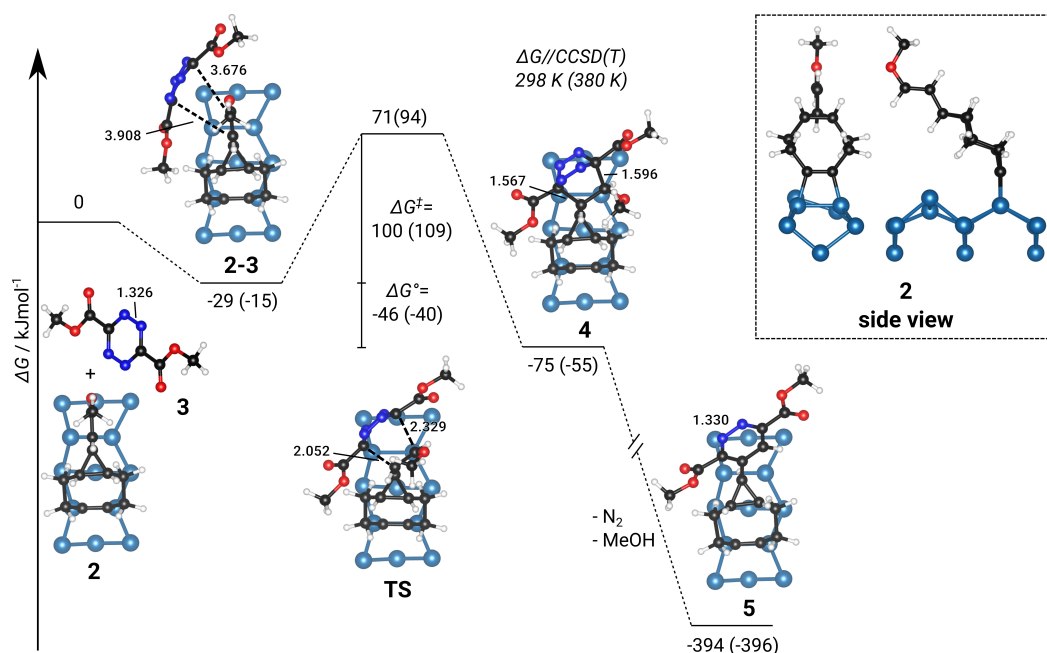
We carried out DFT calculations to shed light on the reaction of adsorbed MEECO with tetrazine with the main results summarized in Figure 5. We start from intact MEECO adsorbed on Si(001) as investigated before.<sup>[12]</sup> The reaction with



**Figure 4.** C 1s spectra measured under different conditions. a) Tetrazine adsorbed on MEECO/Si(001) at 150 K. Blue lines: components attributed to tetrazine (blue) and to MEECO on Si(001) (orange; cf (d)). b) Tetrazine adsorbed on Si(001) at 300 K. The components attributed in (a) to carbon atoms in tetrazine are shifted to lower binding energy due to adsorption of the molecule to silicon, thus increasing the electronic density also at the carbon atoms being in next neighborhood to the reacting N and O atoms. The spectrum measured after tetrazine reaction on MEECO/Si(001) at 380 K is shown in (c). The inset in (c) indicates a small signal at higher binding energy. In (d), the C 1s spectrum after the MEECO adsorption on Si(001) is shown for comparison.

tetrazine first leads to a physisorbed pre-complex 2–3 bound by  $29 \text{ kJ mol}^{-1}$  at room temperature (all energies refer to Gibbs free energies,  $\Delta G$ ). The reaction then proceeds via a moderate reaction barrier of  $100 \text{ kJ mol}^{-1}$  towards the post-complex 4 which is already  $75 \text{ kJ mol}^{-1}$  more stable than the reactants. The final product 5 is then reached via losing dinitrogen and methanol. Due to the very high thermodynamic driving force for this second reaction we did not investigate the reaction barrier. The transition state structure TS shows the early state of the formation of two C–C bonds that form the ring structure in the product. The bond lengths are still quite long (2.052 Å and 2.329 Å) in comparison to post-complex 4 which shows typical values for C–C single bonds. This explains the moderate barrier since the strong deformation in both molecules at the transition state structure is not counter-balanced by stabilization via bond formation processes. The barrier is nevertheless not too high to be overcome at room temperature and perfectly in line with the low reaction rates observed in experiment. For the higher reaction temperature of 380 K, we find the barrier only mildly increasing ( $+9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

In experiment, the reaction is only observed at elevated temperature while it is not observed when heating the MEECO-covered surface which was prepared with a multilayer of physically bound tetrazine at 150 K (Figure S1, Supporting



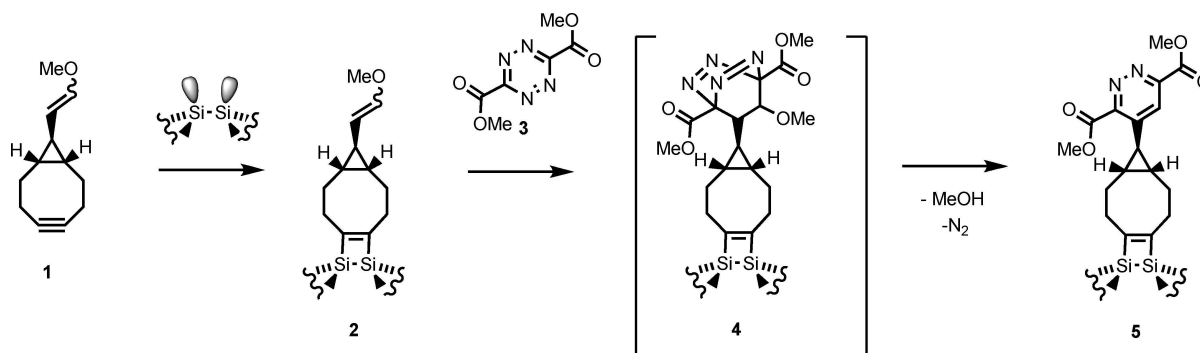
**Figure 5.** Computed reaction pathway (Gibbs free energy  $\Delta G$ ) of tetrazine with MEECO as adsorbed on Si(001). The reaction shows pre- (2–3) and post-complexes (4) connected via a transition state structure (TS) and ends in the product (5) after losing dinitrogen and methanol. Reaction energies including thermodynamic corrections and high-level energy corrections are given at 298 and 380 K (in brackets) relative to the separated reactants. Selected bond lengths are given in Å.

Information). This observation is in agreement with the theoretical results which suggest a substantial conversion rate from 2–3 to 4 only at elevated temperatures. When slowly heating the tetrazine-covered surface, desorption via the rather low desorption barrier is favored over reaction via TS with its higher energy barrier.

At this point, we would like to note that, in the experiment, the MEECO-covered surface consists of several products and is thus not homogeneous as assumed in the calculations. This may alter the quantitative comparison between experiment and

calculations but should have no influence on the qualitative interpretation of the data.

As summarized in Figure 6, coupling between a tetrazine derivative and an enol ether group, the latter being covalently attached on a Si(001) surface via cyclooctyne, has been experimentally observed under ultrahigh vacuum conditions, i.e., in the absence of solvent or catalyst. Even under these conditions, the reaction proceeds via a moderate energy barrier between the physisorbed molecule and 4, as shown by means of DFT calculations. The further reaction towards the experimentally observed final product 5 then exhibits a strong



**Figure 6.** Summary of the reaction investigated: MEECO (1) reacts on the dimers of Si(001) via the strained triple bond of cyclooctyne forming 2.<sup>[12]</sup> 1,2,4,5-Tetrazine-3,6-dicarboxylate (3) reacts with 2 via 4 to the final product 5 releasing  $N_2$  and MeOH.

thermodynamic driving force. In conclusion, this click chemistry scheme in combination with the chemoselective reactivity of substituted cyclooctynes (1→2 in Figure 6) allows for the synthesis of covalently bound molecular architectures in an UHV environment. As no catalyst is needed for the reaction investigated in this study, it can be applied on a substrate of choice, different to previously reported approaches, which were performed on the surfaces of Cu-containing materials,<sup>[19,20]</sup> the latter acting both as substrate and catalyst.

## Methods

The XPS experiments were performed in a UHV chamber with a base pressure  $< 1 \times 10^{-10}$  mbar. Si(001) samples were prepared by degassing at 700 K and repeated direct current heating cycles to 1450 K. A well ordered  $2 \times 1$  reconstruction was obtained by cooling rates of about 1 K/s.<sup>[21,22]</sup> The preparation of methyl enol ether functionalized cyclooctyne (MEECO) on Si(001) was carried out according to Ref. [12]. MEECO adsorption on Si(001) preferentially takes place via the strained triple bond of the cyclooctyne ring; side reactions include ether cleavage and the formation of an aldehyde group.<sup>[12]</sup>

Synthesis of dimethyl 1,2,4,5-tetrazine-3,6-dicarboxylate (short: tetrazine, Figure 1(b)) was carried out according to Ref. [6]. Tetrazine was dosed via a leak valve from the vapor phase in a test tube while the sample was kept at constant temperature using direct current heating of the sample and liquid nitrogen cooling of the sample holder. XPS measurements were performed using an Al  $K_{\alpha}$  X-ray source with a monochromator (Omicron XM1000) and a hemispherical energy analyzer (Omicron EA125). All XPS spectra were referenced to the Si  $2p_{3/2}$  peak at 99.4 eV.<sup>[23]</sup> Voigt-profiles were used for fitting the data; they are composed of 90% Gaußfunction and 10% Lorentzfunction. If not otherwise stated, full width at half maximum (FWHM) was approximately 0.9 eV in case of the single components of the C 1s and O 1s signals, and approximately 1.5 eV for the N 1s signals; these values are typical for XPS spectra measured in this setup.<sup>[15,24]</sup>

DFT investigations were done with the Vienna ab initio simulation package (VASP 5.4.4)<sup>[25–27]</sup> and standard PAW-pseudopotentials PBE.54<sup>[28]</sup> with a large core configuration while dispersion effects were considered via the DFT–D3 scheme including an improved damping function.<sup>[29,30]</sup> The plane wave energy cutoff was set to 400 eV and a total energy difference of at least  $10^{-6}$  eV with “accurate” precision was used for SCF convergence. Structural optimizations were performed with the PBE-D3<sup>[31]</sup> exchange correlation functional with the force convergence criterion set to  $10^{-2}$  eV/Å while more accurate energies were then derived using HSE06-D3<sup>[32]</sup> range-separated hybrid functional as single-point energies. For tetrazine, a planar structure has been used, PBE-D3 gives an unphysically buckled structure as minimum. Transition-state structures were calculated with the dimer method<sup>[33]</sup> as implemented in the transition state tools (1.73) for VASP with tighter electronic convergence of  $10^{-7}$  eV. For the Si(001) slab calculations, a  $\Gamma$ -centered  $2 \times 2 \times 1$   $k$ -mesh was chosen together with a setup of

six layers (two bottom layers frozen and terminated with hydrogen atoms) as determined in previous work.<sup>[34]</sup> Thermodynamic corrections for the Gibbs energy were calculated at the PBE-D3 level in a pseudo gas phase model by replacing all Si–C bonds with capping hydrogens while keeping the C=C distance fixed. Thus a restricted Hessian calculation is performed except for free molecules (tetrazine, dinitrogen, and methanol) for which the full Hessian is used. Scripts to extract thermodynamic data from the VASP output have been published elsewhere.<sup>[15]</sup> In order to improve the energies obtained with HSE06-D3, OSV-PNO-CCSD(T)<sup>[35]</sup> calculations as implemented in TURBOMOLE 7.3<sup>[36]</sup> were performed for the same gas phase model that was used for the thermodynamic corrections. The higher order correction is then given as follows:

$$\begin{aligned} \Delta G_{slab}^{CCSD(T)} = & \Delta E_{slab}^{HSE06-D3} \\ & + \Delta E_{gas}^{CCSD(T)} - \Delta E_{gas}^{HSE06-D3} \\ & + \Delta G_{gas}^{PBE-D3} \end{aligned} \quad (1)$$

O 1s XPS peaks were determined in the initial state approximation from recalculation of the core orbital Kohn-Sham eigenvalues (VASP option: ICORELEVEL = 1) and shifted by +25.7 eV.

## Supporting Information

Supporting Information include XPS spectra on tetrazine adsorption on MEECO-covered Si(001) after adsorption at 150 K and heating to 300 K as well as information on computational raw data.

## Acknowledgement

We acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 1083 (project-ID 223848855). We thank HRZ Marburg, GOETHE-CSC Frankfurt and HLR Stuttgart for computational resources. Open access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

**Keywords:** click chemistry · density functional calculations · silicon · surface chemistry · X-ray photoelectron spectroscopy

- [1] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021; *Angew. Chem.* **2001**, *112*, 2056–2075.
- [2] E. M. Sletten, C. R. Bertozzi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6974–98; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7108–7133.
- [3] B. Peng, A.-G. Thorsell, T. Karlberg, H. Schüler, S. Q. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 248–253; *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 254–259.

- [4] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, C. N. Bowman, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2572–2590.
- [5] T. Glaser, J. Meinecke, C. Langer, J. Heep, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 4021–4026.
- [6] J. Meinecke, U. Koert, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 7609–7612.
- [7] N. Münster, P. Nikodemiak, U. Koert, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 4296–4299.
- [8] G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, U. Höfer, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 70–76.
- [9] M. Reutzel, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 26284–26289.
- [10] L. Pecher, R. Tonner, *Theo. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 48.
- [11] C. Länger, J. Heep, P. Nikodemiak, T. Bohamud, P. Kirsten, U. Höfer, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys.: Condens. Matter* **2019**, *31*, 034001.
- [12] T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, M. Dürr, *ChemPhysChem* **2020**, *22*, 404–409.
- [13] N. K. Devaraj, J. P. Collman, *QSAR Comb. Sci.* **2007**, *26*, 1253–1260.
- [14] A. C. Gouget-Laemmel, J. Yang, M. A. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, S. Szunerits, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 368–375.
- [15] J. Heep, J.-N. Luy, C. Länger, J. Meinecke, U. Koert, R. Tonner, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 9940–9946.
- [16] T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M. G. Silly, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22619–22624.
- [17] G. Mette, M. Reutzel, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, U. Höfer, *ChemPhysChem* **2014**, *15*, 3725–3728.
- [18] K. M. O'Donnell, C. Byron, G. Moore, L. Thomsen, O. Warschkow, A. Teplyakov, S. R. Schofield, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 22239–22249.
- [19] F. Bebensee, C. Bombis, S.-R. Vadapoo, J. R. Cramer, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, T. R. Linderoth, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2136–2139.
- [20] C. He, R. Janzen, S. Bai, A. V. Teplyakov, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 2068–2077.
- [21] C. H. Schwalb, M. Lawrenz, M. Dürr, U. Höfer, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085439.
- [22] G. Mette, A. Adamkiewicz, M. Reutzel, U. Koert, M. Dürr, U. Höfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 3417–3420; *Angew. Chem.* **2019**, *131*, 3455–3458.
- [23] M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, U. Höfer, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 6018–6023.
- [24] C. Länger, T. Bohamud, J. Heep, T. Glaser, M. Reutzel, U. Höfer, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14756–14760.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [27] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [29] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [30] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Comput. Mater. Sci.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [31] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [32] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 224106.
- [33] G. Henkelman, H. Jonsson, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7010–7022.
- [34] J. Pecher, R. Tonner, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 34–38.
- [35] G. Schmitz, C. Hättig, D. P. Tew, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22167–22178.
- [36] TURBOMOLE V7.2 **2017**, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from <http://www.turbomole.com>.

Manuscript received: December 16, 2020

Accepted manuscript online: April 13, 2021

Version of record online: May 7, 2021

# Chemistry–A European Journal

Supporting Information

## **Click Chemistry in Ultra-high Vacuum – Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)**

Timo Glaser, Jannick Meinecke, Lukas Freund, Christian Länger, Jan-Niclas Luy<sup>+</sup>,  
Ralf Tonner<sup>+</sup>, Ulrich Koert, and Michael Dürr\*

## I. N 1s spectra of tetrazine adsorbed on MEECO-covered Si(001)

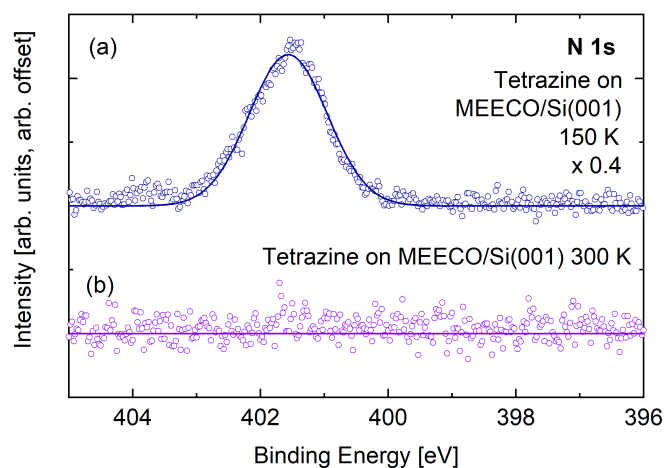


Figure S1: (a) N 1s spectra from a tetrazine multilayer adsorbed on a MEECO covered Si(001) surface at 150 K (same experiment as shown in Fig. 2(a) in the main paper). (b) After heating to 300 K (30 min), no N 1s signal is observed any more, all tetrazine molecules are desorbed. No reaction neither with the MEECO nor with the surface has taken place. The latter indicates sufficient passivation by the adsorption of MEECO with respect to direct adsorption of tetrazine on Si(001).

## II. Computational raw data

Computational raw data is available at the NOMAD repository:  
<https://dx.doi.org/10.17172/NOMAD/2020.11.19-1>

## 4.4 Artikel IV

**Towards  $\pi$ -wires on a semiconductor surface: Benzyne on Si(001)**

T. Glaser, M. Tripp, J.-N. Luy, R. Tonner-Zech, U. Koert, and M. Dürr;

*ChemPhysChem* **23**, e202200404 (2022).



# Towards $\pi$ -wires on a semiconductor surface: Benzyne on Si(001)

T. Glaser,<sup>[a]</sup> M. Tripp,<sup>[b]</sup> J.-N. Luy,<sup>[c]</sup> R. Tonner-Zech,<sup>\*,[c]</sup> U. Koert,<sup>\*,[b]</sup> and M. Dürr<sup>\*,[a]</sup>

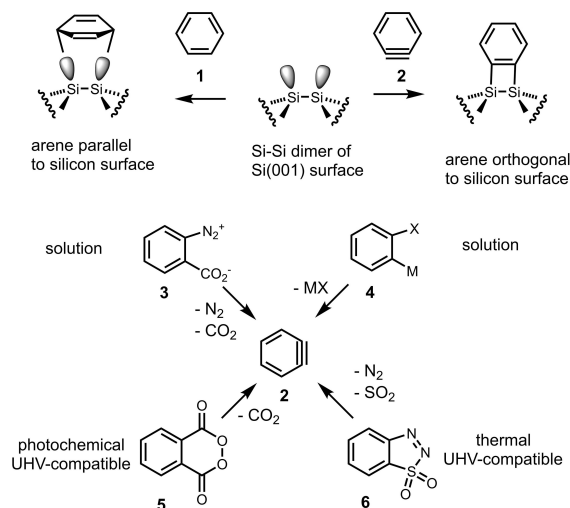
Towards the goal of covalently bound molecular wires on silicon, the adsorption of benzyne on Si(001) was studied by means of scanning tunneling microscopy (STM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultraviolet photoelectron spectroscopy (UPS), and density functional calculations (DFT). The benzyne molecule is found to adsorb preferentially via the

strained triple bond on one dimer of the Si(001) surface which results in an intact  $\pi$  system covalently bound to the surface. With increasing coverage, the molecules primarily adsorb along the dimer rows; on stepped surfaces, these molecular wires are all oriented in the same direction.

## Introduction

Ortho-arynes are reactive species which have significance in organic chemistry as reactive intermediates with respect to mechanistic questions and as synthon in organic synthesis.<sup>[1–5]</sup> Benzyne, the simplest ortho-aryne, can be considered as strained alkyne positioned at a benzene, the prototype of an aromatic organic molecule.

The functionalization of semiconductor surfaces with such aromatic organic molecules is of interest in the context of molecular electronics,<sup>[6]</sup> in particular with respect to the technologically most important Si(001) surface. The Si(001) surface consists of rows of Si-dimer units (Figure 1), each Si-dimer can undergo [2+2]-type cycloaddition reactions with C–C double and triple bonds.<sup>[7]</sup> Benzene **1** binds to the silicon surface in a parallel mode,<sup>[8,9]</sup> losing its aromatic properties. Assumed that benzyne **2** could be added via [2+2] cycloaddition to the Si-dimers,<sup>[10–13]</sup> a row of covalently fixed benzene-analogue molecules, each orthogonal to the semiconductor surface, would be the result. If such a row of benzene-like molecules exhibits some type of  $\pi$ -stacking, it



**Figure 1.** Top: Benzene **1** binds on the Si dimer, which represents the basic unit of the Si(001) surface, parallel to the surface (only the “standard butterfly” configuration is shown<sup>[9]</sup>). Adsorption of benzyne **2** via a [2+2] reaction of the strained triple bond would lead to a covalently attached, aromatic benzene molecule on Si(001). Bottom: Different synthetic routes to benzyne. The precursor molecule benzo[thiadiazolid]dioxide **6** decomposes into benzyne **2**, N<sub>2</sub>, and SO<sub>2</sub> when the temperature is increased to values above 0 °C; the gas phase benzyne is then led into the UHV chamber for adsorption on the Si(001) surface.

represents a  $\pi$ -wire on the silicon surface which might be employed for charge transport in molecular electronics.

Here we address the synthetic challenge to add benzyne to the Si(001) surface. In such an approach, the generation of benzyne has to be compatible with ultra-high vacuum (UHV) conditions necessary for the preparation of atomically flat and clean Si substrates and the characterization of the surface chemistry by means of XPS and STM. Therefore, solution-based routes to benzyne **2** such as the decomposition of benzenediazonium-2-carboxylates **3**<sup>[14]</sup> or MX-eliminations from ortho-metallated halogenobenzenes **4**<sup>[15]</sup> as indicated in Figure 1 are not suitable. On the other hand, the photochemical decomposition of phthaloylperoxide **5**<sup>[16]</sup> or the thermal treatment of

[a] T. Glaser, M. Dürr  
Institut für Angewandte Physik and Zentrum für Materialforschung,  
Justus-Liebig-Universität Giessen, Heinrich-Buff-Ring 16, D-35392 Giessen,  
Germany

[b] M. Tripp, U. Koert  
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße  
4, D-35032 Marburg, Germany  
E-mail: koert@chemie.uni-marburg.de

[c] J.-N. Luy, R. Tonner-Zech  
Wilhelm-Ostwald-Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Uni-  
versität Leipzig, Linnéstraße 2, D-04103 Leipzig, Germany  
E-mail: ralf.tonner@uni-leipzig.de

Supporting information for this article is available on the WWW under  
https://doi.org/10.1002/cphc.202200404

© 2022 The Authors. ChemPhysChem 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.

1,2,3-Benzothiadiazol-1,1-dioxide **6**<sup>[17]</sup> should be compatible with experiments in UHV.

## Experimental and Theoretical Methods

STM and XPS experiments, as well as sample preparation were performed in a UHV chamber with a base pressure  $< 1 \times 10^{-10}$  mbar. Si(001) samples were prepared by degassing at 700 K and repeated direct current heating cycles up to 1450 K. With cooling rates of about 1 K/s, a well ordered  $2 \times 1$  reconstruction was obtained.<sup>[18,19]</sup>

Benzothiadiazolidioxide was used as precursor of benzyne. It was synthesized according to Wittig and Hoffmann<sup>[17]</sup> (experimental and spectroscopic details are given in the Supporting Information) and stored at  $-25^\circ\text{C}$ . For the adsorption from gas phase, the temperature of the glass vessel, in which 25 mg of the precursor were stored, was increased to  $0^\circ\text{C}$ . The formed benzyne and byproducts were introduced into the UHV chamber via a short stainless steel tube and a precision leak valve.

STM experiments were performed with a variable temperature STM (Omicron VT-STM). XPS measurements were performed using an Al  $K_{\alpha}$  X-ray source with a monochromator (Omicron XM1000) and a hemispherical energy analyser (Omicron EA125). All XPS spectra were referenced to the Si  $2p_{3/2}$  peak at 99.4 eV.<sup>[20]</sup> For fitting the XPS data, Voigt-profiles were used; they are composed of 90% Gaußfunction and 10% Lorentzfunction. Full width at half maximum (FWHM) was set to approximately 0.9 eV in case of the single components of the C 1s signal, a typical value for single lines measured in this setup.<sup>[21–23]</sup> UPS spectra were taken with a He I gas discharge source.

DFT-based calculations were performed with the Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP 5.4.4)<sup>[24–26]</sup> using the PBE exchange correlation functional<sup>[27]</sup> and setting the plane wave energy cutoff to 400 eV. A total energy difference of  $10^{-6}$  eV and “accurate” precision is used for SCF convergence. For structural optimization, the force convergence criterion was set to  $10^{-2}$  eV/Å. Standard PAW-pseudopotentials<sup>[28]</sup> PBE.54 with a large core configuration are used to speed up the calculations. A  $\Gamma$ -centered  $2 \times 2 \times 1$   $k$ -mesh was chosen together with a setup of Si(001) slabs (six layers, two bottom layers frozen and terminated with hydrogen atoms) as determined in previous work.<sup>[29]</sup> All structures were optimized at the PBE level while dispersion effects were considered via the DFT–D3 scheme including an improved damping function.<sup>[30]</sup> Adsorption energies ( $E_{\text{ads}}$ ) are computed as difference (Equation 1):

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate@surface}} - E_{\text{free molecule}} - E_{\text{surface}} \quad (1)$$

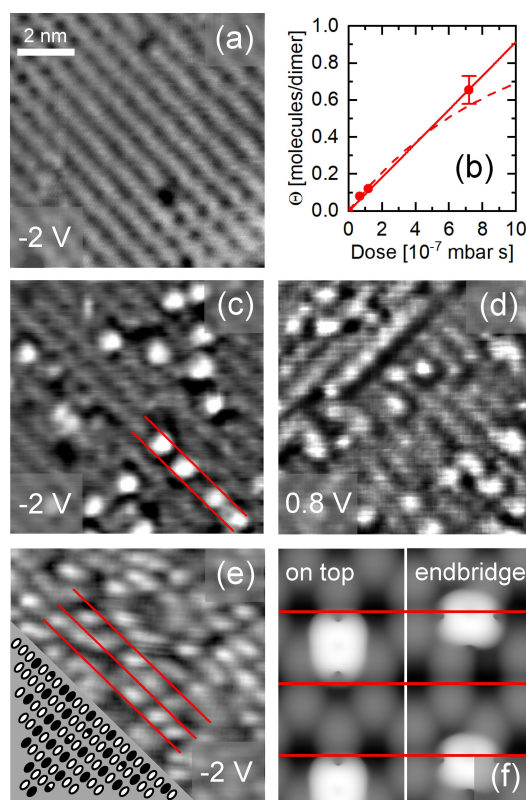
This energy is split up in contributions from the exchange-correlation functional ( $\Delta E_{\text{elec}}$ ) and the dispersion contribution from DFT–D3 ( $\Delta E_{\text{disp}}$ ).

The band structure of the benzyne molecules in on-top adsorption mode has been calculated at full surface coverage with PBE. As we are interested in the bands resulting from the organic layer, the Si-slab has been removed from the optimized surface-adsorbate structure and dangling C-bonds were saturated with hydrogen atoms. A constrained reoptimization of H positions has been carried out.

The density of states (DOS) of a structure with coverage  $\theta = 0.5$  has been calculated with the range-separated hybrid functional HSE06<sup>[31]</sup> based on the PBE–D3 optimized structure. In order to compare to experimental UPS data, a uniform Gaussian broadening of 0.5 eV and a shift of the Fermi-level by 1.73 eV has been applied to the raw peaks.

## Results and Discussion

As a first step, the adsorption of benzyne on a clean Si(001) surface at low and medium coverage was studied by means of STM. In Figure 2(a), (c) and (d), STM images of the clean Si(001) surface as well as after adsorption of benzyne at low coverage (0.08 molecules per dimer) are shown. Both at negative bias ( $U = -2$  V, Figure 2(c)) as well as at positive sample bias ( $U = +0.8$  V, Figure 2(d)), bright features are observed in the STM images. They are directly associated with the adsorbed molecules; more than 90% (out of more than 400 features counted) are symmetric with respect to the dimer rows, indicating that the single benzyne molecules adsorb preferentially on top of one dimer (“on top” or “one dimer” adsorption configuration). In previous experiments with cyclooctynes, the strained triple bond was shown to exhibit a high reactivity which leads to selective



**Figure 2.** (a), (c) to (e): STM images (sample bias  $U = -2$  V in (a), (c) and (e),  $U = +0.8$  V in (d)) of (a) a clean Si(001) surface and (c) to (e) benzyne adsorbed on Si(001). Adsorption and measurement temperature was 300 K. Bright features are assigned to adsorbed benzyne molecules. In (c) and (e), red lines are drawn between selected dimer rows. In the bottom left corner of (e), the adsorption pattern is shown schematically. Oval features shown in black represent unreacted silicon dimers; white ovals represent benzyne molecules adsorbed on top of one dimer. Half-filled ovals represent defects or benzyne molecules in endbridge configuration. (b) Adsorbed molecules per dimer vs. dosage of benzyne molecules. Connected line: linear fit. Dashed line: Langmuir-type adsorption behavior. If not separately indicated, error bars are within symbol size. (f) Calculated STM images at  $U = -2$  V for on-top (left) and endbridge configuration (right) based on surfaces of constant charge density of approx.  $0.27 e^-/\text{\AA}^3$ . Red lines separate dimer rows.

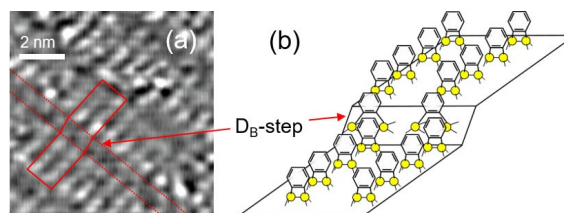
adsorption on top of one dimer even in the case a second functional group is present in the molecule.<sup>[11–13]</sup> If this is also applicable to benzyne, i.e., the molecules adsorb via the strained triple bond of the molecule, it results in a symmetric adsorption configuration of the molecules with an intact  $\pi$ -system, in accordance with the symmetric bright features observed in the STM images. Comparison with calculated STM-images (Figure 2(f), details on calculations see below) also indicate that the on-top configuration can be clearly distinguished from molecules which adsorb over two dimers ("endbridge" configuration). Quantitative evaluation of line scans through the symmetric features along the dimer rows (Figure S1 in the Supporting Information) indicate that they are less than two dimers in width, in good agreement with the calculated images of the on-top configuration (Figure 2(f)).

We can exclude a major contribution of  $\text{SO}_2$  and  $\text{N}_2$ , the byproducts of the reaction leading to benzyne, to the observed adsorption features as we do not detect an N 1s or an S 2s signal in the XPS spectra, neither at low nor at higher coverage. There are some additional dark features in the STM images and a few of the bright features deviate in size or shape; they might be defects of the Si(001) surface, additional adsorbates (see below), or, in the latter case, adsorbed benzyne molecules in the endbridge configuration.

In Figure 2(e), an STM image of Si(001) with a higher coverage of benzyne molecules (0.66 molecules per dimer) is shown. Also at increased coverage, the main adsorption motive known from low coverage, i.e., bright features following the dimer row structure, is predominantly observed. The resulting adsorption pattern is shown schematically in the bottom left corner of Figure 2(e). Some of the bright features appear between the dimers rows, they might be attributed to a low contribution of endbridge configurations or defects. In Figure 2(b), the ratio of molecules per dimer as a function of applied dose of benzyne molecules is shown for three coverages. Within the error bars, the data are compatible with a Langmuir-type of adsorption. However, they can be also described with a linear relationship. Such a deviation from strict Langmuir-type adsorption behavior would point towards an extrinsic precursor state on top of already saturated adsorption sites<sup>[32,33]</sup> or at least some steering of incoming molecules from an occupied to an unoccupied adsorption site as observed previously for cyclooctyne.<sup>[10,34]</sup>

In order to investigate the adsorption at full surface coverage, benzyne was adsorbed on a Si(001) surface miscut by  $5.5^\circ$  towards the [110] orientation. These miscut surfaces form double atomic height  $D_B$ -steps and the dimer rows are all aligned in one direction.<sup>[35,36]</sup> In Figure 3(a), an STM image of such a surface which is completely covered with benzyne molecules is shown. Besides some defects (black features in Figure 3(a)), only bright features are observed, indicating that almost all dangling bonds on the surface were reacted with benzyne molecules. Within each terrace, clear lines which are associated with the dimer rows, are observed thus indicating ordered arrangements of the adsorbed benzyne molecules. The situation is schematically shown in Figure 3(b).

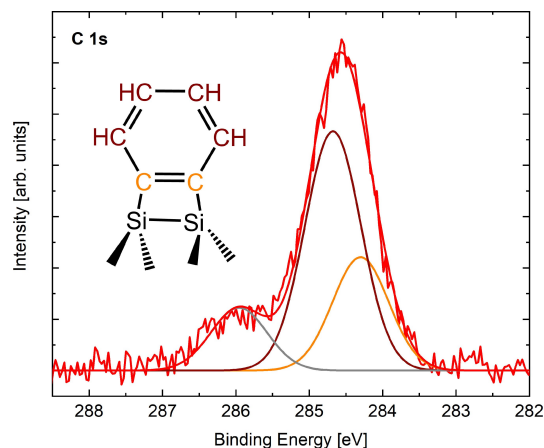
Further information on the chemical bonding of benzyne on Si(001) was obtained by means of XPS. The C 1s spectrum in



**Figure 3.** (a) STM image of a Si(001) surface miscut by  $5.5^\circ$  towards the [110] orientation ( $U = -2$  V,  $I = 0.5$  nA). The sample is completely covered with benzyne molecules. A schematic view of the area indicated by the red frame is shown in (b) with the adsorption of benzyne on Si(001) along the dimer rows of the stepped, single-domain surface.

Figure 4 was taken after a benzyne dosage of  $5 \times 10^{-7}$  mbar-s at room temperature which results in about 0.5 adsorbed molecules per dimer. The main peak in Figure 4 is too broad for one single component and can be divided into two contributions. If we keep the width of these two components constant at 0.9 eV, the main peak can be represented by a smaller component at a binding energy of 284.3 eV (orange) and a larger contribution at 284.7 eV (dark red).

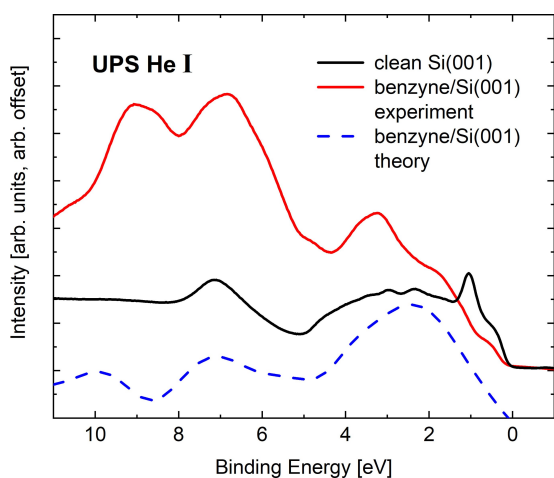
The peak at 284.3 eV is assigned to the two carbon atoms of the benzyne molecule binding to the Si(001) surface,<sup>[11,20,37]</sup> the second peak at a binding energy of 284.7 eV is assigned to the further 4 carbon atoms in the benzyne molecule. The obtained value for the binding energy is typical for carbon atoms in molecules containing C=C double bonds or aromatic systems.<sup>[22,37,38]</sup> The intensity ratio of these two peaks is 1:2 as expected for the ratio of carbon atoms in the adsorbed benzyne molecule which is shown in the inset of Figure 4. The peak at highest binding energy in the C 1s spectrum at 286.0 eV (grey



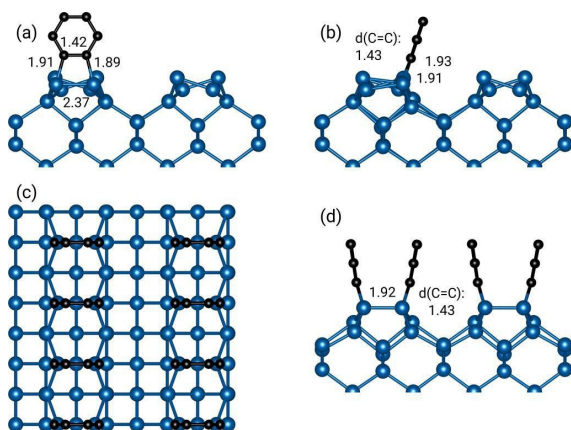
**Figure 4.** C 1s spectrum after the adsorption of benzyne on the Si(001) surface at room temperature. The expected reaction product is shown as inset. The main peak can be decomposed into two contributions: The peak shown in orange is assigned to carbon atoms binding to the silicon surface. The peak shown in dark red is assigned to the remaining 4 atoms of the benzyne molecule. The peak at highest binding energy is assigned to a small amount of contaminations on the surface with carbon bound to oxygen.

component) is assigned to some contamination on the surface, e.g., some oxygen containing species as we observe a small signal in the O1s region. They might be associated with the black and/or additional bright signatures in the STM images and are a possible origin for the deviation from a perfect ordering at increased coverage.

In Figure 5, the UPS spectrum taken from a clean silicon surface (black) is compared to a spectrum taken after adsorption of benzyne. In the spectrum from the clean surface, the dangling bond surface states show up as a dominant peak



**Figure 5.** UPS spectra of the clean (black) and benzyne-covered (red) Si(001) sample. For the clean surface, the characteristic peak of the dangling bonds is observed at low binding energy. For the benzyne-covered Si(001) surface, adsorption and measurement were performed at room temperature, coverage was approximately 0.65 molecules per dimer. The intensity of the dangling bond peak is strongly reduced; in the range of higher binding energy, molecular peaks are observed. Qualitatively, the peak positions are in good agreement with the calculated UPS spectrum ( $\theta_{\text{theory}} = 0.5$ , the corresponding charge distributions are shown in Figure S2 in the Supporting Information).



**Figure 6.** Computed (PBE–D3) adsorption structures for benzyne on Si(001)c-(4x2). (a) on-top and (b) bridge adsorption modes for lowest coverage ( $\theta = 0.125$ ) considered. Molecular arrangement for full coverage ( $\theta = 1$ ) for (c) on-top in top view and (d) bridge in side view. Bond lengths are given in Å.

at low binding energy. After the adsorption of benzyne, this peak is strongly reduced in intensity, indicating that adsorption takes place via the dangling bonds. Additional peaks at higher binding energy are observed after adsorption, they are attributed to molecular states of the adsorbed benzyne molecules (compare Figure S2 in the Supporting Information).

To shed further light on the adsorption configuration and electronic states of the adsorbed benzyne molecules on Si(001), we have performed DFT calculations. The investigation of adsorption structures resulted in stable configurations for adsorption in on-top and bridge modes shown in Figure 6. We investigated coverages (calculated as molecules/dimer, see Figure 2) from  $\theta = 0.125$  (Figures 6(a) and (b)) to  $\theta = 1$  (Figures 6(c) and (d)). Adsorption energies ( $E_{\text{ads}}$ ) for a series of surface coverages and molecular arrangements are shown in Table 1. Further adsorption configurations in analogy to the adsorption of benzene<sup>[8,9]</sup> have been investigated but all these structures were found to be significantly less stable (compare Figure S3 in the Supporting Information).

We find that for adsorption of the first molecule, the on-top mode is preferred by  $19 \text{ kJ mol}^{-1}$  over the bridge mode which is mainly due to a stronger covalent bonding energy contribution ( $\Delta\Delta E_{\text{elec}} = 26 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) while the bridge mode shows a slightly larger stabilization by dispersion interaction ( $\Delta\Delta E_{\text{disp}} = 7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) resulting from the slight bending over the dimer rows (Figure 6(b)). The increase in coverage results in a small preference for the bridge mode already for  $\theta = 0.25$  which is a combination of stronger covalent bonding and increased dispersion interaction. The differences in energy are however small ( $14 \text{ kJ mol}^{-1}$  comparing the structures with the largest  $E_{\text{ads}}$  value for the same surface coverage). More interesting is that the adsorption energy hardly changes upon increasing coverage. The inverse trend of covalent and dispersion bonding contributions for increasing coverage leads to rather constant energies from  $\theta = 0.25$  to  $\theta = 1$  for both adsorption modes. This is very unusual since commonly, adsorption energies for such large organic molecules decreases significantly upon increasing coverage due to intermolecular repulsion.<sup>[29]</sup> The reason here is clearly the adsorption of benzyne in an upright configuration perpendicular to the surface which leads to favorable arrangements in both adsorption modes even at full coverage (Figures 6(c) and (d)). The molecule shows a very large adsorption energy which even by far exceeds the bonding of other strongly bound alkynes on Si(001) like acetylene ( $E_{\text{ads}} = -268 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) and cyclooctyne ( $E_{\text{ads}} = -308 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[34]</sup> The main reason is the very good match of the adsorbate to the surface which requires minimal distortion for bonding (called preparation energy  $\Delta E_{\text{prep}}$  in previous work). As shown previously, acetylene has to distort strongly mainly by rearranging from a linear to a bent form resulting in  $\Delta E_{\text{prep}} = 364 \text{ kJ mol}^{-1}$  for the adsorbate. Even cyclooctyne, which already has a non-linear arrangement of atoms around the triple bond, shows a smaller but still significant  $\Delta E_{\text{prep}} = 313 \text{ kJ mol}^{-1}$ .<sup>[34]</sup> Benzyne nevertheless has a strongly bent triple bond already in the molecular structure and thus shows a significantly smaller value of  $\Delta E_{\text{prep}} = 97 \text{ kJ mol}^{-1}$ . It is thus not surprising that we find barrierless adsorption pathways from the gas phase into both on-top and bridge adsorption modes. This is an indication for a direct adsorption without a stable precursor

**Table 1.** Adsorption energy ( $E_{\text{ads}}$ ) with contributions from electronic ( $E_{\text{elec}}$ ) and dispersion ( $E_{\text{disp}}$ ) effects in  $\text{kJ mol}^{-1}$  for different coverages  $\theta$ .

| Adsorption structure | arrangement | $E_{\text{ads}}$ | $E_{\text{disp}}$ | $E_{\text{elec}}$ |
|----------------------|-------------|------------------|-------------------|-------------------|
| <b>on-top</b>        |             | -464             | -29               | -435              |
|                      |             | -463             | -42               | -421              |
|                      |             | -470             | -47               | -423              |
|                      |             | -474             | -59               | -415              |
|                      |             | -474             | -65               | -409              |
| <b>bridge</b>        |             | -445             | -36               | -409              |
|                      |             | -484             | -50               | -434              |
|                      |             | -488             | -56               | -431              |
|                      |             | -484             | -64               | -419              |
|                      |             | -488             | -69               | -419              |

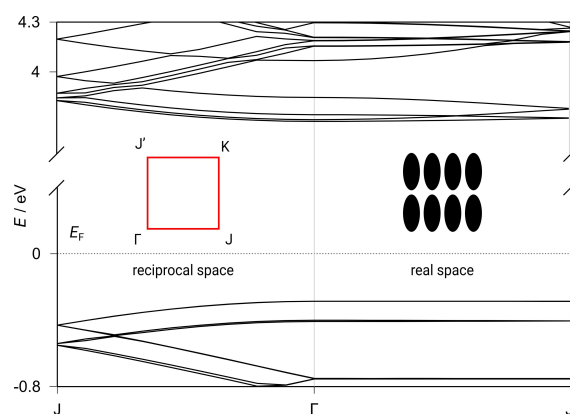
intermediate on the clean surface. Notably, the intrinsic bond strength (calculated as the interaction of deformed adsorbate and surface, thus after considering the preparation energy) is somewhat smaller ( $60\text{--}70 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) compared to acetylene and cyclooctyne. We can thus conclude that the highly strained arrangement of benzyne makes it an ideal match to the Si(001) surface dimer resulting in a very strongly bound structure. The preference of the on-top mode for initial adsorption indicates that this will be the dominant structure also towards full coverage: After a few adsorbates adsorb in on-top mode, less and less surface dimers will be available for bridge adsorption. Furthermore, dispersion-mediated steering of incoming adsorbates could be a valid

mechanism towards preferential adsorption in on-top structures at full coverage.<sup>[39]</sup>

As outlined in the introduction, the creation of  $\pi$  wires is a motivation for the current study. We thus investigated the band structure of the on-top structure with full coverage (Figure 7) which corresponds to the situation shown in Figure 3. We can clearly distinguish between band dispersion along the dimer row (in reciprocal space:  $\Gamma \rightarrow J$ ) and across the dimer rows (in reciprocal space:  $\Gamma \rightarrow J'$ ). While there are flat bands found across the dimer rows, the bands show significant dispersion along the rows indicating stronger electronic interaction between neighboring adsorbates. This effect is more pronounced for the occupied bands but can also be found for the unoccupied bands. This gives a hint that a full layer of benzyne adsorbed on Si(001) can indeed be used as a set of molecular  $\pi$ -wires which could show anisotropic charge transport properties. From this initial findings, hole transport (i.e., removing an electron from the dispersed occupied bands) in the direction along the dimer rows seems the most promising effect to search for in the future.

## Conclusion

In conclusion, benzyne which has been prepared via thermal decomposition of benzothiadiazoldioxide can be used for the functionalization of highly reactive silicon surfaces under UHV conditions. Both experiment and theory suggest upright adsorption of the resulting benzene-like molecule, preferentially on top of one dimer. At increased coverage, the surface-adsorbed molecules arrange in lines along the dimer rows. The calculated band structure indicates much stronger delocalization of the charge carriers along the dimer rows when compared to the direction perpendicular to the rows. The



**Figure 7.** Calculated band structure (PBE) for the on-top adsorption mode at coverage  $\theta = 1$ . Only the organic layer has been considered, see method section for details. The surface unit mesh (shown in red) emphasizes that the reciprocal space path  $\Gamma \rightarrow J$  corresponds to real space direction along the dimer row while  $\Gamma \rightarrow J'$  corresponds to the direction across rows. The Fermi energy ( $E_F$ ) corresponds to an artificial reference level resulting from the computation.

benzyne molecules adsorbed on one dimer row can thus be seen as a molecular  $\pi$ -wire on top of the silicon surface.

## Supporting Information

The Supporting Information includes: description of the synthesis of benzothiadiazoldioxide **6** including general methods and materials; NMR-spectra of all compounds; line scans across the features associated with adsorbed benzyne in STM images; calculated charge distributions of adsorbed benzyne molecules; additional calculated adsorption structures; information on computational raw data.

## Acknowledgement

We acknowledge financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft through SFB 1083. Computational resources from ZIH Dresden, GOETHE-CSC Frankfurt and HLR Stuttgart are kindly acknowledged. Helpful comments of R. W. Hoffmann concerning the synthesis of compound **6** are gratefully acknowledged. Open Access funding enabled and organized by Projekt DEAL.

## Conflict of Interest

The authors declare no conflict of interest.

## Data Availability Statement

Raw data underlying the results of the computational section are freely available via the NOMAD database: <https://dx.doi.org/10.17172/NOMAD/2022.05.12-1>. Further data that support the findings of this study are available from the corresponding authors upon reasonable request.

**Keywords:** adsorption · benzyne · molecular wires · organic molecules · silicon surface

- [1] H. H. Wenk, M. Winkler, W. Sander, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42* (5), 502–528.
- [2] R. W. Hoffmann, in *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*, Verlag Chemie and Academic Press, Weinheim, New York, London, **1967**.
- [3] C. M. Gampe, E. M. Carreira, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (16), 3766–3778.

- [4] T. R. Hoye, B. Baire, D. Niu, P. H. Willoughby, B. P. Woods, *Nature* **2012**, *490* (7419), 208–212.
- [5] P. M. Tadross, B. M. Stoltz, *Chem. Rev.* **2012**, *112* (6), 3550–3577.
- [6] T. R. Leftwich, A. V. Teplyakov, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 4297–4303.
- [7] F. Tao, S. Barnasek (Hrsg.), *Functionalization of Semiconductor Surfaces*, 1. Aufl., John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [8] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, *Surf. Sci.* **1998**, *409* (2), 213–228.
- [9] M. Carbone, *Surf. Rev. Lett.* **2018**, *25*, 1830001-1–1830001-14.
- [10] G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, U. Höfer, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *556*, 70–76.
- [11] M. Reutzler, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (46), 26284–26289.
- [12] C. Länger, J. Heep, P. Nikodemiak, T. Bohamud, P. Kirsten, U. Hofer, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 034001.
- [13] T. Glaser, J. Meinecke, C. Langer, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, M. Dürr, *ChemPhysChem* **2020**, *22*, 404–409.
- [14] M. Stiles, R. G. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82* (14), 3802–3802.
- [15] G. Wittig, L. Pohmer, *Chem. Ber.* **1956**, *89* (5), 1334–1351.
- [16] G. Wittig, H. F. Ebel, *Liebigs Ann.* **1961**, *650* (1), 20–34.
- [17] G. Wittig, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1962**, *95* (11), 2718–2728.
- [18] C. H. Schwalb, M. Lawrenz, M. Dürr, U. Höfer, *Phys. Rev. B* **2007**, *75*, 085439.
- [19] G. Mette, C. Schwalb, M. Dürr, U. Hofer, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *483* (4), 209–213.
- [20] M. Reutzler, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, U. Hofer, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (11), 6018–6023.
- [21] C. Länger, T. Bohamud, J. Heep, T. Glaser, M. Reutzler, U. Höfer, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14756–14760.
- [22] J. Heep, J.-N. Luy, C. Langer, J. Meinecke, U. Koert, R. Tonner, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 9940–9946.
- [23] T. Glaser, C. Langer, J. Heep, J. Meinecke, M. G. Silly, U. Koert, M. Dürr, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 22619–22624.
- [24] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [25] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [26] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [27] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [28] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [29] L. Pecher, R. Tonner, *ChemPhysChem* **2017**, *18*, 34–38.
- [30] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *Comput. Mater. Sci.* **2011**, *32* (7), 1456–1465.
- [31] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125* (22), 224106.
- [32] S. J. Lombardo, A. T. Bell, *Surf. Sci. Rep.* **1991**, *13*, 1–72.
- [33] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, U. Höfer, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144703.
- [34] L. Pecher, C. Schober, R. Tonner, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 5459–5466.
- [35] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 1691.
- [36] M. Dürr, Z. Hu, A. Biedermann, U. Höfer, T. F. Heinz, *Phys. Rev. B* **2001**, *63*, 121315.
- [37] K. M. O'Donnell, C. Byron, G. Moore, L. Thomsen, O. Warschkow, A. Teplyakov, S. R. Schofield, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (36), 22239–22249.
- [38] H. Liu, R. J. Hamers, *Surf. Sci.* **1998**, *416*, 354–62.
- [39] L. Pecher, S. Schmidt, R. Tonner, *Beilstein J. Org. Chem.* **2018**, *14*, 2715–2721.

Manuscript received: June 14, 2022  
Revised manuscript received: August 3, 2022  
Version of record online: September 27, 2022

# ChemPhysChem

Supporting Information

## **Towards $\pi$ -wires on a semiconductor surface: Benzyne on Si(001)**

T. Glaser, M. Tripp, J.-N. Luy, R. Tonner-Zech,\* U. Koert,\* and M. Dürr\*

## Table of Contents

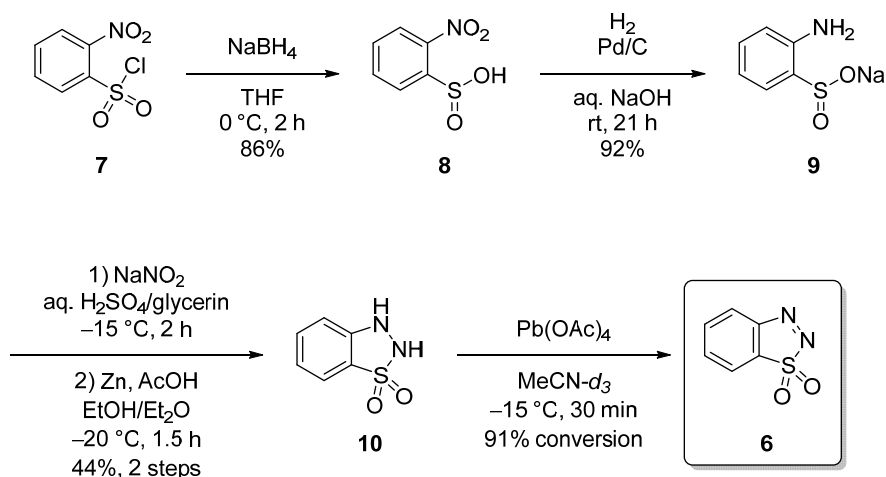
|   |     |
|---|-----|
| 1. General methods and materials                                | S2  |
| 2. Synthesis of Benzothiadiazoldioxide <b>6</b>                 | S3  |
| 3. NMR-spectra of all compounds                                 | S8  |
| 4. STM line profiles (Fig. S1)                                  | S12 |
| 5. Calculated charge distributions of benzyne/Si(001) (Fig. S2) | S13 |
| 6. Additional calculated adsorption structures (Fig. S3)        | S14 |
| 7. Information on computational raw data                        | S15 |
| 8. References   | S15 |

## 1 General methods and materials

All non-aqueous reactions were carried out using flame-dried glassware under argon atmosphere. All solvents were distilled by rotary evaporation. THF for non-aqueous reactions was dried with KOH and subsequently distilled from sodium/benzophenone and from Solvona® respectively. The CDCl<sub>3</sub> used for NMR-measurements was removed from DCI by passage through basic aluminum oxide and degassed three times by freeze-pump-thaw cycles. All commercially available reagents and reactants were used without further purification unless otherwise noted. Reactions were monitored by thin layer chromatography (TLC) using Merck Silica Gel60 F254 and visualized by fluorescence quenching under UV-light. In addition, TLC plates were stained using a cerium sulfate/phosphomolybdic acid stain or a potassium permanganate stain. Chromatographic purification of products was performed on Macherey-Nagel Silica Gel 60 M (0.04-0.063 mm) or Macherey-Nagel Aluminum Oxide 90 (neutral, pH 7 ± 0.5, 0.05-0.2 mm) using a forced flow of eluents. Concentration under reduced pressure was performed by rotary evaporation at 40 °C and appropriate pressure and by exposing to high vacuum at r.t. if necessary. NMR-spectra were recorded on a Bruker AVIII HD250, AVII 300, AVIII HD300, AVIII 500 or AVIII HD500 spectrometer at r.t. unless otherwise mentioned. Chemical shifts are reported in ppm with the solvent resonance as internal standard. Data are reported as follows: s = singlet, d = doublet, t = triplet, q = quartet, quin = quintet, m = multiplet and combination thereof. Melting points were determined on a MP70 (METTLER TOLEDO) using one end closed capillary tubes. IR-spectra were prepared from pure compounds using FT-IR-spectrometer alpha from BRUKER. The absorption bands are given in wavenumbers  $\tilde{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>) and the intensities are set to s (strong), m (medium) and w (weak). Mass spectra were recorded by the mass service department of the Philipps-Universität Marburg. HR-ESI & HR-APCI mass spectra were acquired with a LTQ-FT mass spectrometer (THERMO FISCHER SCIENTIFIC). The resolution was set to 100.000. HRS-EI mass spectra were acquired with an MAT95 mass spectrometer (FINNIGAN). An internal standard (PFK) was used for mass calibration.

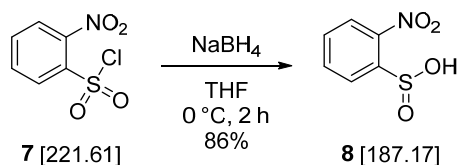
## 2 Synthesis of Benzothiadiazoldioxide 6

Benzothiadiazoldioxide **6**, the benzyne precursor, was synthesized following the collected information from Hoffmann and Wittig according to scheme S1.<sup>[1]</sup>



Scheme S1 Synthesis of the benzyne precursor **6**.

### 2-Nitrobenzenesulfinic acid (**8**)<sup>[2]</sup>



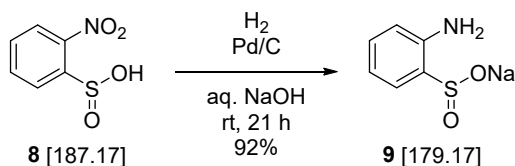
| compound                | M [g/mol] | eq.  | n [mmol] | m [g] |
|-------------------------|-----------|------|----------|-------|
| nosyl chloride <b>7</b> | [221.61]  | 1.00 | 9.02     | 2.00  |
| $\text{NaBH}_4$         | [37.83]   | 5.00 | 45.1     | 1.71  |

$\text{NaBH}_4$  (1.71 g, 45.1 mmol, 5.00 eq.) was added in portions over 3 min to a solution of nosyl chloride **7** (2.00 g, 9.02 mmol, 1.00 eq.) in THF (108 mL) at  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . The reaction was stirred at  $0\text{ }^\circ\text{C}$  for 2 h before it was carefully quenched by adding  $\text{H}_2\text{O}$  (40 mL). 2 M aq. HCl was added until pH = 1 and the mixture was extracted with  $\text{CHCl}_3$  (3 x 80 mL). The combined organic layers were washed with brine (80 mL) and dried

with  $\text{MgSO}_4$ . The solvent was removed under reduced pressure to obtain sulfinic acid **8** (1.45 g, 7.75 mmol, 86%) as yellow solid. The analytical data was in agreement with the literature.<sup>[2]</sup>

**$^1\text{H-NMR}$ :** 300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ;  $\delta$  = 8.22 (dd,  $J$  = 8.1, 0.9 Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 8.12 (dd,  $J$  = 7.8, 1.4 Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 8.01 (td,  $J$  = 7.5, 1.0 Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 7.86-7.80 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ) ppm.

### Sodium 2-aminobenzenesulfinate (**9**)



| compound                            | M [g/mol] | eq.  | n [mmol] | m [mg] | V [mL] |
|-------------------------------------|-----------|------|----------|--------|--------|
| sulfinic acid <b>8</b>              | [187.17]  | 1.00 | 2.67     | 500    | -      |
| NaOH (1 M in $\text{H}_2\text{O}$ ) | [40.00]   | 1.00 | 2.67     | -      | 2.7    |
| Pd (10w% on carbon)                 | [106.42]  | 0.10 | 0.27     | 284    | -      |

NaOH (1 M in  $\text{H}_2\text{O}$ , 2.7 mL, 2.67 mmol, 1.00 eq.) was added to a suspension of sulfinic acid **8** (500 mg, 2.67 mmol, 1.00 eq.) in  $\text{H}_2\text{O}$  (4.0 mL). Pd (10w% on carbon, 284 mg, 0.27 mmol, 0.10 eq.) was added and the flask was purged with  $\text{H}_2$  (2 x). The flask was equipped with an  $\text{H}_2$ -balloon and the suspension was stirred vigorously at rt for 21 h. The mixture was filtered, rinsed with  $\text{H}_2\text{O}$  (20 mL) and the solvent was removed under reduced pressure to obtain sulfinate **9** (441 mg, 2.46 mmol, 92%) as off-white solid.

**$^1\text{H-NMR}$ :** 300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ;  $\delta$  = 7.13 (dd,  $J$  = 7.6, 1.5 Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 6.92-6.87 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ), 6.50-6.45 (m, 2H, 2 x  $H_{ar.}$ ), 5.56 (d,  $J$  = 5.5 Hz, 2H,  $\text{NH}_2$ ) ppm.

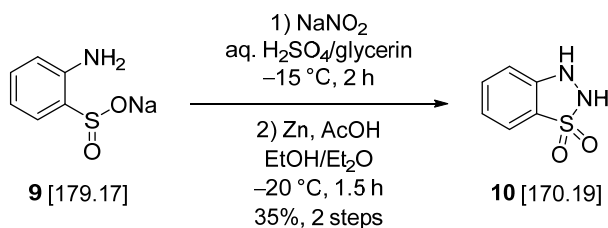
**<sup>13</sup>C-NMR:** 75 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>;  $\delta$  = 146.2 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>), 139.8 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>), 128.3 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>), 125.6 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>), 115.1 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>), 115.0 (s, 1C, *C*<sub>ar.</sub>) ppm.

**HR-MS:** ESI(-); *m/z* calc. for C<sub>5</sub>H<sub>6</sub>NO<sub>2</sub>S [M-Na]<sup>-</sup>: 156.0125, found: 156.0131.

**FT-IR:** neat;  $\tilde{\nu}$  = 3409 (w), 3282 (m), 3064 (w), 3029 (w), 3007 (w), 1612 (m), 1588 (w), 1477 (m), 1448 (w), 1320 (w), 1298 (w), 1253 (w), 1179 (w), 1147 (w), 1096 (w), 1061 (w), 1034 (m), 986 (s), 931 (w), 858 (w), 839 (w), 760 (w), 740 (s), 722 (w), 671 (w), 618 (w), 591 (m), 552 (w), 498 (m), 471 (w), 439 (s) cm<sup>-1</sup>.

**m.p.:** 259 °C (H<sub>2</sub>O).

### 2,3-Dihydrobenzo[*d*][1,2,3]thiadiazole 1,1-dioxide (10)



| compound           | M [g/mol] | eq.  | n [mmol] | m [mg] |
|--------------------|-----------|------|----------|--------|
| sulfinate <b>9</b> | [179.17]  | 1.00 | 2.23     | 400    |
| NaNO <sub>2</sub>  | [68.99]   | 1.00 | 2.23     | 154    |
| zinc-dust          | [65.38]   | 4.40 | 9.82     | 642    |

Sulfinate **9** (400 mg, 2.23 mmol, 1.00 eq.) and NaNO<sub>2</sub> (154 mg, 2.23 mmol, 1.00 eq.) were dissolved in H<sub>2</sub>O (2.6 mL) and added to a solution of 2 M aq. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (4.4 mL) in glycerin (6.2 mL) at -15 °C. The suspension was stirred at -15 °C for 2 h and then allowed to warm up to -7 °C. Et<sub>2</sub>O (10 mL) was added and the mixture was stirred vigorously for 15 s. The Et<sub>2</sub>O-layer was decanted into a separate flask, which was pre-cooled to -78 °C. The reaction mixture was extracted this way five times at -7 °C. The combined Et<sub>2</sub>O-layers were allowed to warm up to -20 °C before adding EtOH (50 mL),

AcOH (8.0 mL) and zinc-dust (642 mg, 9.82 mmol, 4.40 eq.). The suspension was stirred at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 1.5 h before it was filtered over a pad of celite and rinsed with EtOAc (30 mL). The solvent was removed under reduced pressure and the crude product was purified *via* column chromatography ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  29:1) to obtain benzothiadiazoline **10** (166 mg, 975  $\mu\text{mol}$ , 44% over two steps) as pale yellow crystals.

**TLC:**  $R_f = 0.39$  ( $\text{CHCl}_3/\text{MeOH}$  20:1).

**$^1\text{H-NMR}$ :** 300 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ;  $\delta = 8.90$  (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, NH), 8.71 (d,  $J = 3.4$  Hz, 1H, NH), 7.72 (d,  $J = 7.7$  Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 7.59-7.54 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ), 7.20-7.14 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ), 7.09 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ) ppm.

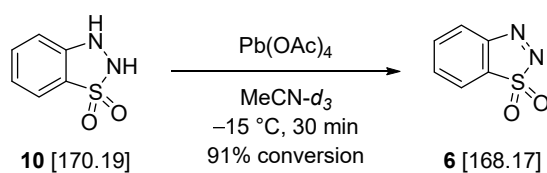
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** 75 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ;  $\delta = 149.3$  (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 133.7 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 124.2 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 122.8 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 120.9 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 115.8 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ) ppm.

**HR-MS:** APCI(-);  $m/z$  calc. for  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$   $[\text{M}]^{\ominus}$ : 170.0155, found: 170.0155.

**FT-IR:** film;  $\tilde{\nu} = 3281$  (w), 3244 (m), 2920 (w), 2851 (w), 1597 (w), 1465 (w), 1375 (w), 1301 (s), 1171 (s), 1154 (w), 1131 (w), 1061 (w), 889 (w), 857 (w), 748 (s), 694 (m), 626 (m), 570 (m), 537 (w), 521 (w), 488 (w), 466 (m)  $\text{cm}^{-1}$ .

**m.p.:**  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  (MeOH).

### Benzo[*d*][1,2,3]thiadiazole 1,1-dioxide (**6**)



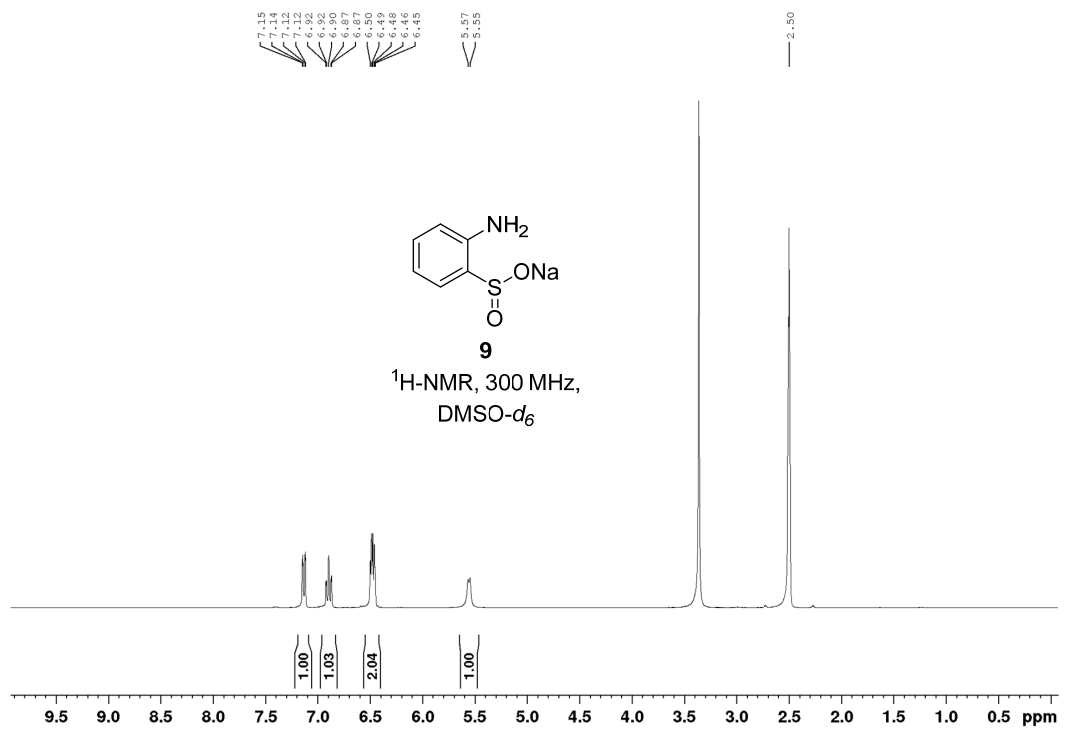
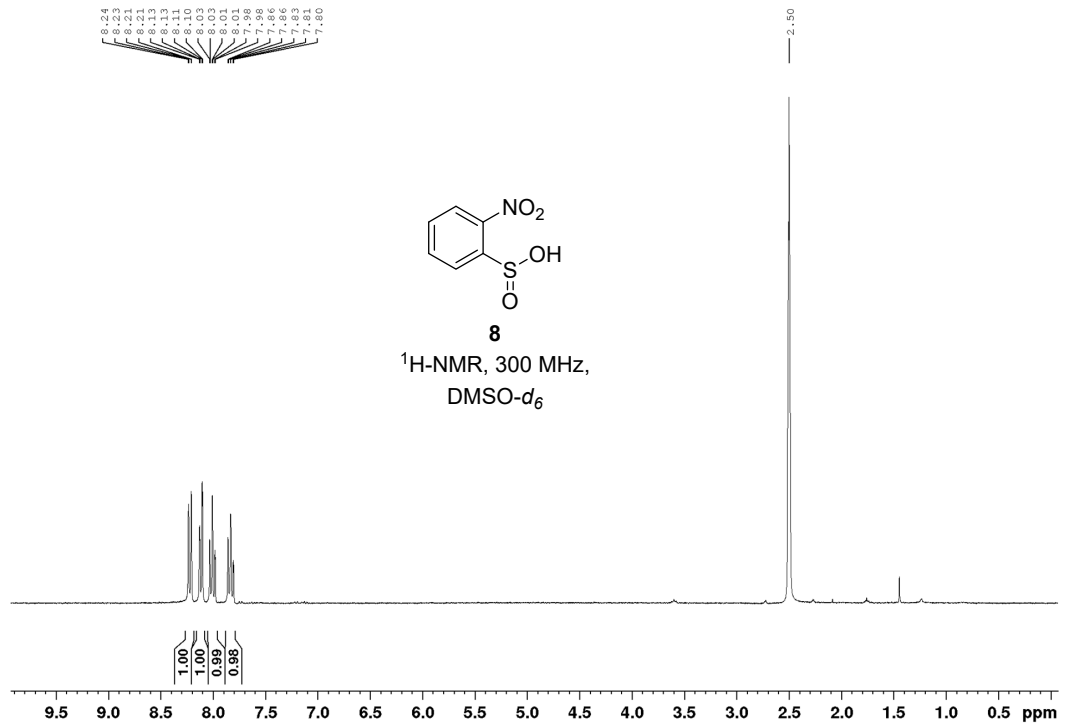
| compound                     | M [g/mol] | eq.  | n [ $\mu\text{mol}$ ] | m [mg] |
|------------------------------|-----------|------|-----------------------|--------|
| benzothiadiazoline <b>10</b> | [170.19]  | 1.00 | 100                   | 17     |
| $\text{Pb(OAc)}_4$           | [443.37]  | 1.00 | 100                   | 44     |

A pre-cooled solution of  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  (44 mg, 100  $\mu\text{mol}$ , 1.00 eq.) in  $\text{MeCN-}d_3$  (0.66 mL) was added dropwise to a solution of benzothiadiazoline **10** in  $\text{MeCN-}d_3$  (0.33 mL) at  $-15\text{ }^\circ\text{C}$ . The suspension was stirred at  $-15\text{ }^\circ\text{C}$  for 30 min, before it was cooled to  $-50\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 min to precipitate the salts. After warming up to  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , the suspension was filtered and the yellow filtrate was examined *via* NMR-spectroscopy at  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ , which showed 91% conversion to benzothiadiazole **6**.

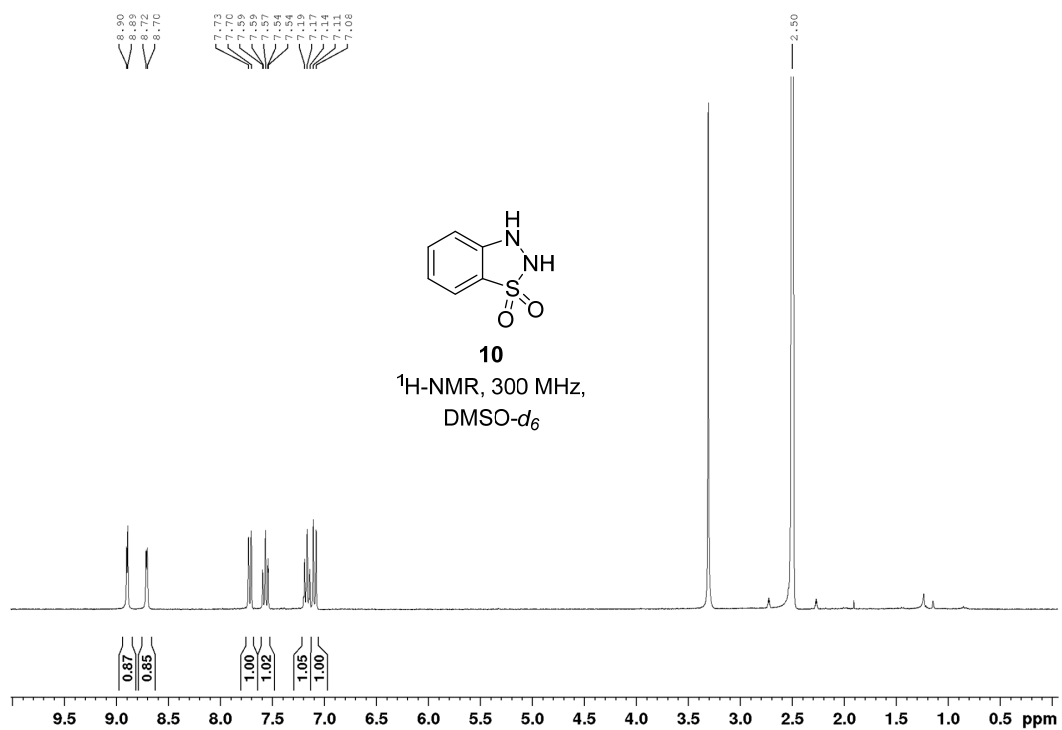
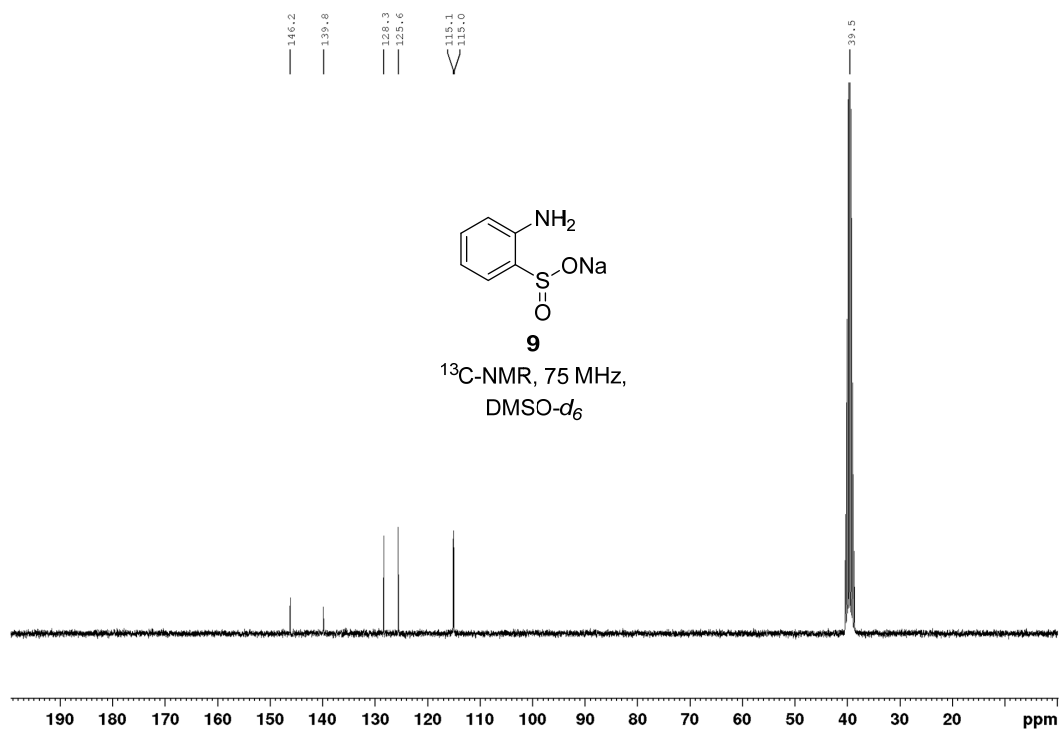
**$^1\text{H-NMR}$ :** 500 MHz, 253 K,  $\text{MeCN-}d_3$ ;  $\delta$  = 8.31-8.30 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ), 8.15-8.14 (m, 1H,  $H_{ar.}$ ), 8.00 (td,  $J$  = 7.6, 1.3 Hz, 1H,  $H_{ar.}$ ), 7.96 (td,  $J$  = 7.4, 1.0 Hz,  $H_{ar.}$ ) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** 126 MHz, 253 K,  $\text{MeCN-}d_3$ ;  $\delta$  = 146.7 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 137.8 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 136.5 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 127.9 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 124.6 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ), 121.1 (s, 1C,  $C_{ar.}$ ) ppm.

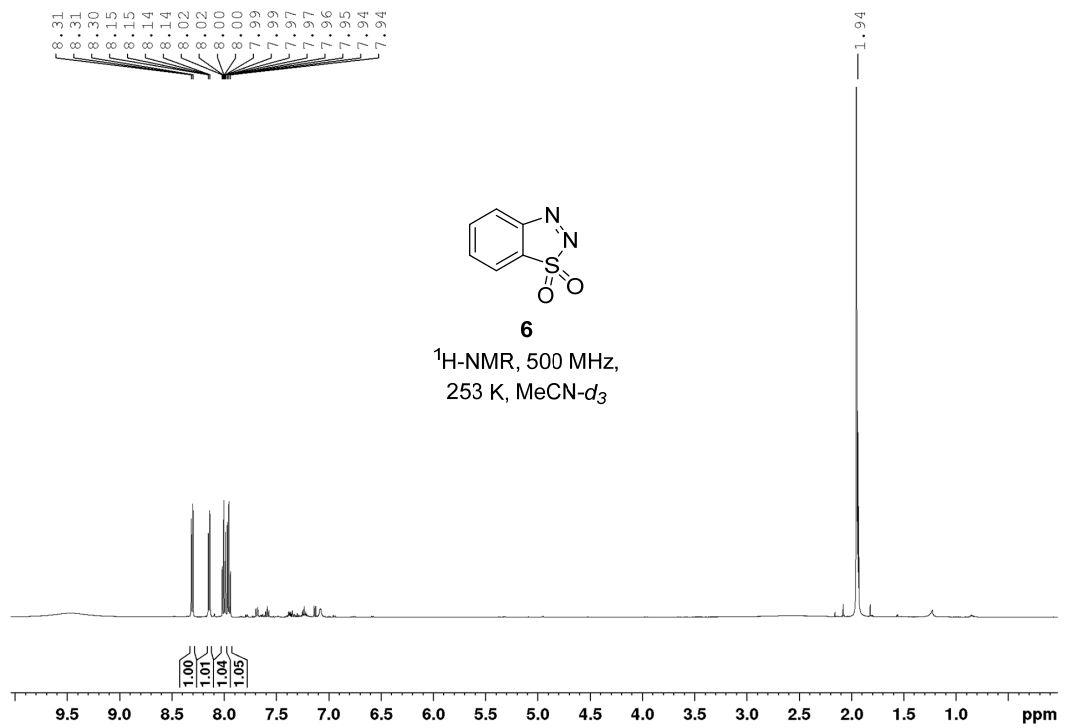
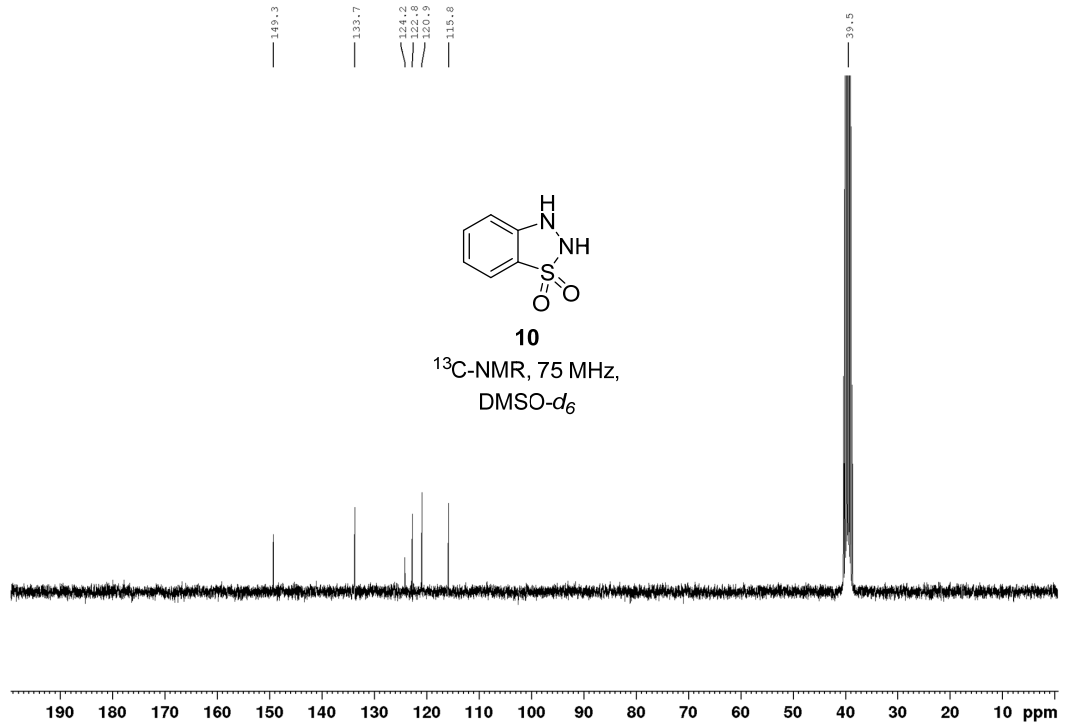
## 3 NMR-spectra of all compounds



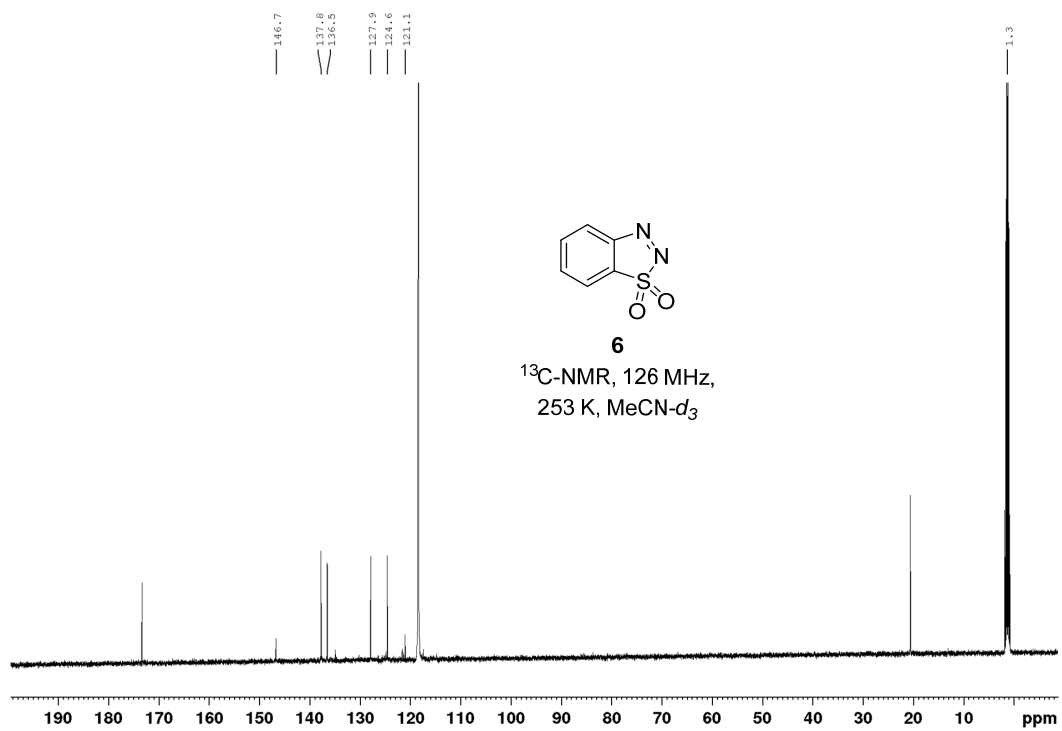
S9



S10



S11



#### 4 STM line profiles

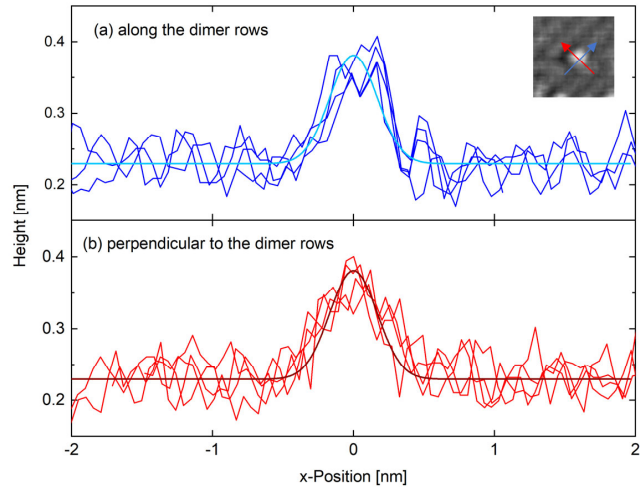


Fig. S1: (a) Four examples of line scans parallel to the dimer rows through symmetric bright features measured in negative sample bias. The average Gaussian fit function (full width at half maximum 0.5 nm) is shown in light blue. The direction of the line scans is indicated by a blue arrow in the STM image shown in the inset. (b) Four examples of line scans perpendicular to the dimer rows through symmetric bright features measured in negative sample bias. The average fit function is shown in dark red (full width at half maximum 0.5 nm). The direction of the line scans is indicated by a red arrow in the STM image shown in the inset in (a).

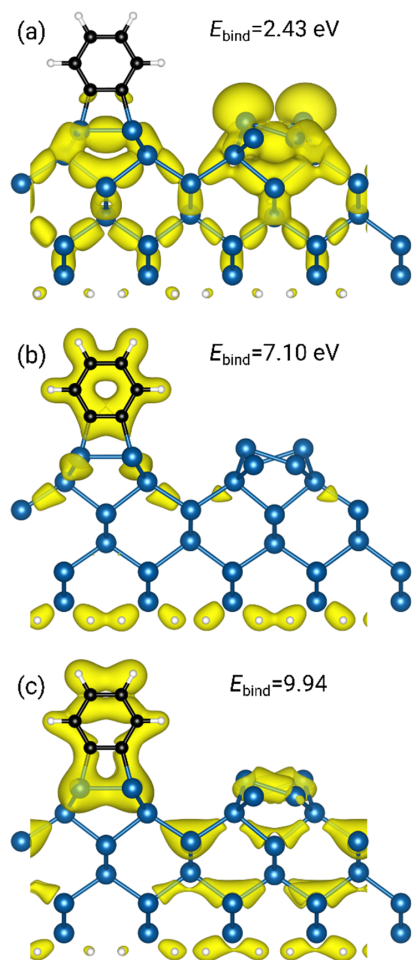
**5 Calculated charge distributions of benzyne/Si(001)**

Fig. S2: (a) to (c) Charge density distributions at the  $\Gamma$ -point based on HSE06 calculations for selected binding energies in correspondence to the UPS spectra shown in Fig. 5. (a) indicates a surface state, (b) a molecular state, and (c) a hybrid state. Surfaces of constant charge density values of 0.003 to 0.004  $e/\text{\AA}^3$  were chosen for best visual clarity.

## 6 Additional calculated adsorption structures

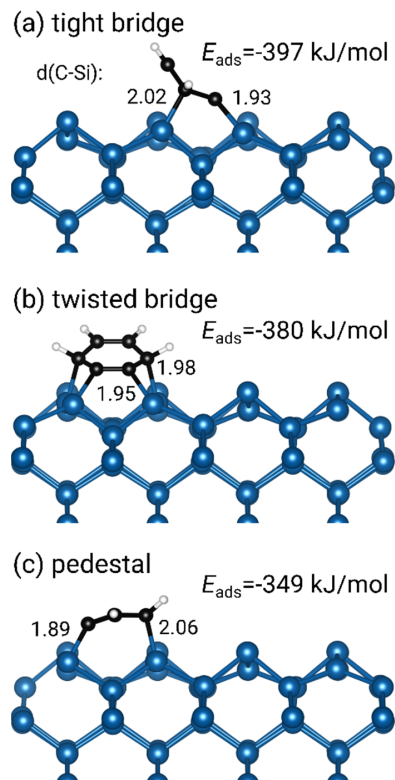


Fig. S3: (a) to (c) Further calculated adsorption structures and associated binding energies. Nomenclature follows Ref. [3]. All shown structures are significantly less stable than the structures discussed in the main paper.

## 7 Information on computational raw data

Raw data underlying the results of the computational section are freely available via the NOMAD database:

<https://dx.doi.org/10.17172/NOMAD/2022.05.12-1>

<https://dx.doi.org/10.17172/NOMAD/2022.07.25-1>

## 8 References

- [1] a) R. W. Hoffmann, G. Wittig, *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 435-436; b) R. W. Hoffmann, G. Wittig, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 2718-2728.
- [2] a) A. Nose, T. Kudo, *Chem. Pharm. Bull.* **1987**, *35*, 1770-1776; b) K. Aizawa, H. Nakagawa, K. Matsuo, K. Kawai, N. Ieda, T. Suzuki, N. Miyata, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 2340-2343.
- [3] P. L. Silvestrelli, F. Ancilotto, F. Toigo, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 1596 – 1599.

# Literaturverzeichnis

- [1] SIA. *Umsatz in der Halbleiterindustrie weltweit in den Jahren 1988 bis 2022 (in Milliarden US-Dollar)*. <https://de.statista.com/statistik/daten/studie/150901/umfrage/umsatz-in-der-halbleiterindustrie-seit-1988-weltweit/> (2023). Accessed: 2023-02-09.
- [2] A. S. Tanenbaum. *Computerarchitektur, 5th ed.* Pearson Studium, München (2006).
- [3] *International Roadmap For Devices And Systems: 2022 Update More Moore*. IEEE (2022).
- [4] *ASML-EUV lithography systems*. <https://www.asml.com/en/products/euv-lithography-systems>. Accessed: 2023-02-08.
- [5] *International Roadmap For Devices And Systems: 2022 Edition - Executive Summary*. IEEE (2022).
- [6] T. Manouras and P. Argitis. *High sensitivity resists for EUV lithography: a review of material design strategies and performance results*. *Nanomaterials* **10**, 1593 (2020).
- [7] J. T. Yates. *A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics*. *Science* **279**, 335–336 (1998).
- [8] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath. *Whence Molecular Electronics*. *Science* **306**, 2055–2056 (2004).
- [9] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov. *Chemical manipulation of multifunctional hydrocarbons on silicon surfaces*. *Surf. Sci. Rep.* **63**, 1–71 (2008).
- [10] J. J. Boland. *Scanning-Tunneling-Microscopy of the Interaction of Hydrogen with Silicon Surfaces*. *Adv. Phys.* **42**, 129–171 (1993).
- [11] H. N. Waltenburg and J. T. Yates. *Surface-Chemistry of Silicon*. *Chem. Rev.* **95**, 1589–1673 (1995).
- [12] J. A. Kubby and J. J. Boland. *Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces*. *Surf. Sci. Rep.* **26**, 61–204 (1996).
- [13] F. J. Giessibl. *Advances in atomic force microscopy*. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 949–983 (2003).
- [14] T. Uda, H. Shigekawa, Y. Sugawara, S. Mizuno, H. Tochihara, Y. Yamashita, J. Yoshinobu, K. Nakatsuji, H. Kawai, and F. Komori. *Ground state of the Si(001) surface revisite – is seeing believing?* *Progr. Surf. Sci.* **76**, 147–162 (2004).

- [15] M. Dürr and U. Höfer. *Dissociative adsorption of molecular hydrogen on silicon surfaces*. Surf. Sci. Rep. **61**, 465–526 (2006).
- [16] A. Namiki. *Desorption Related to Adsorption of Hydrogen Via Detailed Balance on the Si(100) Surfaces*. Prog. Surf. Sci. **81**, 337–366 (2006).
- [17] R. A. Wolkow. *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*. Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 – 441 (1999).
- [18] M. A. Filler and S. F. Bent. *The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface*. Prog. Surf. Sci. **73**, 1–56 (2003).
- [19] M. Hossain, Y. Yamashita, K. Mukai, and J. Yoshinobu. *Selective functionalization of the Si(100) surface by switching the adsorption linkage of a bifunctional organic molecule*. Chem. Phys. Lett. **388**, 27–30 (2004).
- [20] Y. X. Shao, Y. H. Cai, D. Dong, S. Wang, S. G. Ang, and G. Q. Xu. *Spectroscopic study of propargyl chloride attachment on Si(100)2×1*. Chem. Phys. Lett. **482**, 77–80 (2009).
- [21] M. Ebrahimi and K. Leung. *Selective surface chemistry of allyl alcohol and allyl aldehyde on Si(100)2×1: Competition of [2+2]C=C cycloaddition with O–H dissociation and with [2+2]C=O cycloaddition in bifunctional molecules*. Surf. Sci. **603**, 1203–1211 (2009).
- [22] Y. P. Zhang, J. H. He, G. Q. Xu, and E. S. Tok. *Selective Attachment of 4-Bromostyrene on the Si(111)-(7×7) Surface*. J. Phys. Chem. C **115**, 15496–15501 (2011).
- [23] O. MacLean, K. Huang, L. Leung, and J. C. Polanyi. *Direct and delayed dynamics in electron-induced surface reaction*. J. Am. Chem. Soc. **139**, 17368–17375 (2017).
- [24] K. R. Rusimova, R. M. Purkiss, R. Howes, F. Lee, S. Crampin, and P. A. Sloan. *Regulating the femtosecond excited-state lifetime of a single molecule*. Science **361**, 1012–1016 (2018).
- [25] G. Mette, M. Dürr, R. Bartholomäus, U. Koert, and U. Höfer. *Real-space adsorption studies of cyclooctyne on Si(001)*. Chem. Phys. Lett. **556**, 70–76 (2013).
- [26] M. Reutzler, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr. *Chemoselective Reactivity of Bifunctional Cyclooctynes on Si(001)*. J. Phys. Chem. C **120**, 26284–26289 (2016).
- [27] L. Pecher, S. Schmidt, and R. Tonner. *Modeling the Complex Adsorption Dynamics of Large Organic Molecules: Cyclooctyne on Si(001)*. J. Phys. Chem. C **121**, 26840–26850 (2017).

- [28] L. Pecher and R. Tonner. *Computational analysis of the competitive bonding and reactivity pattern of a bifunctional cyclooctyne on Si(001)*. Theor. Chem. Acc. **137**, 48 (2018).
- [29] C. Länger, J. Heep, P. Nikodemiak, T. Bohamud, P. Kirsten, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr. *Formation of Si/organic interfaces using alkyne-functionalized cyclooctynes-precursor-mediated adsorption of linear alkynes versus direct adsorption of cyclooctyne on Si(001)*. J. Phys.: Condens. Matter **31**, 034001 (2019).
- [30] T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, and M. Dürr. *Combined XPS and DFT investigation of the adsorption modes of methyl enol ether functionalized cyclooctyne on Si(001)*. ChemPhysChem **22**, 404–409 (2021).
- [31] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. Wiley, New York (1996).
- [32] W. Mönch. In *Semiconductor surfaces and interfaces*. Springer, Berlin (1995).
- [33] Y. Wang, M. Shi, and J. W. Rabalais. *Structure of the Si(100) Surface in the Clean (2×1), (2×1)-H Monohydride, (1×1)-H Dihydride, and C(4×4)-H Phases*. Phys. Rev. B **48**, 1678–1689 (1993).
- [34] P. Krüger and J. Pollmann. *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*. Phys. Rev. Lett. **74**, 1155–1158 (1995).
- [35] R. E. Schlier and H. E. Farnsworth. *Structure and Adsorption Characteristics of Clean Surfaces of Germanium and Silicon*. J. Chem. Phys. **30**, 917–926 (1959).
- [36] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. *Scanning Tunneling Microscopy of Si(001)*. Phys. Rev. B **34**, 5343–5357 (1986).
- [37] R. J. Hamers, R. M. Tromp, and J. E. Demuth. *Electronic and Geometric Structure of Si(111)-(7×7) and Si(001) Surfaces*. Surf. Sci. **181**, 346–355 (1987).
- [38] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth. *Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **55**, 1303–1306 (1985).
- [39] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz. *Surface Atomic Geometry of Si(001)-(2×1): A Low-Energy Electron-Diffraction Structure Analysis*. Phys. Rev. B **55**, 4731–4736 (1997).
- [40] J. Yoshinobu. *Physical Properties and Chemical Reactivity of the Buckled Dimer on Si(100)*. Prog. Surf. Sci. **77**, 37–70 (2004).

- [41] R. A. Wolkow. *Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature*. Phys. Rev. Lett. **68**, 2636–2639 (1992).
- [42] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata. *Order-Disorder Transition on Si(001)-C(4×2)to(2×1)*. Surf. Sci. **179**, L63–L70 (1987).
- [43] P. C. Weakliem, W. Smith, and E. A. Carter. *Subpicosecond Interconversion of Buckled and Symmetric Dimers on Si(100)*. Surf. Sci. **232**, L219–L223 (1990).
- [44] L. S. O. Johansson and B. Reihl. *Unoccupied Surface-State Bands on the Single-Domain Si(100)2×1 Surface*. Surf. Sci. **270**, 810–816 (1992).
- [45] R. I. G. Uhrberg, G. V. Hansson, J. M. Nicholls, and S. A. Flodstrom. *Experimental Studies of the Dangling-Bond and Dimer-Bond-Related Surface Electron Bands on Si(100) (2×1)*. Phys. Rev. B **24**, 4684–4691 (1981).
- [46] L. S. O. Johansson, R. I. G. Uhrberg, P. Martensson, and G. V. Hansson. *Surface-State Band-Structure of the Si(100)2×1 Surface Studied with Polarization-Dependent Angle-Resolved Photoemission on Single-Domain Surfaces*. Phys. Rev. B **42**, 1305–1315 (1990).
- [47] R. J. Hamers, J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and J. Shan. *Formation of Ordered, Anisotropic Organic Monolayers on the Si(001) Surface*. J. Phys. Chem. B **101**, 1489–1492 (1997).
- [48] J. S. Hovis and R. J. Hamers. *Structure and Bonding of Ordered Organic Monolayers of 1,5-Cyclooctadiene on the Silicon(001) Surface*. J. Phys. Chem. B **101**, 9581–9585 (1997).
- [49] M. P. Schwartz, M. D. Ellison, S. K. Coulter, J. S. Hovis, and R. J. Hamers. *Interaction of  $\pi$ -Conjugated Organic Molecules with  $\pi$ -Bonded Semiconductor Surfaces: Structure, Selectivity, and Mechanistic Implications*. J. Am. Chem. Soc. **122**, 8529–8538 (2000).
- [50] J. S. Hovis, S. Lee, H. Liu, and R. J. Hamers. *Controlled formation of organic layers on semiconductor surfaces*. J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1153–1158 (1997).
- [51] H. Liu and R. J. Hamers. *An X-ray photoelectron spectroscopy study of the bonding of unsaturated organic molecules to the Si(001) surface*. Surf. Sci. **416**, 354–362 (1998).
- [52] C. Huang, W. Widdra, X. S. Wang, and W. H. Weinberg. *Adsorption of acetylene on the Si(100)-(2×1) surface*. J. Vac. Sci. Technol. A **11**, 2250–2254 (1993).

- [53] H. Liu and R. J. Hamers. *Stereoselectivity in Molecule Surface Reactions: Adsorption of Ethylene on the Silicon(001) Surface*. J. Am. Chem. Soc. **119**, 7593–7594 (1997).
- [54] P. Lal, A. V. Teplyakov, Y. Noah, M. J. Kong, G. T. Wang, and S. F. Bent. *Adsorption of Ethylene on the Ge(100)-2×1 Surface: Coverage and Time-Dependent Behavior*. J. Chem. Phys. **110**, 10545–10553 (1999).
- [55] A. V. Teplyakov, P. Lal, Y. A. Noah, and S. F. Bent. *Evidence for a Retro-Diels-Alder Reaction on a Single Crystalline Surface: Butadienes on Ge(100)*. J. Am. Chem. Soc. **120**, 7377–7378 (1998).
- [56] A. V. Teplyakov, M. J. Kong, and S. F. Bent. *Vibrational Spectroscopic Studies of Diels-Alder Reactions with the Si(100)-2×1 Surface as a Dienophile*. J. Am. Chem. Soc. **119**, 11100–11101 (1997).
- [57] G. P. Lopinski, T. M. Fortier, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow. *Multiple bonding geometries and binding state conversion of benzene/Si(100)*. J. Vac. Sci. Technol. A **16**, 1037–1042 (1998).
- [58] D. F. Padowitz and R. J. Hamers. *Voltage-Dependent STM Images of Covalently Bound Molecules on Si(100)*. J. Phys. Chem. B **102**, 8541–8545 (1998).
- [59] J. S. Hovis, H. Liu, and R. J. Hamers. *Cycloaddition Chemistry of 1,3-Dienes on the Silicon(001) Surface: Competition between [4+2] and [2+2] Reactions*. J. Phys. Chem. B **102**, 6873–6879 (1998).
- [60] G. P. Lopinski, D. J. Moffatt, and R. A. Wolkow. *Benzene/Si(100): Metastable Chemisorption and Binding State Conversion*. Chem. Phys. Lett. **282**, 305–312 (1998).
- [61] J. S. Hovis, R. J. Hamers, and C. Greenlief. *Preparation of clean and atomically flat germanium(001) surfaces*. Surf. Sci. **440**, L815–L819 (1999).
- [62] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, N. Rösch, A. Fink, S. Gokhale, D. Menzel, P. Trischberger, and W. Widdra. *Density Functional Investigation of the Geometric and Electronic Structure of Ethylene Adsorbed on Si(001)*. J. Chem. Phys. **108**, 9868–9876 (1998).
- [63] F. Matsui, H. W. Yeom, A. Imanishi, K. Isawa, I. Matsuda, and T. Ohta. *Adsorption of Acetylene and Ethylene on the Si(001)2×1 Surface Studied by Nexafs and Ups*. Surf. Sci. **401**, L413–L419 (1998).
- [64] F. Matsui, H. W. Yeom, I. Matsuda, and T. Ohta. *Adsorption and reaction of acetylene and ethylene on the Si (001) 2×1 surface*. Phys. Rev. B **62**, 5036–5044 (2000).

- [65] M. Shimomura, M. Munakata, A. Iwasaki, M. Ikeda, T. Abukawa, K. Sato, T. Kawawa, H. Shimizu, N. Nagashima, and S. Kono. *Atomistic morphology and structure of ethylene-chemisorbed Si (001) 2×1 surface*. Surf. Sci. **504**, 19–27 (2002).
- [66] M. A. Lipponer, N. Armbrust, M. Dürr, and U. Höfer. *Adsorption dynamics of ethylene on Si(001)*. J. Chem. Phys. **136**, 14703–1 – 14709–5 (2012).
- [67] J.-H. Cho and L. Kleinman. *Adsorption Kinetics of Acetylene and Ethylene on Si(001)*. Phys. Rev. B **69**, 075303–1 – 075303–6 (2004).
- [68] M. A. Lipponer. *Untersuchungen zur Adsorptionsdynamik von Tetrahydrofuran, Trimethylamin und Cyclooctin auf Silizium-(001)*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2014).
- [69] Q. Liu and R. Hoffmann. *The Bare and Acetylene Chemisorbed Si(001) Surface, and the Mechanism of Acetylene Chemisorption*. J. Am. Chem. Soc. **117**, 4082–4092 (1995).
- [70] C. Mui, J. H. Han, G. T. Wang, C. B. Musgrave, and S. F. Bent. *Proton Transfer Reactions on Semiconductor Surfaces*. J. Am. Chem. Soc. **124**, 4027–4038 (2002).
- [71] J. Y. Lee and J. H. Cho. *Two Dissociation Pathways of Water and Ammonia on the Si(001) Surface*. J. Phys. Chem. B **110**, 18455–18458 (2006).
- [72] B. Shong, R. Y. Brogaard, T. E. Sandoval, and S. F. Bent. *Coverage-Dependent Adsorption of Bifunctional Molecules: Detailed Insights into Interactions between Adsorbates*. J. Phys. Chem. **118**, 23811–23820 (2014).
- [73] G. Mette, M. Reutzler, R. Bartholomäus, S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer. *Complex Surface Chemistry of an Otherwise Inert Solvent Molecule: Tetrahydrofuran on Si(001)*. ChemPhysChem **15**, 3725–3728 (2014).
- [74] M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer. *Adsorption dynamics of tetrahydrofuran on Si(001) studied by means of molecular beam techniques*. Chem. Phys. Lett. **624**, 69–73 (2015).
- [75] M. Reutzler, M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer. *Binding Energy and Dissociation Barrier: Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001)*. J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3971–3975 (2015).
- [76] M. Reutzler, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer. *Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy*. J. Phys. Chem. C **119**, 6018–6023 (2015).

- [77] T. Bohamud, U. Höfer, and M. Dürr. *Adsorption dynamics of bifunctional molecules: Allyl methyl ether on Si(001)*. J. Chem. Phys. **154**, 124708–01 – 124708–05 (2021).
- [78] L. Pecher, S. Laref, M. Raupach, and R. Tonner. *Ethers on Si(001): A Prime Example for the Common Ground between Surface Science and Molecular Organic Chemistry*. Angew. Chem. Int. Ed. **56**, 15150–15154 (2017).
- [79] R. Hoffmann and R. B. Woodward. *Conservation of orbital symmetry*. Acc. Chem. Res. **1**, 17–22 (1968).
- [80] R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, and J. N. Russell. *Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces*. Acc. Chem. Res. **33**, 617–624 (2000).
- [81] C. H. Chung, W. J. Jung, and I. W. Lyo. *Trapping-Mediated Chemisorption of Ethylene on Si(001)-C(4 X 2)*. Phys. Rev. Lett. **97**, 116102–01 – 116102–04 (2006).
- [82] S. A. Saraireh, P. V. Smith, M. W. Randy, S. R. Schofield, and B. V. King. *Interaction of acetone with the Si(001) surface*. Surf. Sci. **602**, 3484–3498 (2008).
- [83] G. Mette, C. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer. *Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001)*. Chem. Phys. Lett. **483**, 209–213 (2009).
- [84] O. Warschkow, I. Gao, S. R. Schofield, D. R. Belcher, M. W. Radny, S. A. Saraireh, and P. V. Smith. *Acetone on silicon (001): ambiphilic molecule meets ambiphilic surface*. Phys. Chem. Chem. Phys. **11**, 2747–2759 (2009).
- [85] F. F. Tao, Y. Zhu, and S. L. Bernasek. In *Functionalization of Semiconductor Surfaces*. John Wiley and Sons Inc., Hoboken, New Jersey (2012).
- [86] J. Meinecke. *Synthese bifunktionaler Cyclooctine zur Schichtsynthese auf Silizium und ein Beitrag zur Synthese von Azapentacenen mit alternierendem Stickstoff-Substitutionsmuster*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2021).
- [87] H. C. Kolb and K. B. Sharpless. *The growing impact of click chemistry on drug discovery*. Drug Discovery Today **8**, 1128–1137 (2003).
- [88] J. E. Moses and A. D. Moorhouse. *The growing applications of click chemistry*. Chem. Soc. Rev. **36**, 1249–1262 (2007).
- [89] H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless. *Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions*. Angew. Chem. Int. Ed. **40**, 2004–2021 (2001).

- [90] *It just says click – and the molecules are coupled together.* <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2022/press-release/>. Accessed: 2023-03-16.
- [91] K. Sharpless and H. Kolb. *Click chemistry. A concept for merging process and discovery chemistry.* In *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*, volume 217, pp. U95–U95. AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036 USA (1999).
- [92] W. G. Lewis, L. G. Green, F. Grynszpan, Z. Radić, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn, and K. B. Sharpless. *Click Chemistry In Situ: Acetylcholinesterase as a Reaction Vessel for the Selective Assembly of a Femtomolar Inhibitor from an Array of Building Blocks.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 1053–1057 (2002).
- [93] K. B. Sharpless. *Searching for New Reactivity (Nobel Lecture).* *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2024–2032 (2002).
- [94] V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless. *A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 2596–2599 (2002).
- [95] M. J. Hangauer and C. R. Bertozzi. *A FRET-Based Fluorogenic Phosphine for Live-Cell Imaging with the Staudinger Ligation.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 2394–2397 (2008).
- [96] K. E. Beatty, J. D. Fisk, B. P. Smart, Y. Y. Lu, J. Szychowski, M. J. Hangauer, J. M. Baskin, C. R. Bertozzi, and D. A. Tirrell. *Live-Cell Imaging of Cellular Proteins by a Strain-Promoted Azide-Alkyne Cycloaddition.* *ChemBioChem* **11**, 2092–2095 (2010).
- [97] M. Steinhagen, K. Holland-Nell, M. Meldal, and A. G. Beck-Sickinger. *Simultaneous “One Pot” Expressed Protein Ligation and CuI-Catalyzed Azide/Alkyne Cycloaddition for Protein Immobilization.* *ChemBioChem* **12**, 2426–2430 (2011).
- [98] M. Meldal, C. W. Tornøe, T. E. Nielsen, F. Diness, S. T. Le Qument, C. A. Christensen, J. F. Jensen, K. Worm-Leonhard, T. Groth, L. Bouakaz, B. Wu, G. Hagel, and L. Keinicke. *Ralph F. Hirschmann award address 2009: Merger of organic chemistry with peptide diversity.* *Pept. Sci.* **94**, 161–182 (2010).
- [99] K. Holland-Nell and M. Meldal. *Maintaining Biological Activity by Using Triazoles as Disulfide Bond Mimetics.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 5204–5206 (2011).

- [100] G. de Almeida, E. M. Sletten, H. Nakamura, K. K. Palaniappan, and C. R. Bertozzi. *Thiacycloalkynes for Copper-Free Click Chemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 2443–2447 (2012).
- [101] K. B. Sharpless, J. Dong, L. Krasnova, and M. G. Finn. *Sulfur(IV) Fluoride Exchange (SuFEx): Another Good Reaction for Click Chemistry*. *Angew. Chem.* **53**, 9430–9448 (2014).
- [102] P. Agarwal, B. J. Beahm, P. Shieh, and C. R. Bertozzi. *Systemic Fluorescence Imaging of Zebrafish Glycans with Bioorthogonal Chemistry*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 11504–11510 (2015).
- [103] J. Kim and C. R. Bertozzi. *A Bioorthogonal Reaction of N-Oxide and Boron Reagents*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **54**, 15777–15781 (2015).
- [104] S. Vutti, N. Buch-Månson, S. Schoffelen, N. Bovet, K. L. Martinez, and M. Meldal. *Covalent and Stable CuAAC Modification of Silicon Surfaces for Control of Cell Adhesion*. *ChemBioChem* **16**, 782–791 (2015).
- [105] S. Vutti, S. Schoffelen, J. Bolinsson, N. Buch-Månson, N. Bovet, J. Nygård, K. L. Martinez, and M. Meldal. *Click Chemistry Mediated Functionalization of Vertical Nanowires for Biological Applications*. *Chem. Eur. J.* **22**, 496–500 (2016).
- [106] S. M. Silverman, J. E. Moses, and K. B. Sharpless. *Reengineering Antibiotics to Combat Bacterial Resistance: Click Chemistry [1,2,3]-Triazole Vancomycin Dimers with Potent Activity against MRSA and VRE*. *Chem. Eur. J.* **23**, 79–83 (2017).
- [107] A. M. Embaby, S. Schoffelen, C. Kofoed, M. Meldal, and F. Diness. *Rational Tuning of Fluorobenzene Probes for Cysteine-Selective Protein Modification*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 8022–8026 (2018).
- [108] D. Gahtory, R. Sen, S. Pujari, S. Li, Q. Zheng, J. E. Moses, K. B. Sharpless, and H. Zuilhof. *Quantitative and Orthogonal Formation and Reactivity of SuFEx Platforms*. *Chem. Eur. J.* **24**, 10550–10556 (2018).
- [109] F. Liu, H. Wang, S. Li, G. A. L. Bare, X. Chen, C. Wang, J. E. Moses, P. Wu, and K. B. Sharpless. *Biocompatible SuFEx Click Chemistry: Thionyl Tetrafluoride (SOF<sub>4</sub>)-Derived Connective Hubs for Bioconjugation to DNA and Proteins*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 8029–8033 (2019).
- [110] C. J. Smedley, G. Li, A. S. Barrow, T. L. Gialelis, M.-C. Giel, A. Ottonello, Y. Cheng, S. Kitamura, D. W. Wolan, K. B. Sharpless, and J. E. Moses. *Diversity Oriented Clicking (DOC): Divergent Synthesis of SuFExable Pharmacophores from 2-Substituted-Alkynyl-1-Sulfonyl Fluoride (SASF) Hubs*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **59**, 12460–12469 (2020).

- [111] Y. Wang, M. T. Oliveira, D. Madsen, A. Thompson, M. Meldal, and F. Diness. *Dihydroquinazolinones via A3-Type Reactions of N-Carbamoyliminium Ions*. *Chem. Eur. J.* **26**, 15825–15829 (2020).
- [112] N. K. Devaraj and J. P. Collman. *Copper Catalyzed Azide-Alkyne Cycloadditions on Solid Surfaces: Applications and Future Directions*. *QSAR Comb. Sci.* **26**, 1253–1260 (2007).
- [113] E. M. Sletten and C. R. Bertozzi. *Bioorthogonal chemistry: fishing for selectivity in a sea of functionality*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6974–6998 (2009).
- [114] A. Gouget-Laemmel, J. Yang, M. Lodhi, A. Siriwardena, D. Aureau, R. Boukherroub, J.-N. Chazalviel, F. Ozanam, and S. Szunerits. *Functionalization of Azide-Terminated Silicon Surfaces with Glycans Using Click Chemistry: XPS and FTIR Study*. *J. Phys. Chem. C* **117**, 368–375 (2013).
- [115] W. Xi, T. F. Scott, C. J. Kloxin, and C. N. Bowman. *Click chemistry in materials science*. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2572–2590 (2014).
- [116] B. Peng, A.-G. Thorsell, T. Karlberg, H. Schüler, and S. Q. Yao. *Small molecule microarray based discovery of PARP14 inhibitors*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 248–253 (2017).
- [117] N. Münster, P. Nikodemiak, and U. Koert. *Chemoselective Layer-by-Layer Approach Utilizing Click Reactions with Ethynylcyclooctynes and Diazides*. *Org. Lett.* **18**, 4296–4299 (2016).
- [118] C. Petit, M. Abbasi, T. S. Fischer, M. Wilhelm, A. S. Goldmann, and C. Barner-Kowollik. *Comb Polymers with Triazole Linkages under Thermal and Mechanical Stress*. *Macromolecules* **52**, 420–431 (2019).
- [119] S. Neumann, M. Biewend, S. Rana, and W. H. Binder. *The CuAAC: Principles, homogeneous and heterogeneous catalysts, and novel developments and applications*. *Macromol. Rapid Commun.* **41**, 1900359 (2020).
- [120] J. Meinecke and U. Koert. *Copper-Free Click Reaction Sequence: A Chemoselective Layer-by-Layer Approach*. *Org. Lett.* **21**, 7609–7612 (2019).
- [121] V. O. Rodionov, V. V. Fokin, and M. G. Finn. *Mechanism of the Ligand-Free CuI-Catalyzed Azide-Alkyne Cycloaddition Reaction*. *Angew. Chem.* **117**, 2250–2255 (2005).
- [122] B. T. Worrell, J. A. Malik, and V. V. Fokin. *Direct evidence of a dinuclear copper intermediate in Cu (I)-catalyzed azide-alkyne cycloadditions*. *Science* **340**, 457–460 (2013).

- [123] C. Länger. *Investigation of Adsorption Reactions of Organic Molecules on Si(001) and Ion-induced Desorption Phenomena on H/Si(001) by Means of XPS and STM*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (2018).
- [124] T. Glaser. *Azid/Alkyl-Kopplung auf funktionalisiertem Si(001): Untersuchungen zur Kombination von ultrahochvakuum- und lösemittelbasierten Experimenten*. Masterarbeit, Justus-Liebig-Universität Gießen (2019).
- [125] J. Heep. *XPS- und STM-Untersuchung zur Adsorption bifunktionaler organischer Moleküle auf Si(001)*. Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen (2020).
- [126] K. Siegbahn. *Electron spectroscopy for atoms, molecules, and condensed matter*. Rev. Mod. Phys. **54**, 709–730 (1982).
- [127] J. C. Vickerman and I. Gilmore. *In Surface Analysis - The Principle Techniques, 2nd Ed.* John Wiley & Sons, New Jersey USA (2009).
- [128] M. P. Seah and W. A. Dench. *Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids*. Surf. Interf. Anal. **1**, 2–11 (1979).
- [129] H. Bubert and H. Jenett. In *Surface and Thin Film Analysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim GER (2002).
- [130] R. Waser. In *Nanoelectronics and information technology*. 2. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim GER (2005).
- [131] W. Egelhoff. *Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids*. Surf. Sci. Rep. **6**, 253–415 (1987).
- [132] U. Gelius, E. Basilier, S. Svensson, T. Bergmark, and K. Siegbahn. *A high resolution ESCA instrument with X-ray monochromator for gases and solids*. J. Electron. Spectrosc. **2**, 405–434 (1973).
- [133] J. Scofield. *Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV*. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 129–137 (1976).
- [134] S. Mobilio, F. Boscherini, and C. Meneghini. *Synchrotron Radiation - Basics, Methods and Applications*. Springer, Heidelberg GER (2016).
- [135] P. Willmott. *An introduction to synchrotron radiation: techniques and applications*. John Wiley & Sons, New Jersey USA (2019).
- [136] S. P. Cramer. *X-ray spectroscopy with synchrotron radiation*. Springer, Heidelberg GER (2020).
- [137] F. Tao, W. S. Sim, G. Q. Xu, and M. H. Qiao. *Selective Binding of the Cyano Group in Acrylonitrile Adsorption on Si(100)-2×1*. J. Am. Chem. Soc. **123**, 9397–9403 (2001).

- [138] K. Oguchi, K. Mukai, Y. Yamashita, and J. Yoshinobu. *Low-Temperature STM and UPS Study of Adsorption States of 1, 4-Cyclohexadiene on Si(100) c(4× 2)*. J. Phys. Chem. C **112**, 15009–15014 (2008).
- [139] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*. Phys. Rev. Lett. **49**, 57–61 (1982).
- [140] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Tunneling through a Controllable Vacuum Gap*. Appl. Phys. Lett. **40**, 178–180 (1982).
- [141] G. Binnig and H. Rohrer. *Scanning tunneling microscopy*. Surf. Sci. **126**, 236–244 (1983).
- [142] G. Binnig and H. Rohrer. *Scanning tunneling microscopy - from birth to adolescence*. Rev. Mod. Phys. **59**, 615–629 (1987).
- [143] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. New York Oxford University Press, USA (1993).
- [144] J. Bardeen. *Tunneling from a Many-Particle Point of View*. Phys. Rev. Lett. **6**, 57–59 (1961).
- [145] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. Lett. **50**, 1998–2001 (1983).
- [146] J. Tersoff and D. R. Hamann. *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. B **31**, 805–813 (1985).
- [147] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen. *Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal-Surface - Graphite*. Phys. Rev. B **31**, 2602–2605 (1985).
- [148] N. D. Lang. *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*. Phys. Rev. B **34**, 5947–5950 (1986).
- [149] R. J. Hamers. *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*. Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531–559 (1989).
- [150] G. Mette. *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen*. Dissertation, Philipps-Universität Marburg (2012).
- [151] T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M. G. Silly, U. Koert, and M. Dürr. *Supporting Information for: Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations*. J. Phys. Chem. C (2020).

- [152] T. Glaser, J. Meinecke, L. Freund, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, and M. Dürr. *Click Chemistry in Ultra-high Vacuum-Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)*. Chem. Eur. J. **27**, 8082–8087 (2021).
- [153] T. Glaser, M. Tripp, J.-N. Luy, R. Tonner-Zech, U. Koert, and M. Dürr. *Towards  $\pi$ -wires on a semiconductor surface: Benzynes on Si(001)*. ChemPhysChem **23**, e202200404 (2022).
- [154] J.-N. Luy, M. Molla, L. Pecher, and R. Tonner. *Efficient hierarchical models for reactivity of organic layers on semiconductor surfaces*. J. Comput. Chem. **42**, 827–839 (2021).
- [155] J. Heep, J.-N. Luy, C. Länger, J. Meinecke, U. Koert, R. Tonner, and M. Dürr. *Adsorption of Methyl-Substituted Benzylazide on Si(001): Reaction Channels and Final Configurations*. J. Phys. Chem. C **124**, 9940–9946 (2020).
- [156] J. P. Collman, N. K. Devaraj, T. P. A. Eberspacher, and C. E. D. Chidsey. *Mixed Azide-Terminated Monolayers: A Platform for Modifying Electrode Surfaces*. Langmuir **22**, 2457–2464 (2006).
- [157] T. Glaser, J. A. Peters, D. Scharf, U. Koert, and M. Dürr. *Layer-by-layer deposition of organic molecules controlled by orthogonal click reactions*. In preparation (2023).
- [158] B. Borovsky, M. Krueger, and E. Ganz. *Metastable adsorption of benzene on the Si (001) surface*. Phys. Rev. B **57**, R4269 – R4272 (1998).
- [159] U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch. *Geometrical structure of benzene adsorbed on Si (001)*. Surf. Sci. **409**, 213–228 (1998).
- [160] S. Gokhale, P. Trischberger, D. Menzel, W. Widdra, H. Dröge, H. P. Steinrück, U. Birkenheuer, U. Gutdeutsch, and N. Rösch. *Electronic Structure of Benzene Adsorbed on Single-Domain Si(001)-(2 $\times$ 1): A Combined Experimental and Theoretical Study*. J. Chem. Phys. **108**, 5554–5564 (1998).
- [161] M. Stauffer, U. Birkenheuer, T. Belling, F. Nörtemann, N. Rösch, W. Widdra, K. L. Kostov, T. Moritz, and D. Menzel. *The vibrational structure of benzene adsorbed on Si(001)*. J. Chem. Phys. **112**, 2498–2506 (2000).
- [162] N. Witkowski, F. Hennies, A. Pietzsch, S. Mattsson, A. Föhlich, W. Wurth, M. Nagasono, and M. N. Piancastelli. *Polarization and angle-resolved NEXAFS of benzene adsorbed on oriented single-domain Si(001)-2 $\times$ 1 surfaces*. Phys. Rev. B **68**, 115408–1 – 115408–5 (2003).
- [163] Y. K. Kim, M. H. Lee, and H. W. Yeom. *Coverage-dependent adsorption behavior of benzene on Si (100): A high-resolution photoemission study*. Phys. Rev. B **71**, 115311–1 – 115311–6 (2005).

- [164] J.-Y. Lee and J.-H. Cho. *Conversion between two binding states of benzene on Si (001)*. Phys. Rev. B **72**, 235317–1 – 235317–5 (2005).
- [165] N. Witkowski, O. Pluchery, and Y. Borensztein. *Optical investigation of benzene adsorption on vicinal single-domain Si(001)-(2×1) surfaces*. Phys. Rev. B **72**, 075354–01 – 075354–07 (2005).
- [166] N. Witkowski, O. Pluchery, S. Royer, and Y. Borensztein. *RAS investigation of benzene adsorption on vicinal singledomain Si(001)-(2×1) surfaces*. Phys. Stat. Sol. (c) **2**, 4053–4057 (2005).
- [167] M. Preuss and F. Bechstedt. *Vibrational spectra of ammonia, benzene, and benzene adsorbed on Si(001) by first principles calculations with periodic boundary conditions*. Phys. Rev. B **73**, 155413–1 – 155413–8 (2006).
- [168] A. Masago, S. Watanabe, K. Tagami, and M. Tsukada. *Adsorption of benzene on Si (001) from noncontact atomic force microscopy simulation*. Jpn. J. Appl. Phys. **47**, 6092–6095 (2008).
- [169] G. Nisbet, C. L. A. Lamont, M. Polcik, R. Terborg, D. I. Sayago, M. Kittel, J. T. Hoeft, R. L. Toomes, and D. P. Woodruff. *The local adsorption structure of benzene on Si(001)-(2×1): a photoelectron diffraction investigation*. J. Phys.: Condens. Matter **20**, 304206–1 – 304206–11 (2008).
- [170] H.-J. Kim, A. Tkatchenko, J.-H. Cho, and M. Scheffler. *Benzene adsorbed on Si (001): The role of electron correlation and finite temperature*. Phys. Rev. B **85**, 041403–1 – 041403–5 (2012).
- [171] G. Wittig and L. Pohmer. *Über das Intermediäre Auftreten von Dehydrobenzol*. Chem. Ber. **89**, 1334–1351 (1956).
- [172] G. Wittig and H. F. Ebel. *Über das Auftreten von Dehydrobenzol bei photochemischen und thermischen Prozessen*. Liebigs Ann. **650**, 20–34 (1961).
- [173] G. Wittig and R. W. Hoffmann. *Dehydrobenzol aus 1.2. 3-Benzothiadiazol-1.1-dioxyd*. Chem. Ber. **95**, 2718–2728 (1962).
- [174] T. Glaser, C. Länger, J. Heep, J. Meinecke, M. G. Silly, U. Koert, and M. Dürr. *Starting from a Fixed Geometry: Real-Time XPS Investigation of a Surface Reaction with Controlled Molecular Configurations*. J. Phys. Chem. C **124**, 22619–22624 (2020).
- [175] T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J. Heep, U. Koert, and M. Dürr. *Solution-Based Alkyne-Azide Coupling on Functionalized Si(001) Prepared under UHV Conditions*. J. Phys. Chem. C **125**, 4021–4026 (2021).

# Abbildungsverzeichnis

|      |  |    |
|------|--|----|
| 1.1  | Schematische Darstellung der in dieser Arbeit untersuchten Teilgebiete bei der Funktionalisierung der Si(001)-Oberfläche . . . . .   | 2  |
| 1.2  | Zusammenfassung der in dieser Arbeit untersuchten Reaktionen auf der Si(001)-Oberfläche . . . . .  | 3  |
| 2.1  | Schematische Darstellung der Silizium(001)-Oberfläche<br>Quelle: Referenz [15] . . . . .   | 6  |
| 2.2  | Bandstruktur von Si(001)(2×1)<br>Quelle: Referenz [15] . . . . .   | 7  |
| 2.3  | Adsorption von Diethylether auf der Silizium(001)-Oberfläche<br>Quelle: Referenzen [75, 76] . . . . .  | 8  |
| 2.4  | Reaktion von Acetylen mit der Silizium(001)-Oberfläche<br>Quelle: Referenz [67] . . . . .  | 9  |
| 2.5  | Schematische Potentialfläche der Adsorptionspfade von Cyclooctinether auf Si(001)<br>Quelle: Referenz [26] . . . . .   | 11 |
| 2.6  | Azid/Alkin-Kupplungsreaktion<br>Quelle: Referenz [86] . . . . .  | 12 |
| 2.7  | Energiediagramm zur Photoelektronenspektroskopie<br>Quelle: Referenzen [123, 124, 127] . . . . .   | 14 |
| 2.8  | XPS-Spektrum von Ethyltrifluoacetat<br>Quelle: Referenz [132] . . . . .  | 15 |
| 2.9  | Schematische Darstellung der Energieniveaus einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe für unterschiedliche Tunnelbedingungen<br>Quelle: Referenzen [123, 149, 150] . . . . . | 18 |
| 2.10 | Schematische Darstellung des Experimentellen Aufbaus . . . . .   | 19 |
| 3.1  | Herausforderung bei der Adsorption von bifunktionalen Cyclooctinderivaten auf Si(001) . . . . .  | 22 |
| 3.2  | Adsorptionskonfigurationen der Folgereaktion von Cyclooctinether auf Si(001)<br>Quelle: Referenz [151] . . . . .   | 23 |
| 3.3  | Realisierung vertikaler Strukturen organischer Moleküle auf Si(001)  | 24 |
| 3.4  | Alternierende Lagenherstellung mittels UHV- und lösemittelbasierter Funktionalisierung auf Si(001)<br>Quelle: Referenz [157] . . . . .   | 27 |
| 3.5  | Realisierung lateral wechselwirkender Strukturen organischer Moleküle auf Si(001)<br>Quelle: Referenz [163] . . . . .  | 28 |



# Danksagung

Zuerst danke ich vielfach meinem Doktorvater Prof. Dr. Michael Dürr für das entgegengebrachte Vertrauen und die Gelegenheit, an der Weiterentwicklung der experimentellen Methode zur Funktionalisierung von Halbleiteroberflächen mitzuarbeiten. Ganz besonders möchte ich mich für die vielen lehrreichen Diskussionen sowie die einzigartige Betreuung und Unterstützung in all den Jahren der Zusammenarbeit bedanken.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. André Schirmeisen für die Erstellung des Zweitgutachtens bedanken. Mein Dank geht außerdem an Prof. Dr. Ulrich Koert und Prof. Dr. Simone Sanna für ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Ich möchte mich bei Prof. Dr. Ulrich Koert und den Mitgliedern seiner Arbeitsgruppe für die gute Zusammenarbeit und Kooperation im Rahmen des SFB 1083 bedanken. Besonders hervorzuheben ist dabei neben Dr. Matthias Tripp und Dominik Scharf vor allem Dr. Jannick Meinecke, mit dem ich eng und gerne zusammenarbeiten durfte.

Für die fruchtbare Zusammenarbeit, die zu mehreren Publikationen geführt hat, möchte ich mich bei Prof. Dr. Ralf Tonner-Zech und Dr. Jan-Niclas Luy bedanken. Mit ihren theoretischen Berechnungen haben sie einen maßgeblichen Beitrag zur Realisierung der organischen Strukturen auf Si(001) geleistet.

Für die tolle Zusammenarbeit, Unterstützung und Anleitung während der Strahlzeit an der TEMPO-Beamline am Synchrotron SOLEIL möchte ich Dr. Mathieu Silly und Dr. Lenart Dudy danken.

Für die Möglichkeit zur Teilnahme an zahlreichen Seminaren und Tagungen möchte ich mich beim SFB 1083 bedanken. Der Austausch mit Wissenschaftlern, die an vergleichbaren Themen arbeiten, hat viele neue Perspektiven und Ideen ermöglicht, die meine Arbeit weitergebracht haben.

Ich danke meinen Kommilitonen und Freunden Fynn, Mario, Philip und Till für die tolle Zeit, die wir all die Jahre zusammen verbringen konnten. Ihr habt meinen Weg maßgeblich mitgeprägt.

Den Bachelorstudenten Gustav Nolte und Jannick Peters, mit denen ich während der Promotion zusammen gearbeitet habe, danke ich für ihre hilfreichen Beiträge zu den wissenschaftlichen Arbeiten und für den freundschaftlichen Umgang.

Ich danke allen meinen Kollegen, Philip Keller, Dr. Christian Länger, Dr. André Portz, Dr. Julian Heep, Dr. Pascal Schneider, Dr. Tamam Bohamud, Karolin Pluschke, Aaron Herrmann, Mohit Jain und Sophie Göbel für die wissenschaftlichen und auch die unwissenschaftlichen Gespräche während meiner Promotion. Ganz besonders möchte ich Christian danken, der mich zu Beginn meiner Zeit in der Arbeitsgruppe eingearbeitet hat und mir auch danach mit freundschaftlichem Rat beiseite stand.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Eltern und an meinen Bruder. Ihr habt mich jederzeit auf alle erdenklichen Weisen unterstützt. Dankeschön!

---

Der letzte und wichtigste Dank gilt meiner Frau Sophia. Du hast mich während des Studiums und meiner Promotion immer bedingungslos unterstützt, aufgemuntert und mit mir mitgefiebert. VIELEN DANK!

## Eigenständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt zu haben, die ich in der Dissertation angegeben habe. Alle Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten Schriften entnommen sind, und alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, sind als solche kenntlich gemacht. Bei den von mir durchgeführten und in der Dissertation erwähnten Untersuchungen habe ich die Grundsätze guter wissenschaftlicher Praxis, wie sie in der ‚Satzung der Justus-Liebig-Universität zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis‘ niedergelegt sind, eingehalten. Ich stimme einer Überprüfung der Dissertation mittels Anti-Plagiatssoftware zu.

---

Ort, Datum

---

Unterschrift