

JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN  
GRADES DR. RER. NAT.

---

**Rastersondenmikroskopische  
Untersuchung der Bindungsmechanismen  
organischer Moleküle auf Oberflächen:  
Halogenbindung und Ullmann-Reaktion**

---

*Vorgelegt von:*  
Alexander IHLE

*Gutachter:*  
Prof. Dr. André SCHIRMEISEN  
Prof. Dr. Doreen MOLLENHAUER

28. September 2023

Datum der Disputation: 28. September 2023



*„A Ph.D. in physics with AFM is like a puzzle, it may drive you nuts, but once it's done, you'll be able to see the bigger picture... at a really really tiny scale!“*

ChatGPT, ein fortschrittliches Sprachmodell.



JUSTUS-LIEBIG-UNIVERSITÄT GIESSEN

# Zusammenfassung

Fachbereich 07

Institut für Angewandte Physik

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

## **Rastersondenmikroskopische Untersuchung der Bindungsmechanismen organischer Moleküle auf Oberflächen: Halogenbindung und Ullmann-Reaktion**

von Alexander IHLE

In dieser Dissertation werden die Mechanismen der Selbstassemblierung und die Bottom-Up-Syntheseprozesse halogener Aromaten auf Metalloberflächen behandelt. Dabei wird erstmalig die *Chemical-Bond-Imaging*-Methode eingesetzt, um mit einem Rasterkraftmikroskop die Adsorptionsgeometrie von Iodotriphenylen auf Ag(111)- und Cu(111)-Oberflächen zu studieren und somit die Triebkräfte der Selbstassemblierung zu entschlüsseln. Es hat sich herausgestellt, dass sich auf der Ag(111)-Oberfläche hauptsächlich Trimere und Tetramere bilden, auf Cu(111) jedoch überwiegend Monomere und Trimere, aber keine Tetramere. Als Hauptursachen wurden die Abschwächung des  $\sigma$ -Loches der Iodgruppe durch das Kupfersubstrat als auch die stärkere Molekül-Substrat-Interaktion auf Cu(111) herausgearbeitet. Die Zusammensetzung selbstassemblierter Strukturen kann damit über die Wahl des Substrats gesteuert werden. In einem weiteren Experiment wurde der Einfluss der dreidimensionalen Adsorptionsgeometrie organischer Vorprodukte auf den Bottom-Up-Reaktionsweg anhand von 9-X-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene (X = Br, I) auf Au(111), Ag(111) und Cu(111) nachvollzogen. Mittels konventioneller Rastersondentekniken und dem Einsatz der Sondenspitze als Werkzeug zur Zerlegung von Molekülclustern konnte der ungewöhnliche Reaktionsweg dieses Moleküls nachvollzogen werden. Die spezielle Adsorptionsgeometrie erlaubte in wenigen beobachteten Fällen die Kreuzkupplung mit 3-Bromo-4''iodo-p-terphenyl.



# *Abstract*

Fachbereich 07

Institut für Angewandte Physik

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades Dr. rer. nat.

## **Rastersondenmikroskopische Untersuchung der Bindungsmechanismen organischer Moleküle auf Oberflächen: Halogenbindung und Ullmann-Reaktion**

von Alexander IHLE

In this dissertation, the mechanisms of self-assembly and bottom-up synthesis processes of halogenated aromatic hydrocarbons on metal surfaces are examined. For the first time, the Chemical-Bond-Imaging method is used to study the adsorption geometry of iodotriphenylenes on Ag(111) and Cu(111) surfaces using a scanning probe microscope, allowing to uncover the driving forces of self-assembly. Results show that on Ag(111) surfaces, mainly trimers and tetramers form, while on Cu(111) primarily monomers and trimers are formed, with no tetramers observed. The main causes are found to be the weakening of the  $\sigma$ -hole of the iodine group by the copper substrate, as well as stronger molecule-substrate interactions on Cu(111). The composition of self-assembled structures can thus be controlled through substrate choice. In another experiment, the influence of the three-dimensional adsorption geometry of organic precursors on the bottom-up reaction path is traced using 9-X-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene (X = Br, I) on Au(111), Ag(111) and Cu(111). By using conventional scanning probe techniques and utilizing the tip as a tool for breaking down molecule clusters, the unusual reaction path of this molecule is traced. The specific adsorption geometry allowed for cross-coupling with 3-bromo-4''-iodo-p-terphenyl in a few observed cases.



# Danksagung

Besonderer Dank gilt meiner Familie, meinen Freunden und Arbeitskollegen, die mich fortwährend unterstützt und motiviert haben:

- Ich bin Prof. Dr. André Schirmeisen für die herzliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, die vertrauensvolle Zusammenarbeit und die Betreuung während der Promotion dankbar.
- Ich danke Prof. Dr. Doreen Mollenhauer für ihre Übernahme der Aufgaben als Zweitbetreuerin, die Begutachtung dieser Arbeit und die Beiträge ihrer Arbeitsgruppe zu den DFT-Rechnungen.
- Von Dr. Daniel Ebeling habe ich großzügige Unterstützung und konstruktives Feedback erhalten. Seine Expertise im Bereich der Rasterkraftmikroskopie und die anhaltende Hilfsbereitschaft ermöglichten dieses Projekt.
- Ich möchte mich bei Dr. Jalmar Tschakert für dafür bedanken, dass er mich die Geheimnisse des Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskops gelehrt hat und dass er mich sogar während seines Urlaubs telefonisch unterstützt hat.
- Die Gespräche mit Dr. Daniel Martin-Jimenez, Dr. Jack Schmidt und der ganzen AG Schirmeisen waren stets unterhaltsam, erhellend und ein Anker in stürmischen Zeiten.
- Vielen Dank an die Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann Wegner für die Zusammenarbeit. Besonders bedanken möchte ich mich für die Synthese der Vorprodukte und die Halogensubstitutionen.
- Ein besonderer Dank gilt meinen Kommilitonen, insbesondere Milad Ghanbarpour, Philipp Haas, Julian Bernhardt, Henrik Hess und Simon Bodenschatz. Wir sind während des Studiums zu einer Art Familie geworden. Und Familie kann man sich nun mal nicht aussuchen.
- Ich danke meinen Eltern, die meine Faszination für Naturwissenschaft und Technik früh entdeckt und stets gefördert haben.
- Special thanks to you, Dr. Qigang Zhong, for always making me glimpse the blue sky behind the clouds.
- Ich habe sehr von Steve R. Gunn und Sunil Patel profitiert, die diese LaTeX-Vorlage unter <http://www.latextemplates.com/template/masters-doctoral-thesis> zur Verfügung gestellt haben.
- Mein größter Dank gilt dir, Anne, für all deine Unterstützung und Liebe, die du mir auch in schwierigen Zeiten entgegengebracht hast. Danke.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>v</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1 Rastersondenmikroskopie . . . . .	3
2.2 Halogenbindungen . . . . .	22
2.3 Die oberflächengestützte Ullmann-Reaktion . . . . .	27
2.4 Molekulare Selbstassemblierung auf Oberflächen . . . . .	29
2.5 Eigenschaften der Münzmetalle . . . . .	30
<b>3 Experimentelle Methoden</b>	<b>35</b>
3.1 Versuchsaufbau . . . . .	35
3.2 Probenpräparation . . . . .	39
3.3 Gasphasenabscheidung der Moleküle . . . . .	40
3.4 Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül . . . . .	41
3.5 Driftkompensation im Abbildungsmodus bei konstanter Höhe . . . . .	42
3.6 Simulation von AFM-Bildern mit dem <i>Probe Particle Model</i> . . . . .	45
3.7 Vorbereitende Messungen . . . . .	46
<b>4 Steuerung der Selbstassemblierung über das Substratmaterial</b>	<b>49</b>
4.1 Iodotriphenylen als Modellsystem für die Selbstassemblierung . . . . .	51
4.2 Selbstassemblierte ITP-Strukturen auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	52
4.3 Die Dynamik des Selbstassemblierungsprozesses . . . . .	55
4.4 Einfluss der Substratbedeckung auf die Selbstassemblierung . . . . .	60
4.5 Adsorptions- und Bindungseigenschaften von Trimeren und Tetrameren	62
4.6 Einfluss der Prochiralität auf die Selbstassemblierung . . . . .	70
4.7 Adsorption von Monomeren: Unterschiedlich starkes Einrasten . . . . .	75
4.8 Atomar genaue Adsorptionsposition selbstassemblierter Strukturen im Vergleich zu Monomeren . . . . .	79
4.9 Zusammenfassung . . . . .	84
<b>5 Einfluss der 3D-Adsorption auf die Ullmann-Reaktion</b>	<b>87</b>
5.1 9-Bromo-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene . . . . .	89
5.2 Adsorption und Reaktionsweg von BTPA auf Cu(111) . . . . .	89
5.3 Reaktionsweg von ITPA auf Münzmetallen . . . . .	112

5.4	Kreuzkupplung von ITPA und IBrTP auf Cu(111) . . . . .	120
5.5	Kreuzkupplung von ITPA und ITP auf Cu(111) . . . . .	125
5.6	Zusammenfassung von Kapitel 5 . . . . .	130
<b>6</b>	<b>Gesamtzusammenfassung und Ausblick</b>	<b>133</b>
<b>A</b>	<b>Chemische Strukturen</b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Ergänzende Dokumentation zur Selbstassemblierung von ITP</b>	<b>137</b>
B.1	HT-Trimere auf Ag(111) . . . . .	145
B.2	Warum Trimere auf Ag(111) rotieren müssen . . . . .	148
<b>C</b>	<b>Ergänzende Dokumentation zur BTPA / ITPA</b>	<b>151</b>
	<b>Literatur</b>	<b>161</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Aufbau eines Rastertunnelmikroskops (STM) . . . . .	4
2.2	1D-Tunnelbarriere . . . . .	5
2.3	Messmodi in der Rastertunnelmikroskopie . . . . .	8
2.4	Rasterkraftmikroskop-Schema im Kontaktmodus . . . . .	10
2.5	Lennard-Jones-Potential . . . . .	12
2.6	Rasterkraftmikroskop im FM-Modus . . . . .	15
2.7	Resonanzkurve eines typischen Kraftsensors . . . . .	17
2.8	QPlus-Sensor . . . . .	17
2.9	Submolekulare Auflösung auf Molekülen . . . . .	20
2.10	Anisotrope Elektronenverteilung in Halogenen . . . . .	23
2.11	Typische Halogenbindungsmuster . . . . .	25
2.12	Reaktionsschema der oberflächengestützten Ullmann-Kupplung . . . . .	28
2.13	Selbstassemblierung auf Metalloberflächen . . . . .	30
2.14	(111)-Ebene des kubisch flächenzentrierten Gitters . . . . .	31
2.15	Oberflächenrekonstruktion der Au(111)-Ebene . . . . .	33
3.1	Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus . . . . .	36
3.2	Physikalische Gasphasenabscheidung . . . . .	41
3.3	Bestimmung von Stapelfolge und Kristallrichtungen im Ag(111)-Kristall . . . . .	46
4.1	Struktur von Iodotriphenylen . . . . .	52
4.2	Überblick über die selbstassemblierten ITP-Strukturen . . . . .	54
4.3	Formierung selbstassemblierter Cluster mit zunehmender maximaler Probentemperatur . . . . .	56
4.4	Abschätzung der Energiebarriere zur Trimerbildung auf Ag(111) . . . . .	58
4.5	Bedeckungsabhängigkeit der Clusterzusammensetzung . . . . .	61
4.6	Adsorptionskonfiguration und intermolekulare Bindungsmuster der Trimere . . . . .	63
4.7	Halogenbindungs- und Moleküladsorptionswinkel der Trimere auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	65
4.8	Adsorptionskonfiguration und intermolekulare Bindungsmuster der Tetramere auf Ag(111) . . . . .	68
4.9	Erwartete und tatsächliche Zusammensetzung von Trimeren aus R- ITP und S-ITP . . . . .	71

4.10	Erwartete und tatsächliche Zusammensetzung von Tetrameren aus R-ITP und S-ITP . . . . .	73
4.11	Atomar genau bestimmte Adsorptionsgeometrie der ITP-Monomere auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	76
4.12	Schemata der atomar genau bestimmten Adsorptionsgeometrie der jeweils bevorzugten und nicht-bevorzugten ITP-Monomere auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	77
4.13	Atomar exakte Adsorptionskonfiguration von selbstassemblierten ITP-Strukturen auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	83
5.1	Chemische Struktur von Dibromo-Bianthracene (DBBA) . . . . .	88
5.2	Chemische Struktur von Bromoterphenylanthracen (BTPA) . . . . .	90
5.3	Adsorption pristiner BTPA-Moleküle auf Cu(111) . . . . .	92
5.4	Adsorption von BTPA-Radikalen auf einer Cu(111)-Oberfläche . . . . .	94
5.5	Kreuzkupplungsversuche auf Cu(111) . . . . .	95
5.6	Reaktionsschritte von Bromoterphenylanthracen auf einer Au(111)-Oberfläche . . . . .	97
5.7	Übersicht über pristine BTPA-Moleküle auf Au(111) . . . . .	99
5.8	Übersicht über geclusterte BTPA-Moleküle . . . . .	101
5.9	Zerlegung des Clusters mithilfe der Sondenspitze . . . . .	103
5.10	Bildung von 3-Clustern ab 250 °C . . . . .	104
5.11	Spitzeninduzierte Radikalbildung . . . . .	107
5.12	Finale Produkte auf Au(111) . . . . .	109
5.13	Vermuteter Reaktionsweg des BTPA-Moleküls . . . . .	112
5.14	Adsorption von pristinen ITPA-Molekülen auf Au(111) . . . . .	113
5.15	Reaktionsweg von ITPA auf Au(111) . . . . .	115
5.16	Reaktionsweg von ITPA auf einer Ag(111)-Oberfläche . . . . .	119
5.17	Resultierende ITPA- und IBrTP-Strukturen nach Tempern auf 150 K .	121
5.18	Kreuzkupplungsintermediate zwischen ITPA und IBrTP auf Cu(111)	122
5.19	Kreuzgekuppeltes Produkt unter Ausbildung von C-C-Bindungen zwischen ITPA und IBrTP auf Cu(111) . . . . .	123
5.20	Kreuzintermediat zwischen ITPA und ITP auf Cu(111) . . . . .	127
A.1	Übersicht über die chemischen Strukturen . . . . .	135
B.1	STM-Übersichten zur halbautomatischen Klassifizierung . . . . .	138
B.2	Vergleichsstudie zur Selbstassemblierung auf Cu(111) . . . . .	139
B.3	STM-Übersichten der Adsorptionskonfiguration von Monomeren . .	140
B.4	Atomar präzise Adsorptionskonfiguration von Monomeren auf Cu(111)	141
B.5	Einrasten der ITP-Monomere auf Cu(111) . . . . .	142
B.6	Rohdaten der atomaren Adsorptionsgeometrie selbstassemblierter Strukturen . . . . .	143

B.7	Weitere atomar aufgelöste Adsorptionsgeometrie eines Trimers auf Ag(111) . . . . .	143
B.8	Weitere atomar aufgelöste Adsorptionsgeometrie eines Trimers auf Ag(111) . . . . .	143
B.9	Weitere Trimerkonfigurationen auf Ag(111) und Cu(111) . . . . .	144
B.10	Gedrehte Trimere auf Ag(111) . . . . .	145
B.11	Gedrehte Trimere auf Ag(111) . . . . .	146
B.12	Weitere Trimerkonfigurationen auf Cu(111) . . . . .	147
B.13	Warum Trimere auf Ag(111) rotieren müssen . . . . .	149
C.1	AFM-Simulationen des BTPA-Radikals . . . . .	152
C.2	Weitere Übersichtsbilder von BTPA auf Cu(111) bei 300 K . . . . .	152
C.3	Weitere STM-Übersichtsbilder für BTPA nach Tempern auf 250 °C . . . . .	153
C.4	Spektroskopiekurven zur Adsorptionshöhenbestimmung von ITPA auf Au(111) . . . . .	154
C.5	STM-Aufnahmen von Iod auf Au(111) . . . . .	155
C.6	Spektroskopien des 3-Clusters von ITPA-Molekülen auf Au(111) . . . . .	155
C.7	Inseln mit hexagonaler Symmetrie der Clustermerkmale auf Ag(111) . . . . .	156
C.8	Clusterbildung von ITPA-Molekülen auf dem Ag(111)-Substrat nach Tempern auf 200 °C . . . . .	157
C.9	Reaktionsweg von ITPA auf Cu(111) bis 300 K . . . . .	158
C.10	Resultierende ITPA-Strukturen auf Cu(111) bei 100 °C . . . . .	159
C.11	Resultierende ITPA-Strukturen auf Cu(111) bei 200 °C und 300 °C . . . . .	160



# Tabellenverzeichnis

2.1	Gitterparameter der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold . . . . .	32
3.1	Parameter des Sputterprozesses für eine Ag(111)-Oberfläche in mehreren Schritten . . . . .	39
4.1	Mittelwerte und Standardabweichungen der Halogenbindungswinkel und -längen für Trimere auf Cu(111) und Ag(111) . . . . .	66



# Kapitel 1

## Einleitung

Die kontrollierte Synthese zweidimensionaler kohlenstoffbasierender Nanostrukturen aus kleineren Bausteinen in einem Bottom-Up-Verfahren hat sich als vielversprechendes Werkzeug zur Herstellung von Funktionsmaterialien etabliert. Die dadurch hergestellten Strukturen, wie beispielsweise Ketten, zweidimensionale Netzwerke und Graphen-Nanobänder, finden in prototypischen elektronischen und optoelektronischen Bauelementen Anwendung und sind Grundlage für die Erforschung nachhaltiger Energietechnologien. [Sen+12; Wie+16; Wan+12; ZK19; Liu+22; Sch10]

Da bereits kleinste Abweichungen in der Geometrie der finalen Strukturen signifikante Auswirkungen auf die Materialeigenschaften haben, ist für den Erfolg der Synthese und eine hohe Ausbeute ein besonders tiefgreifendes Verständnis der beteiligten Reaktionsprozesse, der chemischen Umgebung und ein hohes Maß an Kontrolle über die Reaktion unerlässlich. [Zin+17; Bj6; MD+18]

Eine bessere Kontrollierbarkeit der Prozesse ergibt sich durch die Ausnutzung selektiver Verfahren und die Synthese auf Oberflächen. [LK15] Dort ermöglichen die katalytischen Eigenschaften des Substrats und die Beschränkung der Reaktion auf zwei Dimensionen die Herstellung neuer Strukturen, die über die Nass-Chemie nicht zugänglich sind. [Zho+19] Dadurch, dass die Moleküle mit der Oberfläche in Wechselwirkung treten, müssen bei der Planung des Experiments neben der reinen Molekül-Molekül-Wechselwirkung auch Molekül-Substrat-Wechselwirkungen bedacht und durch passende Materialauswahl angepasst werden. [Dai+16; TY22]

Die Abscheidung auf Oberflächen ermöglicht gleichzeitig, dass die Edukte, Intermediate und Produkte mit oberflächensensitiven Methoden untersucht werden können. Dazu gehören Methoden der Rastersondenmikroskopie (SPM), wie Rastertunnelmikroskopie (STM), Rasterkraftmikroskopie (AFM) und Rastersondenspektroskopie (STS) sowie weitere spektroskopische Techniken. Diese Methoden haben ein genaueres Verständnis der Bindungsmechanismen ermöglicht und neue Strategien zur Kontrolle der oberflächenchemischen Prozesse geschaffen. Insbesondere hat der Einsatz CO-terminierter Sondenspitzen in der Rasterkraftmikroskopie die Visualisierung einzelner Moleküle auf Oberflächen mit bisher unerreichter Auflösung

ermöglicht und neue Einblicke in die Adsorption von Molekülen auf Oberflächen gewährt. [Gro+09]

Die Wegbereiter des Erfolgs der Bottom-Up-Synthese waren unter anderem die Arbeiten zur kontrollierten Synthese von Graphen-Nanobändern auf Goldoberflächen sowie die hierarchische, schrittweise Synthese von einzelnen Molekülen hin zu Ketten und zweidimensionalen Netzwerken. [Cai+10; Bro+18; Ste+17]

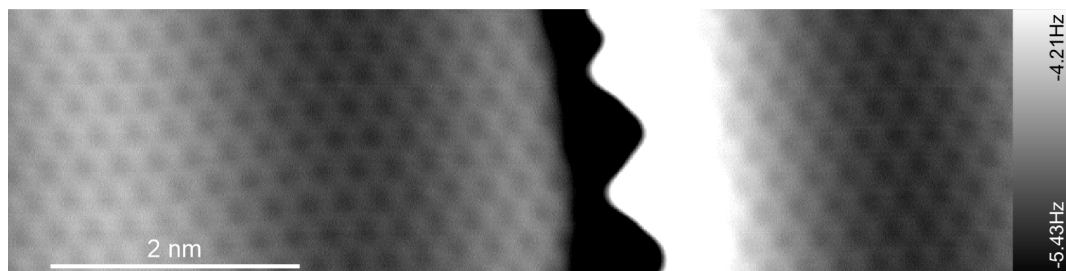
Neben der Synthese von kovalent gebundenen Kohlenstoffstrukturen eignet sich die Oberfläche auch dazu, funktionalisierte molekulare Vorprodukte durch Selbstassemblierung und Selbstorganisation reversibel zusammenzusetzen. [Yok+01] Durch die Vielzahl an möglichen Funktionalisierungen und nahezu beliebig variierbaren chemischen Strukturen lassen sich dadurch gezielt Cluster und Netzwerke mit spezifischer Geometrie realisieren. Solche selbstassemblierten Produkte kommen insbesondere bei der Herstellung poröser Netzwerke oder als Templat für die kontrollierte Adsorption von Nanopartikeln zum Einsatz. [Lia+09; Kud+09; CBB19]

Zum jetzigen Zeitpunkt sind die genauen Wirkmechanismen der Oberflächensynthese und der gegenseitige Einfluss von Intermolekularer- und Molekül-Substrat-Wechselwirkung nicht vollständig entschlüsselt. Viele bisherige oberflächenchemische Experimente wurden mithilfe der weniger ortssensitiven konventionellen Rastertunnelmikroskopie durchgeführt und ließen eine mehrdeutige Interpretation der gewonnenen Daten, unter anderem der Adsorptionsplätze der Moleküle, zu. [Wan+11; Ote+16; Jan+14] In dieser Arbeit wird erstmalig die sogenannte *Bond-Imaging-Methode* eingesetzt, um die Adsorptionspositionen der Moleküle während des Prozesses atomar genau zu bestimmen, um somit molekulare Selbstassemblierungsprozesse zu entschlüsseln. Es zeigt sich, dass sich die Zusammensetzung selbstassemblierter Strukturen über die Wahl des Substrats steuern lässt.

Neben den Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen spielt für die Bottom-Up-Synthese auch die chemische Struktur der Vorprodukte eine entscheidende Rolle. So ist bereits bekannt, dass zur Synthese von Graphen-Nanobändern aus funktionalisierten Vorprodukten die dreidimensionale Adsorptionsstruktur des Vorläufermoleküls die Reaktion erst ermöglicht. [KHG17] Bisher wurde jedoch nicht untersucht, inwiefern die dreidimensionale Adsorptionsgeometrie modifiziert und genutzt werden kann, um beispielsweise anstelle von Graphen-Nanobändern gekuppelte Hetero-Dimere zu erhalten. Hier wird in einer zweiten Studie daher die hochaufgelöste Rastersondenteknik eingesetzt, um die dreidimensionale Adsorption organischer Vorprodukte, deren 3D-adsorbierte Intermediate und Produkte zu untersuchen. Es stellt sich heraus, dass die spezifische dreidimensionale Adsorptionsgeometrie entscheidend für den Bottom-Up-Reaktionsweg ist und ausgenutzt werden kann, um verschiedenartige Moleküle kovalent zu koppeln.

## Kapitel 2

# Grundlagen



Um die Oberflächenreaktionen, Adsorptionsmechanismen und Selbstorganisation von Molekülen auf Oberflächen genau analysieren zu können, sind hochreine und defektfreie Substrate sowie eine stabile Adsorptionsposition der Moleküle unerlässlich. Daher wurden alle Experimente unter Ultrahochvakuumbedingungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Die wichtigste Methode zur Untersuchung war die Rastersondenmikroskopie. Daher wird im folgenden Kapitel auf die Grundzüge der Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie, den bildgebenden Mechanismus und auf die Erzielung von submolekularer Auflösung eingegangen.

Ferner sollen die für die Oberflächenreaktionen wichtigen Eigenschaften der verwendeten Münzmetalle als Substrate beleuchtet und die Halogenbindung sowie die Ullmann-Reaktion als Triebkräfte für die Anordnung der Präkursoren und den Reaktionsweg vorgestellt werden.

### 2.1 Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie (engl. scanning probe microscopy (SPM)) ist ein bildgebendes Verfahren, bei der eine Sonde meist rasterförmig eine Probe abtastet, um verschiedene Probeneigenschaften mit räumlicher Auflösung im nanometer- und atomaren Bereich aufzunehmen. Die an jedem Punkt des Rasters aufgenommene Information wird nach dem Scannen zu einem meist zweidimensionalen Falschfarben- oder Graustufenbild zusammengesetzt. [Voi15] Das 1982 von Binnig und Rohrer entworfene Rastertunnelmikroskop (engl. *scanning tunneling microscope* (STM)) gilt

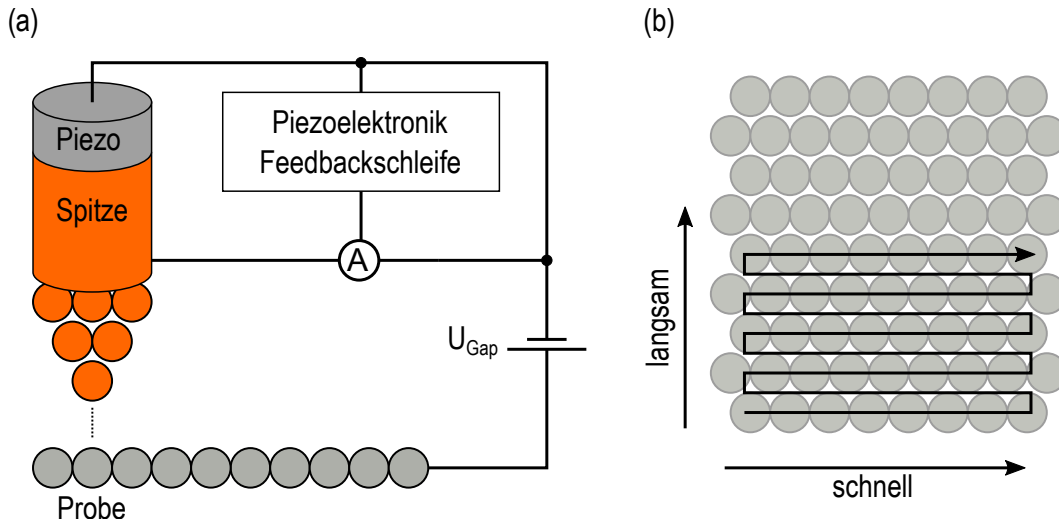


ABBILDUNG 2.1: Schematischer Aufbau und Funktionsweise eines Rastertunnelmikroskops (STM).

- (a) Funktionsprinzip. Zwischen der Metallspitze und einem elektrisch leitfähigen Substrat wird eine Spannung  $U_{Gap}$  angelegt und der resultierende Tunnelstrom  $I$  gemessen. Die Steuerung der Spitzenposition erfolgt über Piezomotoren. (nach [Voi15])
- (b) Rasterförmige Bewegung der Sonde über elektrisch leitfähiges Substrat

als das erste Rastersondenmikroskop und eröffnete vollkommen neue Wege zur Untersuchung von Festkörperstrukturen. Diese Entwicklung bescherte den Entdeckern 1986 den Nobelpreis in Physik. [BR86] Die unterschiedlichen Ausführungen von Rastersondenmikroskopen unterscheiden sich in den verwendeten Sonden, untersuchbaren Proben und Ansteuerungselektroniken. In dieser Arbeit kam hauptsächlich die Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz. Daher soll im Folgenden auf beide Rastersondentechniken eingegangen werden.

### 2.1.1 Rastertunnelmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop ist ein auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt basierendes Rastersondenmikroskop, mit welchem auf elektrisch leitfähigen Proben ortsaufgelöst Informationen erfasst werden können. Der Aufbau und das Funktionsprinzip des Rasterns sind in Abb. 2.1 dargestellt.

Zwischen einer scharfen Metallspitze und einem elektrisch leitfähigen Substrat wird eine Spannung  $U_{Gap}$  angelegt. Bei ausreichend kleinem Abstand von ca. einem Nanometer zwischen Spitze und Probe kann ein Tunnelstrom gemessen werden. [Voi15; Wie94] Dieser Tunnelstrom wird entweder genutzt, um physikalische Eigenschaften der Probe an der Oberfläche ortsaufgelöst zu vermessen oder um unter Variation des Abstands zwischen Spitze und Probe eine Topographie der Probe aufzunehmen.

Der Rasterprozess ist in Abb. 2.1b gezeigt. Die Spitze kann über Piezomotoren in den drei Raumrichtungen verschoben werden und bewegt sich so zeilenförmig über die Oberfläche. Aufgrund der sequentiellen Datenerfassung ergeben sich in der x- und y-Richtung unterschiedliche Scangeschwindigkeiten. Da das Bild Zeile für Zeile

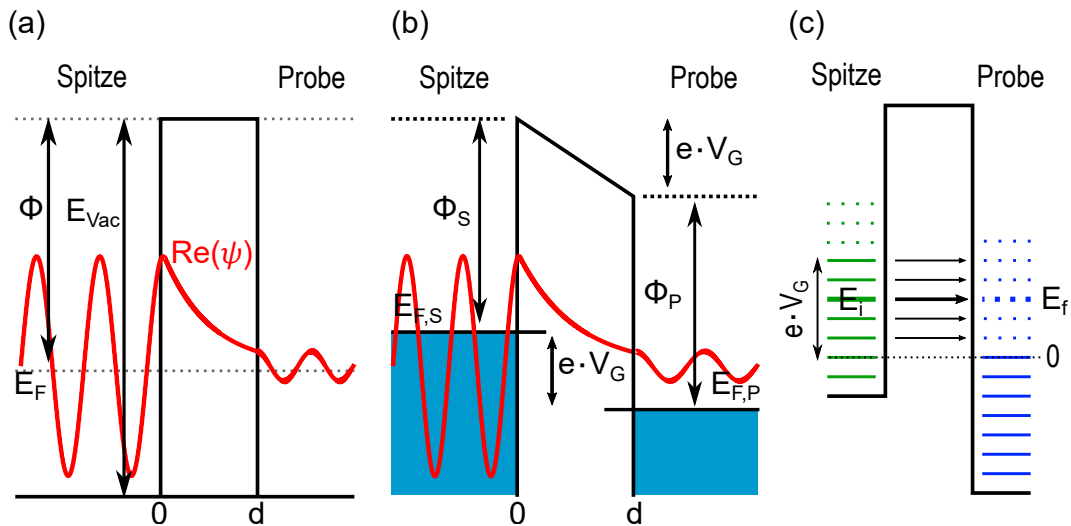


ABBILDUNG 2.2: Tunneleffekt im Rastertunnelmikroskop.

- (a) 1D-Tunnelbarriere zwischen einer metallischen Probe, einem Vakuumisolator und einer Metallspitze. Für kleine Abstände  $d$  können die Spitzenzustände in die Region der Probe eindringen.
- (b) Bei angelegter Spannung  $V_G$  können die Spitzenzustände zwischen der Fermienergie  $E_F$  der Spitze und  $E_F - eV_G$  in die Probe tunneln und dabei den Tunnelstrom erzeugen.
- (c) Energiezustände und Tunnelprozess im Bardeen-Modell bei positiver Bias-Spannung. (nach [Voi15])

zusammengesetzt wird, ist die effektive Scangeschwindigkeit in  $y$ -Richtung um ein Vielfaches langsamer als in  $x$ -Richtung. Zeitlich veränderliche Störeinflüsse können sich daher je nach Scanrichtung unterschiedlich stark auswirken.

### Quantenmechanische Beschreibung des Tunnelübergangs

Die Funktionsweise des Mikroskops basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt. Die theoretische Beschreibung des Tunnelübergangs zwischen elektrisch leitender Spitze, isolierendem Vakuum und leitendem Substrat kann dabei durch verschieden komplexe Modelle erfolgen.

Als einfaches Modell können sowohl Probe als auch Spitze als halb-unendliche Metalle mit identischer Austrittsarbeit  $\Phi$  modelliert werden. Zusätzlich wird das Problem lediglich in einer Dimension entlang der  $z$ -Achse betrachtet. Wie in Abbildung 2.2a gezeigt, wird das Vakuum als rechteckige Potentialbarriere zwischen  $z = 0$  und  $z = d$  der Höhe  $E_{vac}$  modelliert. In diesem klassisch verbotenen Bereich existiert jedoch quantenmechanisch eine nichtverschwindende Aufenthaltswahrscheinlichkeit für Elektronen, sodass es ihnen möglich ist, von der Spitze aus durch die Vakuumbarriere in das Probenmaterial überzugehen. [Voi15]

Die Wahrscheinlichkeitsdichte für das Auffinden eines getunnelten Elektrons rechts der Barriere ergibt sich aus dem Betragsquadrat der Wellenfunktion am Punkt  $z = d$ . Innerhalb der Barriere wählt man für die Wellenfunktion der Elektronen mit der Energie  $E = E_F$  den Ansatz

$$\Psi(z) = \Psi_0 \cdot e^{-\kappa z} \text{ mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m\Phi}{\hbar^2}} \text{ und } \Phi = E_{Vac} - E_F. \quad (2.1)$$

Dabei bezeichnet  $\Psi_0$  eine Normierungskonstante und  $m$  die Elektronenmasse. Innerhalb der Metalle existiert keine Barriere, sodass in diesen Bereichen die Wellenfunktion für freie Elektronen verwendet werden kann. Der Realteil der Wellenfunktion ist in Abb. 2.2a in rot dargestellt.

Die Wahrscheinlichkeit, ein Elektron rechts der Barriere zu finden ist proportional zur Wahrscheinlichkeitsdichte  $|\psi(d)|^2$  am Punkt  $d$ :

$$|\psi(d)|^2 = |\psi_0|^2 \cdot e^{-2\kappa d} \quad (2.2)$$

Die Tunnelwahrscheinlichkeit eines Elektrons kann somit über den Transmissionskoeffizienten, der das Verhältnis der Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichten vor und hinter der Barriere angibt, beschrieben werden:

$$T = \frac{|\Psi(d)|^2}{|\Psi(0)|^2} \approx e^{-2\kappa d} = \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m\Phi} \cdot d}{\hbar}\right) \quad (2.3)$$

Dieses einfache Modell zeigt bereits, dass der Transmissionskoeffizient exponentiell mit dem Spitzen-Proben-Abstand  $d$  und zugleich über die Wurzel der Austrittsarbeit  $\Phi$  abnimmt. [Voi15] Wird die Masse  $m$  als freie Elektronenmasse definiert und die Austrittsarbeit auf  $\Phi = 4.5$  eV gesetzt, was für Metalle typisch ist, so führt eine Variation des Spitzen-Proben-Abstands um 0.1 nm zu einer Erhöhung der Transmission um den Faktor 7.4. Aufgrund dieser sehr hohen Empfindlichkeit der Transmission vom Spitze-Probe-Abstand können äußerst hohe vertikale Auflösungen in  $z$ -Richtung des Rastertunnelmikroskops bis in den Pikometerbereich erzielt werden. Die hohe Empfindlichkeit bedingt ebenfalls, dass überwiegend das vorderste Spitzenatom zum Tunnelstrom beiträgt. Spitzenatome, die sich lediglich eine Atomlage weiter weg von der Probe (ca. 250 pm) befinden, tragen circa 150-fach weniger zum Tunnelstrom bei. [Voi15; Che07a]

Die Beschreibung des Tunneleffekts mithilfe einer eindimensionalen Barriere ist für eine qualitative Interpretation des Phänomens ausreichend, vernachlässigt jedoch wichtige Parameter. Zum einen wird die Spannungsdifferenz  $U_{Gap}$  zwischen Spitze und Probe nicht berücksichtigt, zum anderen wird nur ein einzelnes Elektron mit der Energie  $E_F$  betrachtet, anstatt die elektronische Struktur von Spitze und Probe einzubeziehen. Es existieren jedoch komplexere theoretische Modelle, die unter anderem die aus der Spannungsdifferenz resultierende trapezförmige Tunnelbarriere und die elektronischen Zustandsdichten der Metalle einfließen lassen. [Voi15]

Wird zwischen Spitze und Probe eine Gap-Spannung  $V_G$  angelegt und ein Tunnelstrom  $I$  messbar, so ist in diesem Fall die Barriere nicht rechteckig, sondern trapezförmig (siehe Abb. 2.2b). Um die Berechnung der Transmission dennoch vereinfacht durchführen zu können, verwendet man die semi-klassische Wentzel-Kramer-Brillouin-Methode (WKB-Methode), indem die nicht-rechteckige Potentialbarriere in mehrere schmale rechteckige Teilbarrieren zerlegt wird. Dann ergibt sich für die Transmission:

$$T = \exp \left( -2 \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_0^d \sqrt{U(z) - E} dz \right) \quad (2.4)$$

[God15; Voi15] Für rechteckige Barrieren ergibt sich die Lösung aus Gleichung 2.3. Für andere Barrierenformen kann die Gleichung numerisch gelöst werden.

Bisher beschränkten sich die beschriebenen Modelle auf lediglich eine Dimension. Diese eindimensionalen Modelle können nicht ohne Weiteres auf die Rastertunnelmikroskopie übertragen werden, bei der dreidimensionale Probleme gelöst werden müssen. Das Aufstellen von Wellenfunktionen und Finden der Anschlussbedingungen stellt sich in drei Dimensionen als sehr schwierig heraus. [Che07b] Eine Möglichkeit der theoretischen, räumlichen Betrachtung des Tunneleffekts wurde von Bardeen et al. entwickelt. In diesem Ansatz wird der Tunnelkontakt als zwei separate Systeme, bestehend aus Spitze und Barriere sowie Probe und Barriere modelliert. Die elektronischen Zustandsdichten folgen aus der Lösung der zeitunabhängigen Schrödingergleichung beider Untersysteme [Bar61; GW06] In drei Dimensionen besteht die Lösung der Schrödingergleichung in diesem Fall aus den vollständigen Wellenfunktionen von Probe und Spitze. Der Tunnelprozess wird mittels Störungstheorie durch Streuung eines Anfangszustandes (*engl.: initial state*)  $E_i$  in der Spitze zu einem Endzustand (*engl.: final state*)  $E_f$  in der Probe beschrieben. Dies ist in Abb. 2.2c verdeutlicht. Dort sind besetzte Zustände mit durchgehenden Linien und unbesetzte Zustände durch unterbrochene Linien dargestellt. Die Bias-Spannung zwischen Spitze und Probe verschiebt die Energieniveaus zueinander. Eine Streuung von Spitzen- zu Probenzuständen erfolgt nur im Bereich zwischen den beiden Fermi-niveaus von Spitze und Probe von besetzten zu unbesetzten Zuständen. [Voi15]

Für eine quantitative Aussage über den Tunnelstrom ist die Kenntnis der Wellenfunktionen von Spitze und Probe unabdingbar. Im Allgemeinen ist jedoch die atomare Struktur der Probe weder exakt bekannt noch einfach zu beschreiben. [Che07b] Tersoff und Hamann entwickelten aus dem Bardeen-Modell mithilfe einiger Approximationen eine Anwendung der störungstheoretischen Beschreibung des Tunneleffekts auf das Rastertunnelmikroskop. [TH85; GW06] Unter der Annahme, dass die Front der Spitze sphärische Symmetrie mit Radius  $R$  aufweist, tiefe Temperaturen herrschen und eine kleine Bias-Spannung  $V_G$  vorliegt, ergibt sich für den Tunnelstrom der Zusammenhang

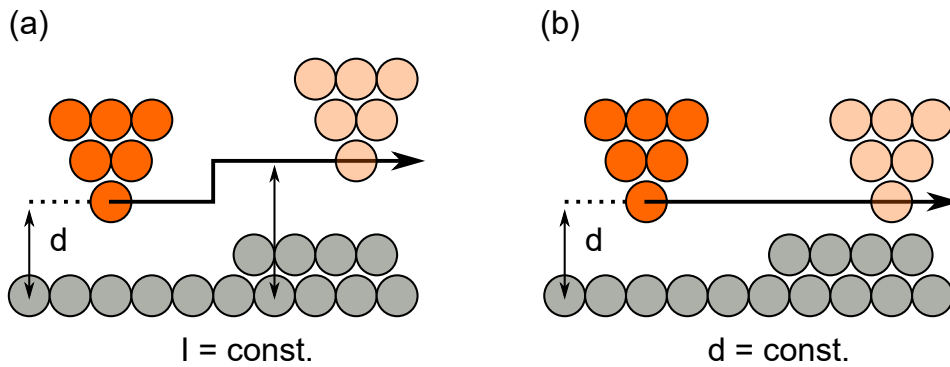


ABBILDUNG 2.3: STM-Messmodi. (a) Geregelter Messung bei konstantem Tunnelstrom  $I$  durch Variation des Spitzen-Probe-Abstands  $d$ . (b) Ungeregelter Messung bei konstanter Höhe

$$I \propto V_G \cdot n_t(E_F) n_s(E_F) \exp(2\kappa R) \quad (2.5)$$

mit

$$\kappa = \frac{2m\Phi}{\hbar}. \quad (2.6)$$

Dabei bezeichnen  $n_t$  und  $n_s$  die lokalen Zustandsdichten von Spitze und Probe am Ferminiveau und  $\Phi$  die effektive Höhe der Potentialbarriere. [Che07b]

Aus diesen Gleichungen geht hervor, dass mit dem Rastertunnelmikroskop bei kleinen Bias-Spannungen die lokale Zustandsdichte der Oberfläche abgebildet wird.

Die Zustandsdichte auf metallischen Oberflächen ist nicht immer konstant. An atomaren Stufenkanten, Defekten und Adsorbaten führt die Abschirmung einer Verunreinigung in einem Metall zu einer oszillierenden Ladungsdichte als Funktion des Abstands von der Verunreinigung, bekannt als Friedel-Oszillation. [CLE93; Zim72; AP16] Ebenfalls können adsorbierte Moleküle die lokale Zustandsdichte in beide Richtungen verändern und werden im geregelten Abbildungsmodus in der Topographie als Erhöhung oder Vertiefung sichtbar. Somit repräsentieren die aufgenommenen Daten nicht immer die exakte Topografie der Probe.

### Messmodi in der Rastertunnelmikroskopie

Beim Betrieb eines Rastertunnelmikroskops kann grundsätzlich zwischen einem unregelmäßigem Modus, bei dem die Spitze in einem konstanten Abstand über die Probe rastert (Constant-Height-Modus), und einem auf den Tunnelstrom geregelten Modus (Constant-Current-Modus) unterschieden werden. Beide Methoden sind schematisch in Abb. 2.3 dargestellt.

Der am häufigsten in der Rastertunnelmikroskopie eingesetzte Modus ist der Constant-Current-Modus (Abb. 2.3a), bei dem der Tunnelstrom durch Variation

der Spitzen-Probe-Distanz mithilfe einer Feedbackschleife konstant gehalten wird. Die Steuerung des Abstandes erfolgt mithilfe piezoelektrischer Bauelemente. Aus der aktuellen Stellposition des Piezos kann eine augenscheinliche Topografie der Probenoberfläche gewonnen werden. Durch den Einsatz einer Feedbackschleife wird die Gefahr eines Spitzen-Probe-Kontaktes, bei der die Sonde zerstört werden kann, minimiert und es können dadurch große Bereiche der Probe gescannt werden. Jedoch vergrößert sich in diesem Modus sowohl die Abtastzeit durch die kleinere Bandweite der Feedbackschleife als auch das Signalrauschen.

Im Constant-Height-Modus (Abb. 2.3b) wird die Spitze ungerichtet in einem festen Abstand zur Probe verfahren und dabei der Tunnelstrom aufgezeichnet. Messungen in diesem Modus lassen direkte Rückschlüsse auf die lokale Zustandsdichte am Fermi-niveau der Probe zu, da der Tunnelstrom nach dem Tersoff-Hamann-Modell proportional zu dieser ist. [TH85; Voi15] Ebenso kann im geregelten Modus auf die Zustandsdichte geschlossen werden. Auf Metalloberflächen adsorbierte CO-Moleküle erscheinen in der Topografie als Vertiefung.

Der größte Vorteil des Constant-Height-Modus ist die Geschwindigkeit der Datenaufnahme, da die Messzeit lediglich durch die Bandweite des Tunnelverstärkers, nicht jedoch durch die kleinere Bandweite der Rückkopplungsschleife limitiert ist. In der Praxis ergeben sich jedoch mehrere Nachteile: Um eine konstante Spitzen-Probe-Distanz zu gewährleisten, müssen sowohl der thermische Drift als auch das Kriechen der Piezomotoren minimiert werden. Daher führt man derartige Experimente in den häufigsten Fällen bei tiefen Temperaturen durch. Des Weiteren erfordert die niemals exakt parallel zueinander ausgerichteten Scanebene und Probenebene eine Implementierung aufwendiger Neigungskorrekturalgorithmen. Eine besondere Herausforderung stellen atomare Stufenkanten oder Adsorbate dar, die meist in der Größenordnung der Spitzen-Probe-Distanz liegen. Solche Störungen können dafür sorgen, dass es während des Scans zu einem unerwünschten Kontakt zwischen der Spitze und der Probe kommen kann. Daher beschränkt sich der Constant-Height-Modus meist auf kleinere Scanbereiche.

### 2.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Das Rastertunnelmikroskop macht sich den Tunnelstrom zwischen Spitze und Probe zunutze und setzt damit elektrisch leitende Proben voraus. Das Abbilden elektrisch isolierender Substrate ist nicht möglich. Bereits in frühen Experimenten mit Rastertunnelmikroskopen wurde beobachtet, dass bei kleinen Messabständen signifikante Krafteinwirkungen auf den Sensor die Messung beeinflussen. [Gie03] Diese Beobachtung führte zur Entwicklung des Rasterkraftmikroskops, bei welchem die auftretenden atomaren Kräfte zwischen Spitze und Probe gemessen werden. Es erweitert somit den Einsatzbereich der Rastersondenmikroskopie auf elektrisch isolierende Proben- und Spitzenmaterialien. Es wurde 1986 von Gerd Binnig, Calvin Quate und Christoph Gerber entwickelt. [BQG86]

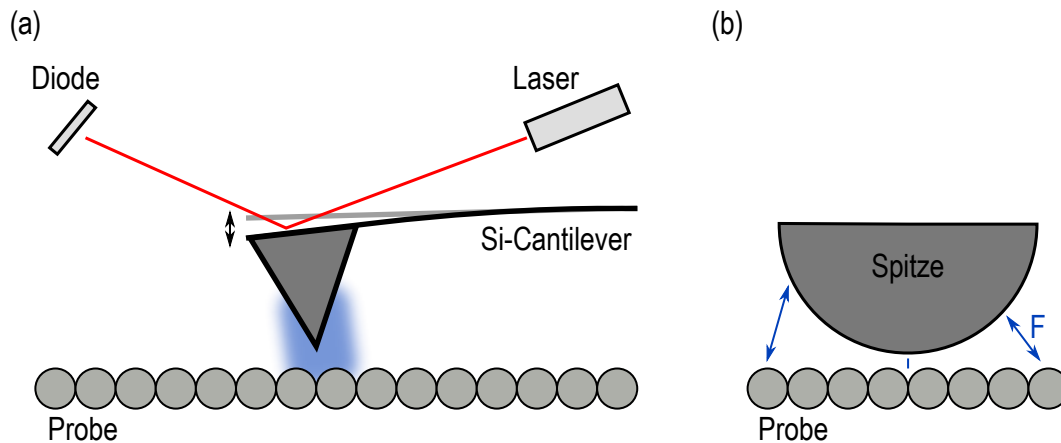


ABBILDUNG 2.4: Schema eines Rasterkraftmikroskops im Kontakt-Betriebsmodus  
 (a) Ein flexibler Silizium-Hebelarm verbiegt sich durch die Wirkung atomarer Kräfte. Die Verbiegung wird im Lichtzeigerprinzip detektiert.  
 (b) Detailansicht der Kontaktfläche. Es wirken gleichzeitig viele lang- und kurzreichweitige Kräfte auf die Spitze ein.

Eine schematische Darstellung eines Rasterkraftmikroskops im Kontakt-Betriebsmodus ist in Abb. 2.4 dargestellt. Um die atomaren Kräfte zu detektieren, wird in der Rasterkraftmikroskopie standardmäßig ein flexibler Federbalken mit geätzter Spitze (Cantilever) eingesetzt. Dieser besteht zumeist aus geätztem Silizium. Die Federkonstante des Cantilevers ist kleiner als die Kraftkonstante der atomaren Kräfte, sodass sich der Federbalken durch die auf ihn einwirkenden Kräfte verbiegt. Die Verbiegung kann unter anderem durch ein Lichtzeigerprinzip gemessen werden, indem ein Laserstrahl auf den Federbalken gerichtet und dessen Reflektion über eine Fotodiode detektiert wird. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie, bei welcher der Tunnelstrom hauptsächlich vom vorderen Atom der Spitze ausgeht, wirken in der Rasterkraftmikroskopie gleichzeitig verschiedene lang- und kurzreichweitige Kräfte unterschiedlichen Ursprungs auf den Kraftsensor ein (vgl. Abbildung 2.4b). Für das Erzielen atomarer Auflösung mit dem Rasterkraftmikroskop sind jedoch hauptsächlich kurzreichweitige Interaktionen verantwortlich, sodass zum Erzielen atomarer Auflösung ein höherer technischer Aufwand erforderlich ist. [Gie03] Im Folgenden sollen die wesentlichen Kräfte in der Rasterkraftmikroskopie kurz beschrieben werden.

### Kräfte in der Rasterkraftmikroskopie

Aufgrund der quantenmechanischen Natur der in der Rasterkraftmikroskopie auftretenden Kräfte ist deren exakte Beschreibung bis auf sehr wenige einfache Spezialfälle schwierig. Es existieren daher für die qualitative Beschreibung der Wechselwirkungen verschieden komplexe Modellpotentiale. Zu den langreichweitigen und in UHV-Bedingungen relevanten Kräften zählen unter anderem Van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte. Die bedeutsamste kurzreichweitige Kraft ist die Pauli-Repulsion.

### Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Die Van-der-Waals-Kraft, bzw. in diesem speziellen Sinne die *London-Dispersionskraft*, ist eine langreichweitige Kraft zwischen neutralen Atomen oder Molekülen ohne permanentes Dipolmoment. Sie beruht auf zeitlichen Fluktuationen der Elektronenverteilung um ein Atom oder Molekül. Diese Fluktuationen erzeugen elektrische Felder, die wiederum benachbarte Atome und Moleküle in deren Elektronenverteilung beeinflussen und dort temporäre Dipolmomente induzieren. Insgesamt folgt eine Netto-Anziehungskraft. Aufgrund der langen Reichweite treten Van-der-Waals-Kräfte früh im Annäherungsprozess zwischen Probe und Spitze auf und sind stark von der Spitzengeometrie abhängig. Spitzengeometrien mit hohem Aspektverhältnis erfahren geringere Van-der-Waals-Kräfte als stumpfe Sonden. [Gie09; Gie97; Lan+01]

Für den einfachen Fall zweier Edelgasatome ergibt sich ein Wechselwirkungspotential der Form

$$U_{VdW} = -\frac{C}{r^6}. \quad (2.7)$$

Dabei bezeichnet  $C$  eine Konstante. Dieses einfache Modell ist nicht ohne Weiteres auf eine AFM-Sonde und eine Probe anwendbar, da aufgrund des langreichweitigen Charakters nicht ausschließlich das vorderste Atom allein entscheidend ist. Für eine genauere Beschreibung des Potentials muss in diesem Fall über die Volumina von Spitze und Probe integriert werden. Approximiert man die Messspitze als Kugel mit Radius  $R$  und die Probe als halb-unendlichen Quader [Isr11; Voi15], so erhält man für das Wechselwirkungspotential

$$U_{VdW} = -\frac{H \cdot R}{6D}. \quad (2.8)$$

Dabei bezeichnet  $D$  den Abstand zwischen Spitze und Probe und  $H$  die materialabhängige Hamaker-Konstante, die die Stärke der Wechselwirkung angibt und im Bereich mehrerer Elektronenvolt (eV) liegt.

Für Spitze-Probe-Abstände von mehr als einem Nanometer dominiert die Van-der-Waals-Wechselwirkung. Bei kleineren Abständen spielen kurzreichweitige Kräfte, insbesondere die Pauli-Abstoßung eine tragende Rolle.

### Pauli-Abstoßung

Nähern sich Spitze und Probe soweit einander an, dass sich die äußeren Elektronenhüllen beider Materialien überlappen, so entstehen attraktive oder repulsive Wechselwirkungen. [Che07b] Wenn die Überlagerung der Elektronen-Wellenfunktionen die Gesamtenergie verringert, so sind die chemischen Bindungskräfte attraktiver

Natur. Für noch kleinere Abstände zwischen Spitze und Probe dominiert die Abstoßung zwischen den inneren Elektronenschalen. Diese repulsive Wechselwirkung setzt sich nicht nur aus der elektrostatischen Abstoßung der Elektronen in geschlossenen Schalen, sondern auch aus der Pauli-Repulsion, zusammen. [Voi15]

Die Pauliabstoßung kann quantenmechanisch mithilfe der Schrödingergleichung betrachtet und quantifiziert werden. Jedoch ist die exakte Lösung der Schrödingergleichung nur in sehr wenigen einfachen Fällen mit geringem Aufwand zu ermitteln. Daher wird für die Beschreibung des Wechselwirkungspotentials zwischen Spitze und Probe oft ein Modellpotential verwendet.

Ein häufig zur Anwendung kommendes Modell ist das Lennard-Jones-Potential, welches die Interaktion zwischen zwei neutralen Atomen beschreibt. Es enthält einen Term für den attraktiven Van-der-Waals-Teil und einen für die repulsive Wechselwirkung, welche aus Gründen der Vereinfachung proportional zu  $1/r^{12}$  sein soll:

$$U_{LJ} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.9)$$

Dabei bezeichnet  $\epsilon$  die Tiefe des Potentials,  $\sigma$  die Position, an der  $U = 0$  gilt und  $r$  den Abstand der Atome voneinander. [Voi15; Dai08] Eine Darstellung des Lennard-Jones-Potentials und der zugehörigen Kraft ist in Abbildung 2.5 gezeigt.

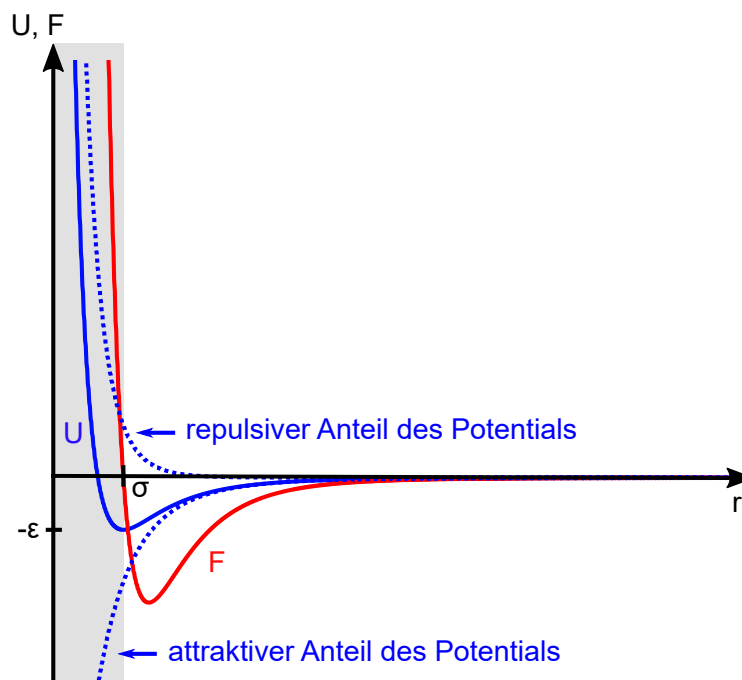


ABBILDUNG 2.5: Das Lennard-Jones-Potential als Modell zur quantitativen Beschreibung der Spitzen-Probe-Wechselwirkung. Im grau schattierten Bereich ist die Kraft repulsiv, sonst attraktiv. Blau: Potential, Rot: Kraft (nach [Voi15])

Das Wechselwirkungspotential  $U$  ist als blaue durchgezogene Linie in Abhängigkeit des Atomabstands  $r$  gezeichnet. Es setzt sich aus dem attraktiven Van-der-Waals-Beitrag und einem repulsiven Anteil zusammen (beide gestrichelt). Die resultierende Kraft  $F$  ist rot dargestellt. Sie ist für große Abstände zunächst attraktiv ( $F < 0$ ). Bei kleinen Abständen dominiert der repulsive Anteil des Potentials, was zu einer starken Abstoßung führt.

### Elektrostatische Wechselwirkung

Eine weitere Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze stellt die elektrostatische Interaktion dar, welche langreichweitigen Charakter besitzt und dann auftritt, wenn sich Ladungen auf der Spitze oder Probe befinden. Sie tritt ebenfalls dann auf, wenn sowohl Spitze als auch Probe elektrisch leitend sind und unterschiedliches elektrisches Potential aufweisen. Eine weitere Komponente der elektrostatischen Interaktion ist das permanente Dipolmoment von funktionalisierten Metallspitzen. Diese Spitzen haben eine bestimmte Ausrichtung des Dipols, was zu elektrostatischen Wechselwirkungen mit polaren Molekülen führen kann. [Eli+16; EPP19]

Zur Modellierung dieses Systems eignet sich ein Kondensator mit abstandsabhängiger Kapazität  $C(z)$ . Die Änderung der elektrischen Energie des Kondensators in Abhängigkeit der Potentialdifferenz  $\Delta V$  ist dann gegeben durch

$$E_{el} = \frac{1}{2} C(z) (\Delta V)^2. \quad (2.10)$$

[Voi15] Zur Potentialdifferenz trägt sowohl die Bias-Spannung als auch die Kontaktpotentialdifferenz bei. Die elektrostatische Kraft folgt aus dem negativen Gradienten des Potentials:

$$F_{el} = -\frac{1}{2} \frac{\partial C(z)}{\partial z} (\Delta V)^2. \quad (2.11)$$

Modelliert man die Probe als halb-unendlichen Quader und die Spitze als Kugel auf einem Kegel [SJ+99], so ergibt sich im Fall  $z \ll R$  für die resultierende Kraft näherungsweise

$$F_{el} \approx \pi \epsilon_0 \frac{R}{z} (\Delta V)^2. \quad (2.12)$$

[Voi15] Dabei bezeichnet  $R$  den Durchmesser der als Sphäre modellierten Spitze,  $z$  den Abstand zwischen Probe und Spitze und  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante.

Da langreichweitige Kräfte in der Rasterkraftmikroskopie meist unerwünscht sind, wählt man die Bias-Spannung so, dass  $\Delta V$  und damit die elektrostatische Wechselwirkung verschwindet.

### Erzielen atomarer Auflösung unter stabilen Bedingungen

Der Betrieb eines Rasterkraftmikroskops erfordert im Vergleich zum Rastertunnelmikroskop höhere Anforderungen an den Messaufbau zum Erzielen atomarer Auflösungen:

Die auftretenden Van-der-Waals-Kräfte sind immer attraktiver Natur und sehr langreichweitig. Zudem weisen die im (quasi-)statischen Modus eingesetzten Cantilever eine Federkonstante auf, die deutlich kleiner als die Kraftkonstante der atomaren Bindungen ist, um eine detektierbare Verbiegung des Hebelarms zu ermöglichen. [Gie09] Die Kombination resultiert in instabilen Abbildungsbedingungen, da das Heranführen des Kraftsensors an die Probe ab einer kritischen Distanz zum plötzlichen Schnappen der Spitze an die Probe führt. Dadurch kann zum einen nicht die gesamte Kraft-Abstands-Kurve aufgezeichnet werden, zum anderen kommt es dadurch zum Abrieb an Probe und Spitze. [SAF07] Um dennoch stabile Abbildungsbedingungen zu erreichen, können Kraftsensoren mit höherer Federkonstante gewählt werden. Dies wiederum führt zu deutlich kleineren Auslenkungen des Federbalkens, die nicht mehr mit dem Lichtzeigerprinzip, sondern nur aufwändig interferometrisch erfasst werden können. Eine andere Methode sieht vor, den Federbalken extern zu Schwingungen mit großer Amplitude anzuregen, um die effektive Rückstellkraft zu erhöhen. [SAF07] Hohe Amplituden bergen wiederum den kritischen Nachteil, dass damit langreichweitige Wechselwirkungen die Interaktion zwischen Spitze und Probe dominieren. Für die Erzielung atomarer Auflösung müssen jedoch die kurzreichweitigen Kraftanteile, die auf atomarer Skala variieren, erfasst werden. [Gie03; Gie09; SGL11b]

Im dynamischen Betriebsmodus des AFM kann der Einfluss langreichweitiger Kraftanteile durch die Wahl sehr kleiner Schwingungsamplituden im Bereich weniger hundert Pikometer minimiert werden. [Gie03]

### Dynamische Rasterkraftmikroskopie im frequenzmodulierten Betriebsmodus

Bei der dynamischen Rasterkraftmikroskopie wird die Messsonde kontinuierlich in Schwingung versetzt und dabei entweder die Amplitudenänderung oder die Frequenzverschiebung genutzt, um die zwischen Spitze und Probe wirkenden Kräfte zu untersuchen. [Alb+98; MWW87; SAF07] Im frequenzmodulierten Modus (FM-Modus) wird der Kraftsensor über eine Rückkopplungsschleife stets resonant angeregt und damit die Änderung der Resonanzfrequenz direkt nachgeführt. Die während der Messung auf den Sensor wirkenden Kraftgradienten zwischen der Sonde und Probe  $k_{ts}$  verändern die Resonanzfrequenz gemäß

$$\Delta f \approx \frac{k_{ts}}{2k} \cdot f_0 = -\frac{1}{2k} \frac{\partial F_{ts}}{\partial z} \cdot f_0. \quad (2.13)$$

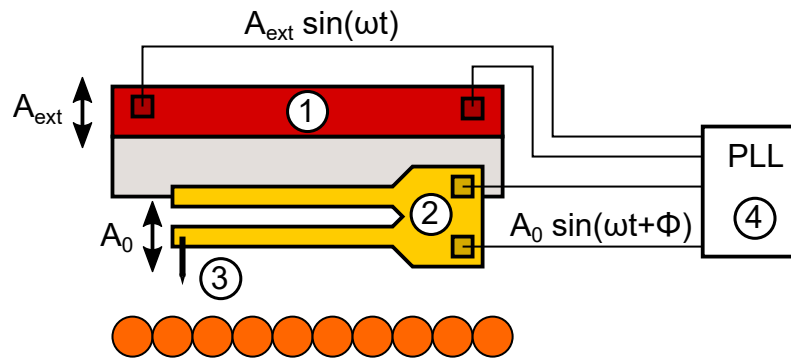


ABBILDUNG 2.6: Rasterkraftmikroskop im FM-Modus

- (1) Piezoelement
- (2) Stimmgabel-Kraftsensor (qPlus-Sensor)
- (3) Wolframspitze
- (4) Phasenregelschleife

[SAF07] Die Frequenzverschiebung ist somit proportional zum Kraftgradienten der Spitze-Probe-Wechselwirkung.

Für diese Näherung gelten die Einschränkungen, dass zum einen die Kraftkonstante der Spitzen-Probe-Interaktionen  $k_{fs}$  sehr viel kleiner ist als die Federkonstante des Sensors  $k$  und zum anderen  $k_{fs}$  über den gesamten Schwingungsbereich des Sensors konstant ist. [Gie03] Für die in dieser Arbeit eingesetzten *qPlus-Sensoren* bei kleinen Schwingungsamplituden sind die Einschränkungen erfüllt.

Um die Anregung mit der Resonanzfrequenz zu ermöglichen, muss über eine Rückkopplungsschleife die Phasendifferenz zwischen dem Anregungssignal und der Sensorantwort stets auf  $90^\circ$  festgesetzt werden. Dazu wird entweder das Auslenkungssignal phasenverschoben zurückgeführt oder eine Phasenregelschleife (PLL) verwendet. [Alb+98; Lop+98] Die PLL ermöglicht die Einstellung einer Referenzfrequenz und gibt ein Signal aus, das proportional zur Differenz zwischen der Eingangsfrequenz  $f$  und der Referenzfrequenz ist. Dieses Ausgangssignal kann entweder als Abstandsregelparameter verwendet werden, um unter Variation des Abstandes die Frequenzverschiebung konstant zu halten (*engl.: Constant Frequency Shift Mode*) oder um dieses bei konstantem Spitze-Probe-Abstand direkt abzubilden (*engl.: Constant Height Mode*).

Neben der Phasenregelschleife wird zumeist ein weiterer Regelkreis eingesetzt, um die resultierende Schwingungsamplitude konstant zu halten. Dies dient dazu, Störsignale in den Messdaten zu minimieren und das Rückschließen auf die resultierende Kraft zu ermöglichen. [Gie09]

Eine beispielhafte Anordnung für den dynamischen Messmodus ist in Abb. 2.6 gezeigt. Zur Anregung des Kraftsensors wird ein Piezoelement (1) verwendet, welches durch ein periodisches Spannungssignal mit der Amplitude  $A_{ext} \sin(2\pi f_{ext} t)$  schwingt. Der Kraftsensor (2) (siehe Kapitel 2.1.2) ist mit einem der beiden Ausleger

am Anregungspiezo befestigt. Das Antwortverhalten der absoluten Amplitude des Kraftsensors  $A_0$  ist gegeben durch

$$A_0(f) = \frac{A_{ext}}{\sqrt{\left(1 - \frac{f_{ext}^2}{f_0^2}\right)^2 + \frac{f_{ext}^2}{f_0^2 Q^2}}}. \quad (2.14)$$

Dabei bezeichnet  $f_0$  die Eigenfrequenz des Kraftsensor-Hebelarms,  $f_{ext}$  die Frequenz der externen Anregung durch das Piezoelement und  $Q$  den Gütefaktor der Anregung.

Zwischen dem Anregungs- und Antwortsignal bildet sich eine Phasenverschiebung gemäß

$$\varphi = \arctan\left(\frac{f_{ext}}{Q \cdot f_0 \cdot \left(1 - \frac{f_{ext}^2}{f_0^2}\right)}\right) \quad (2.15)$$

aus.

Abbildung 2.7 zeigt die aus Gleichung 2.14 folgenden typische Resonanzkurven für den Spezialfall linearer Kräfte. In ausreichendem Abstand von der Probe ist keine Frequenzverschiebung vorhanden und der Ausleger schwingt mit seiner Eigenfrequenz (hier: 26 kHz, schwarze Kurve) und einer Amplitude von  $A_0 = 1$  nm. Die Anregungsamplitude beträgt 0,1 nm bei einem Gütefaktor von  $Q = 10000$ .

Wirkt nun ein negativer Kraftgradient zwischen Probe und Spitze, so erhöht sich die Resonanzfrequenz um den Betrag  $\Delta f$  gemäß Gleichung 2.13. Die daraus folgende Resonanzkurve ist rot dargestellt. Die Phasenregelschleife adaptiert die resultierende Resonanzfrequenz und gibt ein Spannungssignal proportional zur Verschiebung  $\Delta f$  zurück. Positive Kraftgradienten verschieben die Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen (blaue Kurve).

Im Allgemeinen sind die auftretenden Kräfte nichtlinear, was zu einer Deformation der in 2.7 gezeigten Kurven führt. [PG02; HES06]

Die Sensitivität der Messung hängt maßgeblich vom minimal detektierbaren Kraftgradienten  $\partial F/\partial z$  ab. Dieser ergibt sich zu

$$\frac{\partial F}{\partial z} \Big|_{\min} = \sqrt{\frac{4k \cdot k_B T \cdot B}{2\pi f_0 \cdot Q \cdot \langle A_0^2 \rangle}} \quad (2.16)$$

[SAF07] Dabei beschreibt  $T$  die Temperatur,  $B$  die Bandweite der Messung und  $\langle A_0^2 \rangle$  die mittlere Amplitude. Hohe Gütefaktoren  $Q$  im Vakuum ermöglichen damit hohe Auflösungen.

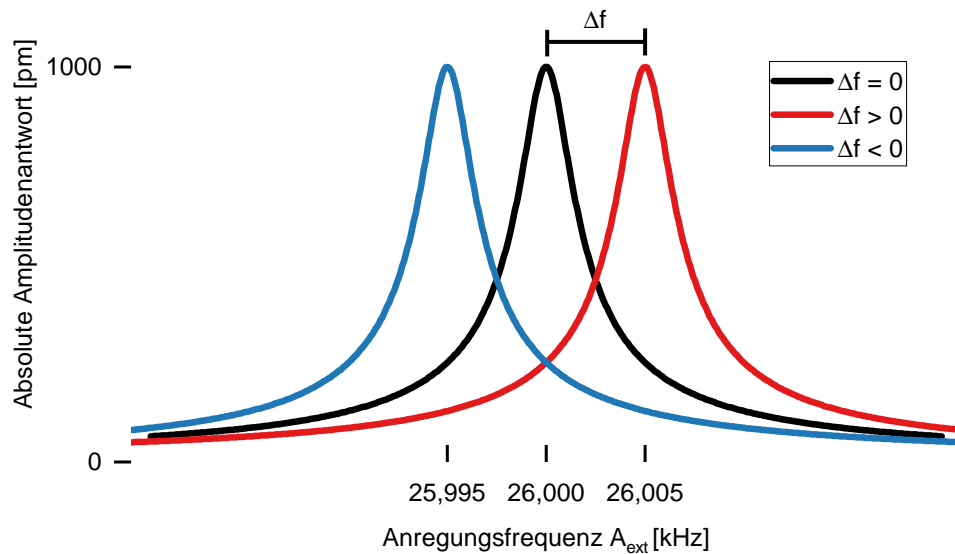


ABBILDUNG 2.7: Resonanzkurven eines typischen Kraftsensors im dynamischen Modus ohne Interaktion (schwarz), mit positiver Frequenzverschiebung (rot) und negativer Frequenzverschiebung (blau). Parameter:  $Q = 10.000$ ,  $A_{ext} = 0.1 \text{ nm}$ ,  $f_0 = 26 \text{ kHz}$ .

Giessibl u.a. entwickelten den sogenannten *qPlus*-Kraftsensor, der aufgrund seiner Bauweise hohe Gütefaktoren, kleine Schwingungsamplituden und eine piezoelektrische Erfassung der Schwingungseigenschaften ermöglicht. [Gie98; Gie19]

### QPlus-Sensoren

Für die Sensoren in der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie eignen sich insbesondere Materialien und Bauteile, die besonders frequenzstabil sind. Die in modernen Uhren eingesetzten Quartzstimmgabeln (*engl.: tuning forks*) sind aufgrund ihrer Materialeigenschaften, geringen Größe und hoher Verfügbarkeit für den Einsatz als Kraftsensoren prädestiniert. [Gie09; Gie19]

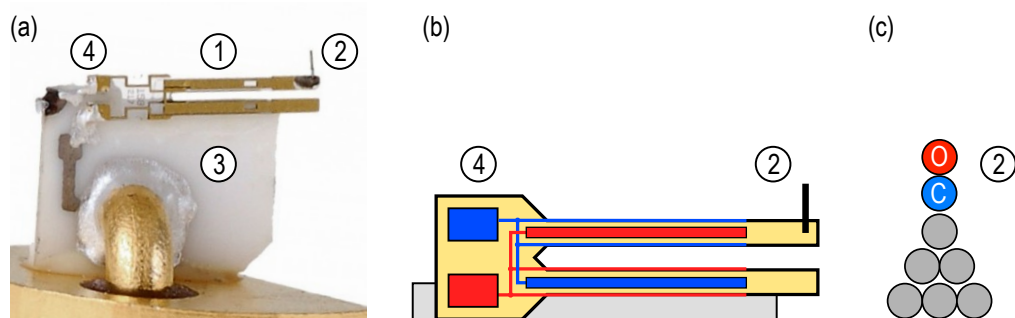


ABBILDUNG 2.8: QPlus-Kraftsensor

(a) Fotografie eines QPlus-Sensors ([Sti])

(b) Schematische Darstellung der Goldelektroden zur Schwingungsmessung

(c) Mit einem CO-Molekül funktionalisierte Wolframspitze

Die Sensoren werden aus einkristallinem Quarz geätzt, was die Resonanzfrequenzabhängigkeit von der Temperatur aufgrund der Materialeigenschaften des Quarzes minimiert. Zudem ermöglichen Quarzsensoren die direkte Messung der mechanischen Oszillationen der Ausleger aufgrund des piezoelektrischen Effekts. Eine externe Messung der Schwingungseigenschaften per Lichtzeiger oder Interferometrie ist nicht nötig. Des Weiteren ergeben sich beim Einsatz von Quarz-Stimmgabeln im Vakuum hohe Gütefaktoren  $Q$  im Bereich von 10.000 bis 100.000. [Gie19]

Die ursprüngliche Nutzung der Quartzstimmgabeln als Kraftsensoren sah vor, dass beide Ausleger der Stimmgabel gegeneinander schwingen. Für die Messung atomarer Kräfte muss jedoch an einer der beiden Ausleger eine Messspitze befestigt werden. Die zusätzliche Masse verringert den erzielbaren Gütefaktor enorm. [Gie19; Ryc01]

Um dennoch hohe Gütefaktoren zu erzielen, wird einer der Ausleger an einem im Vergleich massereichen Substrat festgeklebt. Der verbleibende Ausleger wird mit einer Spitze ausgestattet. Dieser modifizierte Stimmgabelsensor wird aufgrund des höheren Gütefaktors auch als *QPlus-Sensor* bezeichnet. [Gie98; Gie19]

Der Aufbau eines solchen Sensors ist in Abb. 2.8a,b dargestellt. Die Quartzstimmgabel (1) ist am oberen Ausleger mit einer Wolframspitze (2) verklebt und mit dem unteren Ausleger an einem Keramikblock (3) befestigt. Die Ausleger selbst sind mit orthogonal zueinander ausgerichteten Goldelektroden ummantelt, um mittels des piezoelektrischen Effekts die Auslenkung des Federbalkens zu bestimmen. Die Kontaktierung der Elektroden erfolgt am linken Ende der Stimmgabel (4).

Verbiegt sich der obere Federbalken, so bilden sich aufgrund der mechanischen Verspannungen im Quarzkristall Oberflächenladungen, die an den Elektroden aufgenommen werden. Zur Detektierung der Auslenkung genügt ein Strom-Spannungswandler in kurzer Distanz zum Sensor. [Gie09]

QPlus-Sensoren ermöglichen somit die stabile Detektierung kurzreichweitiger Kräfte durch eine hohe Federkonstante von  $k = 1800 \text{ N/m}$ , kleinen Oszillationsamplituden, hohen Gütefaktoren und der Selbstdetektion der Schwingungseigenschaften. [Gie09; Gie19]

Um auch Moleküle mit atomarer Auflösung abzubilden, wird die am Kraftsensor angebrachte Spitze durch Atome oder ganze Moleküle funktionalisiert. Abbildung 2.8c zeigt schematisch die Funktionalisierung mit einem Kohlenstoffmonoxidmolekül.

### Submolekulare Auflösung mittels funktionalisierter Spitzen

Die Entwicklung des Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskops ebnete den Weg zur Abbildung und Manipulation einzelner Atome und Moleküle auf Oberflächen. Während es zunächst möglich war, mittels Rastersondenmikroskopie bereits kurz nach deren Einführung atomare Auflösung auf diversen Substraten zu erreichen,

gestaltete sich das Erzielen derartiger Auflösungen auf einzelnen Molekülen schwierig. Das schwache Signal-Rausch-Verhalten, die Mobilität der Moleküle auf dem Substrat sowie die chemische Reaktivität der zumeist eingesetzten Metallspitzen stellen die Hauptschwierigkeiten dar. [Jel17]

Die konventionell eingesetzten Spitzen erschweren die submolekulare Abbildung, insbesondere auf schwach bindenden Substraten, da die hohe Reaktivität der Spitze in der Regel zu einer lateralen oder vertikalen Manipulation des untersuchten Moleküls während der Abbildung führt, lange bevor die für atomaren Kontrast verantwortlichen repulsiven Wechselwirkungen dominieren. [Jar15]

Mittels Rastertunnelmikroskopie wurden zu Beginn zwar erfolgreich submolekulare Merkmale abgebildet, jedoch wichen diese Strukturen aufgrund der Sensitivität der Rastertunnelmikroskopie für die elektronische Struktur der äußeren Molekülorbitale stark von der chemischen Struktur der untersuchten Moleküle ab. [Jar15]

Die innere Bindungsstruktur eines Moleküls wurde erstmals 2008 mittels der Rastertunnel-Wasserstoff-Methode (engl. *scanning tunneling hydrogen microscopy (STHM)*) sichtbar. Dabei wird molekularer Wasserstoff während der Messung in die Vakuumkammer geleitet, der aufgrund der niedrigen Temperatur von Probe und Spitze in der Vakuumbarriere kondensiert und je nach Grad der Pauliabstoßung das STM-Signal moduliert. [Tem+08]

Der Durchbruch zur Erlangung submolekularer Auflösung mittels frequenzmodulierter Rasterkraftmikroskopie wurde 2008 von Gross et al. durch die Abbildung der chemischen Struktur von Pentacenmolekülen erzielt. [Gro+09] Indem die Spitze mit einem einzelnen Kohlenmonoxid (CO)-Molekül versehen wurde, konnte diese chemisch passiviert und gleichzeitig die Distanz zwischen dem Molekül und der Spitze vergrößert werden. Das Molekül lässt sich so in einem viel geringeren Abstand abbilden, bei dem die abstoßenden Pauli-Kräfte zum Tragen kommen und einen atomaren Kontrast erzeugen. Gleichzeitig werden durch das CO-Molekül die attraktiven Wechselwirkungen, welche meist eine Manipulation der untersuchten Moleküle auslösen, minimiert. Hauptverantwortlich für den hohen Abbildungs-kontrast sind jedoch laterale Verbiegungen des CO-Moleküls, auf die später eingegangen wird.

Abbildung 2.9 zeigt die chemische Struktur (a) und Aufnahmen eines Iodotriphenylenmoleküls auf einer Silberoberfläche mithilfe einer CO-funktionalisierten Spitze in verschiedenen Abbildungsmodi (b,c). Die mit dem Rastertunnelmikroskop im ge-regelten Modus erstellte Topografie (b) ermöglicht die Identifizierung des Halogens und des Molekülkörpers. Die Ringe des Triphenylen-Moleküls sind als kreisförmige Plateaus etwas hervorgetreten sichtbar. Die chemische Struktur des Moleküls offenbart sich im Frequenzverschiebungsbild der Rasterkraftmikroskopieaufnahme (c). An den Atom- und Bindungspositionen treten helle Merkmale hervor, die sich aus

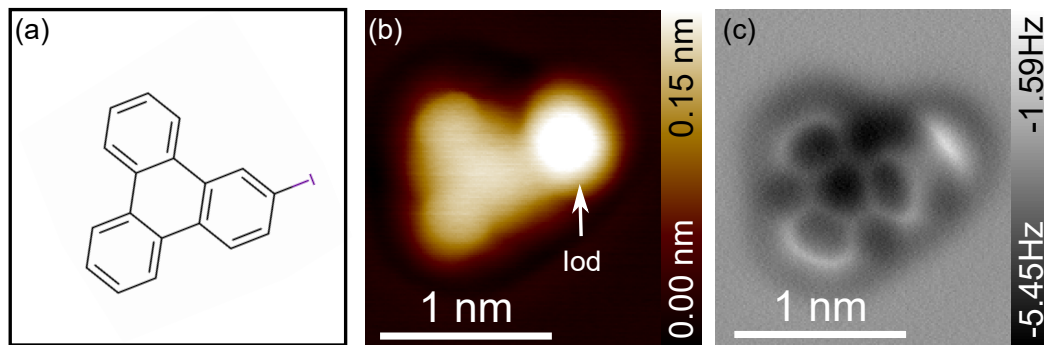


ABBILDUNG 2.9: Erzielung submolekularer Auflösung von Iodotriphenylen-Molekülen auf einer Ag(111)-Oberfläche

(a) Chemische Struktur

(b) Topographie der rastertunnelmikroskopischen Abtastung bei konstantem Tunnelstrom

(c) Frequenzverschiebungsbild im frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopiemodus bei konstanter Abbildungshöhe

Abbildungsparameter: (b)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$  (c)  $U = -0.54 \text{ mV}$ ,  $dz = 85 \text{ pm}$  im Vgl. zum Referenzabstand bei  $U = 100 \text{ mV} / I = 10 \text{ pA}$

repulsiven Wechselwirkungen zwischen der Probe und Spitze sowie Spitzenrelaxationen ergeben und der Struktur des Moleküls zugeordnet werden können.

Im Folgenden soll kurz auf die kontrastgebenden Mechanismen eingegangen werden:

Aufgrund der ausgeprägten Lokalisierung der elektronischen Dichte direkt über den atomaren Positionen und kovalenten Bindungen des Moleküls ist die Pauli-Abstoßung am stärksten, wenn die funktionalisierte Sonde direkt über den Atomen und Bindungen positioniert ist. Somit kann eine ausreichend spitze Sonde die Position der Atome des Moleküls abbilden. Die Art und Stärke des erzielten Bildkontrastes hängt insbesondere von der Funktionalisierung der Sonde ab. [Jar15]

Statt mit CO-Molekülen können AFM-Spitzen unter anderem auch mit Chlor oder Xenon funktionalisiert werden, um submolekulare Auflösungen zu erzielen. [Moh+13] Der höchste Bildkontrast wird bei der Verwendung von CO-funktionalisierten Spitzen erzielt und ist hauptsächlich durch die laterale Flexibilität des Moleküls begründet.

Wird ein Molekül mit CO-funktionalisierten Spitzen im Kraftbereich mit repulsivem Anteil abgetastet, kommt es aufgrund der Flexibilität des an der Spitze haftenden CO-Moleküls in Bereichen mit starker repulsiver Wechselwirkung zu seitlichen Verbiegungen. Diese Verbiegungen des CO-Moleküls relaxieren anschließend und überhöhen dadurch das Frequenzverschiebungssignal, sodass die chemische Bindung als scharf abgetrennte Linie sichtbar wird. Solche scharfen Bindungsmerkmale treten besonders in begrenzten Bereichen auf, in denen sich die Stärke und Richtung der seitlichen Relaxierung des CO-Moleküls bei kleinen Variationen der Position der Spitze relativ zur Probe deutlich ändert. [Jel17; Hap+14]

Aufgrund der Flexibilität des CO-Moleküls und der Abhängigkeit der Relaxationen von der Form der Potentiallandschaft zwischen Atomen oder Molekülen ist die Interpretation der erhaltenen Bilder nicht trivial. Unter anderem lässt die Verbiegung des CO-Moleküls Bindungsabstände größer erscheinen, welche durch aufwändige und für jede Spitze individuell anzufertigende Korrekturmechanismen kompensiert werden können. [Neu+14] Des Weiteren beobachtet man mit CO-funktionalisierten Spitzen augenscheinliche Bindungen zwischen ungebundenen Atomen oder Molekülen. Ebenso beobachtet man augenscheinliche Halogenbindungen zwischen nah beieinander adsorbierten Halogengruppen, die sich jedoch aus der spezifischen Potentiallandschaft aufgrund der räumlichen Nähe der Halogene ergeben. Derartige Wechselwirkungen sind elektrostatischer und nicht kovalenter Natur und können nach aktuellem wissenschaftlichen Konsens weder direkt abgebildet noch aus den augenscheinlichen Bindungsmerkmalen abgeleitet werden. [Hä+14; Jar15; EPP19]

### **Anwendungen und Grenzen der submolekularen Rasterkraftmikroskopie**

In der Praxis wird die Abbildung submolekularer Merkmale im *Constant-Height-Modus* bei langen Samplezeiten von mehreren Millisekunden je Pixel durchgeführt. Aufgrund der sehr geringen Stärke der wirkenden repulsiven Kräfte ist die detektierte Frequenzverschiebung im Bereich einiger Hz. Dies erfordert längere Samplezeiten aufgrund kleiner Signal-Rausch-Verhältnisse.

Der Einsatz des *Constant-Height-Modus* bei gleichzeitiger großer Samplezeit beschränkt die submolekulare Auflösungsmethode auf kleine Scanbereiche, da sich aufgrund des thermischen Drifts sowohl die Position des zu untersuchenden Objekts als auch der Abstand zwischen Spitze und Probe ändert. Um dennoch bei einem über den gesamten Scanbereich gleichbleibenden Abstand zu rastern, wurde in dieser Arbeit ein Driftkompensationsalgorithmus eingesetzt, der in Kapitel 3.1.2 näher erläutert wird.

Zudem beschränkt sich die Methode weitgehend auf planar adsorbierte Moleküle, da dreidimensionale Strukturen das Risiko eines Kontakts zwischen Spitze und Probe erhöhen und deren submolekulare Merkmale nicht gänzlich abgebildet werden können. Dennoch existieren Methoden, um submolekulare Merkmale von nicht planar adsorbierten Molekülen abzubilden. [MJ+19] Dabei wird das zu untersuchende Objekt im Rastertunnelmodus bei angelegter Gap-Spannung bei konstantem Tunnelstrom abgerastert und gleichzeitig die Frequenzverschiebung gemessen. Die Spitze folgt damit der lokalen Zustandsdichte des Moleküls, sodass beispielsweise die Adsorptionsgeometrien von Radikalen atomar genau bestimmt werden können. [Ebe+19] Aufgrund der variablen Abbildungsdistanz ist die unmittelbare Bildinterpretation oftmals schwieriger. Dennoch kann durch die Aufnahme von 3D-Datensätzen die STM-Topografie, welche von der elektronischen Struktur der

Molekülorbitale beeinflusst wird, vom Frequenzverschiebungssignal, das die Strukturinformation enthält, entkoppelt werden. Dadurch können unter anderem die Neigungswinkel von nicht-planaren Phenylringen quantitativ bestimmt werden.

## 2.2 Halogenbindungen

Die Synthese supramolekularer Strukturen ist für Chemiker von großer Bedeutung, um neue Materialien auf Grundlage nicht-kovalenter Wechselwirkungen herzustellen oder um aus Vorprodukten, sogenannten *Präkursoren*, größere kovalent gebundene organische Verbindungen zu synthetisieren. [MTD14; Des95; Mag91]

Dafür werden speziell funktionalisierte Vorprodukte verwendet, die sich selbst zu geordneten Strukturen zusammensetzen können oder in einer chemischen Reaktion an gezielten Stellen kovalente Bindungen eingehen. Verschiedene Funktionalisierungen ermöglichen eine Steuerung der Reaktion und die selektive Synthese von Produkten. So wird die supramolekulare Synthese beispielsweise bei der Herstellung von Polymeren, metallorganischen Gerüstverbindungen oder der Selbstorganisation von Nanopartikeln eingesetzt. [SAB10; AMS12; Li+99]

Für die Oberflächensynthese, bei welcher kovalente Bindungen zwischen molekularen Vorprodukten im Bottom-Up-Verfahren ausgebildet werden, spielen halogenierte Präkursoren eine entscheidende Rolle. In der sogenannten Ullmann-Reaktion werden aromatische Einheiten durch C-C-Bindungen verknüpft. Durch die Anpassung der chemischen Struktur der Vorprodukte können die Anzahl und die Position der Verbindungspunkte kontrolliert werden, sodass verschiedene künstliche Strukturen wie Dimere, lineare Ketten und 2D-Netzwerke entstehen. [SGF17]

Schon vor der eigentlichen Reaktion können sich die halogenierten Vorläufer über die sogenannte *Halogenbindung* auf der Oberfläche anordnen und so die Folge-reaktion beeinflussen. [Fan+21; Gro+21; Lac15; PXW22] Die Halogenbindung ist eine nicht-kovalente Wechselwirkung zwischen Gruppen, die auftritt, wenn eine attraktive Wechselwirkung zwischen dem elektrophilen Bereich eines gebundenen Halogens und einer nukleophilen Einheit auftritt. Eine Bindung kann sowohl zwischen zwei Halogengruppen als auch zwischen einem Halogen und einer weiteren Gruppe auftreten. [Des+13]

Aufgrund der charakteristischen Richtungsabhängigkeit, durchstimmbaren Bindungsstärke und dem anpassbaren Halogendurchmesser hat sich die Halogenbindung zu einem routinemäßig genutzten Werkzeug zum Aufbau selbstorganisierter Strukturen entwickelt. [Cav+16; Gil+15]

Die Halogenbindung ist elektrostatischer Natur und hat ihren Ursprung in der Ladungsverteilung des gebundenen Halogens. [PMC10; PM13] Halogenatome gehören zu den elektronegativeren Elementen, weshalb kovalent gebundene Halogene zu- meist eine negative Partiaalladung aufweisen. [Gil+15] Insbesondere gilt dies, je nach

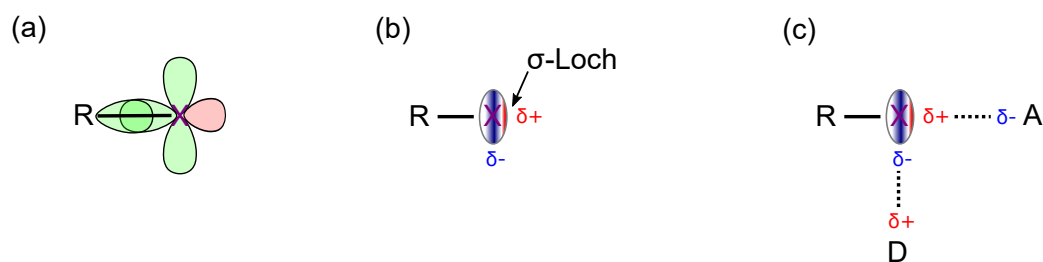


ABBILDUNG 2.10: Anisotrope Elektronenverteilung in einer R-X-Bindung.

(a) Beteiligte Orbitale (unvollständig)

(b) Räumliche Verteilung der Partiaalladung und Ausbildung des  $\sigma$ -Lochs

(c) Mögliche Halogenbindungen durch elektrostatische Wechselwirkung mit Donatorgruppen (D) oder Akzeptorgruppen (A)

Berechnungsmodell der Elektronegativität, für Fluor, Chlor, Iod und Brom in halogenierten Kohlenwasserstoffen. [AR58; Mul34] Das einfache Bild einer negativen Partiaalladung erklärt zwar die beobachteten Wechselwirkungen mit gebundenem Wasserstoff [VRSW59] oder Interaktionen mit Metallkationen [RPMR86], jedoch nicht die attraktiven Wechselwirkungen zwischen organischen Halogeniden. Diese würden sich aufgrund identischer Partiaalladung elektrostatisch abstoßen.

Eine genauere theoretische Betrachtung offenbart jedoch, dass es bei kovalent gebundenen Halogenen zu einer Umverteilung der elektronischen Dichte und einer daraus resultierenden Anisotropie des elektrostatischen Potentials kommt. [BP13; MPP94; Cla+07; Pri+94; Lom+96] Diese Anisotropie lässt sich auch mit Rastersondentechniken abbilden. [Mal+21] Abb. 2.10a zeigt schematisch die an der R-X-Bindung beteiligten Orbitale in zwei Dimensionen. Formt sich eine kovalente R-X-Bindung entlang der x-Achse, so werden die  $p_y$ - und  $p_z$ -Orbitale des Halogens jeweils doppelt besetzt und tragen damit zu einem negativen Potentialgürtel (Abb. 2.10b) bei. Das übrige Elektron im  $p_x$ -Orbital trägt zur kovalenten Bindung mit R bei und sorgt damit für einen Elektronenmangel im äußeren Bereich des  $p_x$ -Orbitals (rot). Dieser Elektronenmangel im Halogen gegenüber der  $\sigma$ -Bindung wird auch als  $\sigma$ -Loch bezeichnet. [PMC07] Im Gegensatz zur vergleichbaren Wasserstoffbindung findet man in gebundenen Halogenen räumlich separiert positive und negative Partiaalladungen, sodass das Halogen simultan mit positiv und negativ geladenen Gruppen wechselwirken kann. Überdies sind Halogenbindungen dadurch stark richtungsgebunden und die Geometrie der resultierenden Bindung strikter. Mögliche Anknüpfungspunkte sind in Abb. 2.10c dargestellt. Interaktionen mit nukleophilen Gruppen erfolgen entlang der R-X-Bindungsachse und Bindungen mit elektrophilen Gruppen senkrecht zu dieser Achse. [Cav+16]

An Kohlenstoff kovalent gebundene Fluorgruppen bilden in der Regel kein  $\sigma$ -Loch aus, da deren hohe Elektronegativität ihnen einen überproportionalen Teil der C-F-Elektronen zuweist und damit das  $\sigma$ -Loch besser kompensiert werden kann. Zum anderen liegt in C-F-Bindungen ein hoher Grad an sp-Hybridisierung vor,

was das  $\sigma$ -Loch ebenfalls kompensiert. [Cla+07] Sind Fluorgruppen an sehr stark elektronenziehende Reste gebunden, so beobachtet man dennoch die Ausbildung eines  $\sigma$ -Loches. [Met+11]

### Stärke der Halogenbindung

Sowohl die Stärke als auch die Ausdehnung des  $\sigma$ -Loches hängen von der Polarisierbarkeit und Elektronegativität des Halogens sowie der Elektronenziehfähigkeit des gebundenen Rests ab. Beide Parameter können damit durch geeignete Wahl der Halogenverbindung durchgestimmt werden. [MMP14; PM17] Im Allgemeinen gilt, dass die Größe und Stärke des  $\sigma$ -Loches mit zunehmender Polarisierbarkeit des Halogens und zunehmender Elektronenziehfähigkeit des Rests zunimmt. [MMP14; PMC13; Pol+07; Auf+04] Modellrechnungen für verschiedene Halogenbenzene ( $C_6H_5X$ ) zeigen eine Rangfolge der Stärke des ausgebildeten  $\sigma$ -Loches in der Gasphase gemäß  $I > Br > Cl > F$ . [Ril+11]

Bei der Adsorption auf reaktiven Metallsubstraten kann sich diese Reihenfolge ändern. Ist Iodobenzen auf Cu(111) adsorbiert, so ändert sich die Ladungsverteilung der Halogene durch die Anwesenheit von Molekül-Substrat-Wechselwirkungen, was das starke  $\sigma$ -Loch schwächt. Dadurch ist die in der Gasphase eigentlich schwächere Br-Br-Bindung auf Cu(111) gegenüber der I-I-Bindung um den Faktor neun bevorzugt. Auf weniger reaktiven Substraten wie Au(111) bleibt die Reihenfolge der  $\sigma$ -Loch-Stärke jedoch erhalten. [Tsc+20]

Typische Bindungsenergien der Halogenbindung liegen zwischen 100 meV und 1.55 eV ([XHP94; Mü+10]) und hängen maßgeblich vom Halogen und dem Bindungswinkel ab. Bindungen, bei denen das  $\sigma$ -Loch direkt auf den negativen Gürtel eines anderen Halogens ausgerichtet ist, sind stärker als solche unter spitzerem oder flacherem Winkel. [KHH14] Manche Halogenbindungen überwiegen aufgrund ihrer Stärke andere schwache nicht-kovalente Bindungen, unter anderem  $\pi - \pi$ -Stacking oder Dipolwechselwirkungen. [Cav+16]

Die Adsorptionsenergien kleinerer organischer Verbindungen wie Benzen und Naphtalen auf Münzmetallsubstraten liegen im Bereich zwischen 0.65 eV und 1.1 eV und damit im Bereich der Halogenbindungen. [Mau+16] Je nach Substrat und Molekül können die durch Halogenbindungen gesteuerten Selbstassemblierungsprozesse das Einrasten der Moleküle auf der Oberfläche überwinden. Bei größeren Molekülen und reaktiven Substraten tritt der gegenteilige Effekt auf. Hier kann die starke Molekül-Substrat-Wechselwirkung die Bildung von selbstassemblierten Strukturen mit vom Substrat abweichender Symmetrie unterdrückt sein. Bei der Betrachtung und Analyse der Effektivität von Halogenbindungen auf Oberflächen muss daher der Einfluss der Oberfläche stets Berücksichtigung finden.

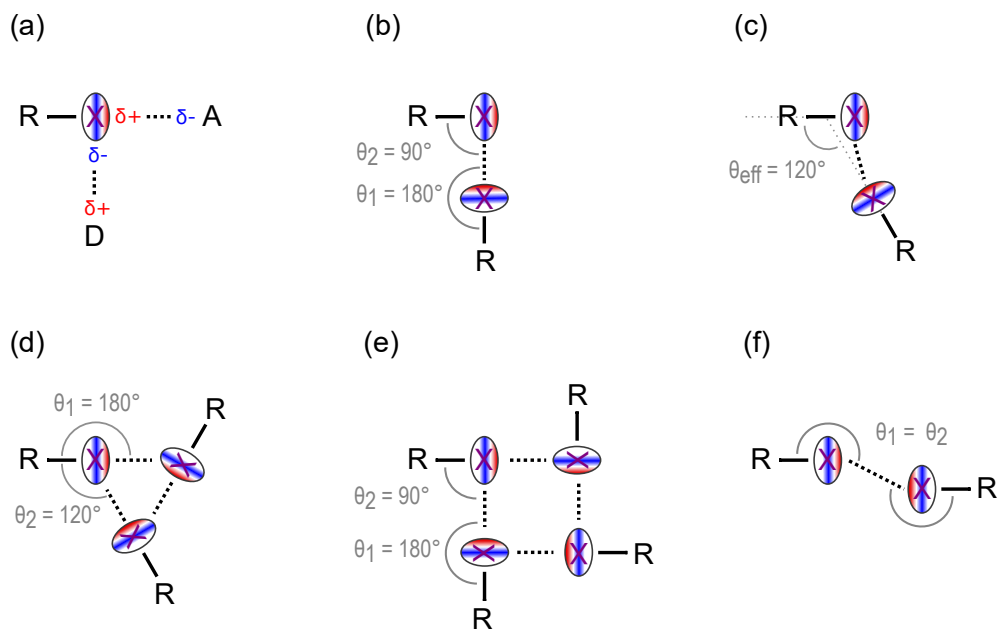


ABBILDUNG 2.11: Typische Halogenbindungsmuster auf Basis des  $\sigma$ -Loches.

(a) Positive und negative Partialladung des gebundenen Halogens bieten Anknüpfungspunkte für Elektronendonatoren (D) und Elektronenakzeptoren (A).

(b) Dimer mit idealer Typ-II-Halogenbindung

(c) Auf (111)-Metallsubstrat adsorbierter Dimer

(d) Halogengebundener Trimer. Die Halogene dienen gleichzeitig als Akzeptor und Donator

(e) Tetramer mit vier idealen Typ-II-Bindungen

(f) Unehchte / Typ-I-Halogenbindung

### Richtungsabhängigkeit der Bindung

Über das  $\sigma$ -Loch und den negativ geladenen Gürtel können Halogengruppen elektrostatische Wechselwirkungen mit geladenen Gruppen, insbesondere auch anderen Halogengruppen, eingehen (Abb. 2.11a). Da in dieser Arbeit die intermolekularen Halogenbindungen untersucht wurden, werden im Folgenden die verschiedenen Anordnungen vorgestellt.

Bei Halogenbindungen differenziert man grundsätzlich zwei verschiedene Arten der Interaktion, die sich chemisch und geometrisch deutlich unterscheiden. Sogenannte *Typ-I*-Wechselwirkungen, wie sie in Abb. 2.11f dargestellt sind, zeichnen sich durch identische Bindungswinkel  $\theta$  aus. Diese Art der Wechselwirkung ist jedoch nicht elektrostatischer Natur, sondern eine Folge hoher Packungsdichten und damit keine Halogenbindung im Sinne der IUPAC-Definition. [Cav+16] Die als *Typ-II* bezeichnete eigentliche Halogenbindung (Abb. 2.11b) zeichnet sich dadurch aus, dass zwischen den nukleophilen und elektrophilen Gruppen verschiedener Halogene eine attraktive Wechselwirkung vorliegt. [Des+13] In der idealen Anordnung zeigt das  $\sigma$ -Loch des einen Moleküls direkt auf den negativen Ladungsgürtel des Bindungspartners, wodurch sich Halogenbindungswinkel von  $\theta_1 = 180^\circ$  und  $\theta_2 = 90^\circ$  ergeben. [KHH14]

Sind neben der Halogenbindung weitere Kräfte präsent, die die Anordnung der Moleküle beeinflussen, so können sich Abweichungen von der idealen Anordnung ergeben. Wie in Abb. 2.11c beispielhaft dargestellt ist, können die halogenierten Moleküle aufgrund der Molekül-Substrat-Wechselwirkungen auf der Oberfläche einrasten. Insbesondere auf reaktiven (111)-Oberflächen der Münzmetalle, welche eine dreifaltige Symmetrie bezüglich der Adsorption aufweisen, rasten die Moleküle bevorzugt in Azimutalwinkeln von circa  $120^\circ$  zueinander ein. Als Maß für die relative Stärke der beiden konkurrierenden Prozesse kann daher der effektive Halogenbindungswinkel  $\theta_{eff}$  herangezogen werden. Dieser gibt die Azimutalwinkeldifferenz beider R-X-Achsen der beteiligten Moleküle an. Beträgt der Mittelwert von  $\theta_{eff}$  etwa  $120^\circ$ , so dominiert die Molekül-Substrat-Interaktion die Selbstanordnung. Ein effektiver Bindungswinkel von circa  $90^\circ$  deutet auf eine im Vergleich starke Halogenbindung hin.

Neben der einfachen Bindungsgeometrie, bei der genau zwei Moleküle wechselwirken, existieren aufgrund der gleichzeitigen Ausbildung von Regionen mit positiver und negativer Partiaalladung Anordnungen, bei der sowohl die nukleophile als auch die elektrophile Region der Halogengruppe je eine Bindung zu einer anderen Gruppe ausbildet. Eine durch drei zyklische Halogenbindungen gebildete Struktur wird als  $X_3$ -Synthon oder Trimer bezeichnet und ist in Abb. 2.11d gezeigt. [TMDF20; PSS18; DRPFG21; Bui+09] In dieser Bindung sind die Halogene in einem gleichseitigen Dreieck angeordnet und die jeweils positiv geladenen Regionen der Halogengruppen auf eine negativ geladene Region eines anderen Halogens

ausgerichtet. Diese Bindung ist ebenfalls elektrostatischer Natur und damit eine Typ-II-Bindung im Sinne der IUPAC-Definiton. Typische Bindungswinkel des  $X_3$ -Synthons betragen  $\theta_1 = 180^\circ$  und  $\theta_2 = 120^\circ$ . [TMDF20] Sie weichen somit von der idealen Halogenbindungsgeometrie ab. Bei der Adsorption auf Oberflächen können sich wie bei der einfachen Dimerbindung Abweichungen aufgrund von Molekül-Substrat-Interaktionen ergeben.

Eine weitere interessante durch Halogenbindungen selbstassemblierte Struktur stellt der  $X_4$ -Synthon oder Tetramer dar. Dieser ist in Abb. 2.11e schematisch dargestellt. Dieser besteht aus vier in einem Quadrat angeordneten Halogengruppen. Als Spezialfall des Typ-II-Dimers (vgl. Abb. 2.11b) richten sich in dieser Anordnung jeweils die positiv geladenen Regionen der Halogene im idealen Winkel zur benachbarten negativ geladenen Region aus. Bisher ist wenig über die Bindungseigenschaften und den Einfluss des Substrats auf die Bildung von Tetrameren bekannt. Dennoch wurden diese Anordnungen bereits beobachtet. [Pha+14; Chu+11; KH16]

Neben der Selbstassemblierung spielen Halogengruppen bei der Synthese größerer organischer Moleküle und Strukturen eine entscheidende Rolle. Eine beliebte Methode zur Synthese stellt die Ullmann-Reaktion auf Oberflächen dar, bei der halogenierte Vorprodukte gezielt zu kovalent gebundenen größeren Strukturen, Ketten oder Netzwerken reagieren. [HFS17; Lac17; Jud+17; Liu+19]

## 2.3 Die oberflächengestützte Ullmann-Reaktion

Die Ullmann-Reaktion wurde erstmals 1904 entdeckt und beschreibt in der ursprünglichen Form eine lösungsbasierte heterogene Reaktion in der organischen Synthese, bei der Arylhalogenide eine Kupplungsreaktion mithilfe eines Metallkatalysators durchführen. [UB01]

In der oberflächengestützten Synthese macht man sich den katalytischen Effekt der Metalle zunutze, indem halogenierte organische Moleküle in UHV-Bedingungen auf Metallsubstrate aufgedampft werden, die bei Energiezufuhr in einer Ullmann-Reaktion zu größeren Strukturen reagieren. [XB92; XB93] Das Grundprinzip dieser Reaktion auf Oberflächen ist in Abb. 2.12 dargestellt. Die aus einem Kohlenstoffgerüst bestehenden und mit einer Halogengruppe funktionalisierten Moleküle werden auf einer reaktiven Metalloberfläche, meist Kupfer, Silber oder Gold, abgeschieden (Abb. 2.12a). Im ersten Reaktionsschritt wird die Kohlenstoff-Halogen-Bindung (C-X-Bindung) aufgetrennt. Dies ist möglich, da die C-X-Bindungen auf einem Metallsubstrat niedrigere Dissoziationsenergien als die C-C-Bindungen des Kohlenstoffgerüsts aufweisen. [Eic18] Die dafür nötige Energie kann durch Wärme, UV-Licht oder sehr selektiv durch Spannungspulse mithilfe der STM-Spitze zugeführt werden. [Zho+21a; CO19] Durch die Abspaltung der Halogengruppen entstehen Radikale, die durch Bindungen an die Metalloberfläche stabilisiert werden (sog. *oberflächenstabilisierte Radikale*, Abb. 2.12b). Je nach verwendeter Metalloberfläche existieren

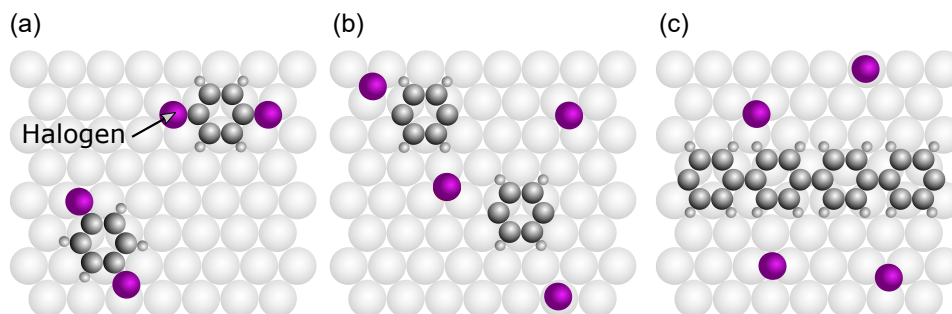


ABBILDUNG 2.12: Reaktionsschema der oberflächengestützten Ullmann-Kupplung. (a) Mit Halogenen funktionalisierte Präkursormoleküle auf einem Metallsubstrat (b) Aktivierung der Kohlenstoff-Halogen-Bindung durch Energiezufuhr (c) Ausbildung von C-C-Bindungen zwischen dehalogenierten Positionen verschiedener Moleküle (nach Björk 2016 [Bj6])

unterschiedliche Reaktionspfade zum Endprodukt. Auf Au(111) vernetzen sich die Radikale meist direkt über die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen den dehalogenierten Positionen, wohingegen man auf Cu(111) und Ag(111) beobachten kann, dass die Radikale an metallische Adatome auf der Oberfläche binden und somit organometallische Intermediate bilden, die durch Kohlenstoff-Metall-Kohlenstoff-Bindungen stabilisiert sind. [Zin+17] Durch weitere Energiezufuhr kann die Ausbildung kovalenter Bindungen unter Abspaltung der Adatome ermöglicht werden (vgl. Abb 2.12c).

Die oberflächengestützte Ullmann-Reaktion findet vor allem in jenen Bereichen Anwendung, bei denen eine atomar präzise Kontrolle der gesamten Synthese nötig ist. Zur Herstellung von molekularer Elektronik, unter anderem von Graphen-Nanobändern aus kleineren Bausteinen, ist eine präzise Ausrichtung der Moleküle, die Ausbildung kovalenter Bindungen an bestimmten Positionen und die zuverlässige Kontaktierung essentiell. [CSX18; CCSO18; FZG18] Ultrahochvakuumbedingungen und die Beschränkung der Moleküle auf eine zweidimensionale Oberfläche mit katalytischen Eigenschaften schaffen ideale Bedingungen zur präzisen Synthese.

Für die Synthese von größeren geordneten Strukturen müssen die Ausgangsbau- steine so gewählt werden, dass sie an den gewünschten Bindungsstellen reagieren, zerstörungsfrei auf der Oberfläche abgeschieden werden können und als Radikal ausreichend mobil sind, um kovalente Bindungen miteinander auszubilden. [AJM19; NHG16] Daher ist für das spätere Produkt nicht nur das Design der Ausgangsbau- steine, sondern auch das verwendete Substrat relevant. [Jud+17; DG+16] Ist die Wechselwirkung zwischen den Molekülen und dem Substrat zu stark, so können aufgrund der gehemmten Diffusion und Rotation der Moleküle nicht immer (kova- lente) Bindungen an dehalogenierten Positionen ausgebildet werden. Stattdessen kommt es in einigen Fällen zur Ausbildung kovalenter Bindungen unter Abspal- tung von Wasserstoff, die meist unerwünscht sind, da dadurch die Selektivität der Reaktion verloren geht. [Sim+14; Sim+15]

## 2.4 Molekulare Selbstassemblierung auf Oberflächen

Die moderne Materialwissenschaft ermöglicht die Synthese von maßgeschneiderten Materialien für spezifische Anwendungsfälle. Dabei können die Materialeigenschaften und Funktionen punktgenau angepasst werden. Eine vielversprechende Methode zur passgenauen Synthese von Funktionsmaterialien ist die molekulare Selbstassemblierung auf Oberflächen. Bei diesem Prozess schließen sich Moleküle spontan zu strukturierten, stabilen, nicht kovalent gebundenen Einheiten zusammen. [WG02; Kü09; Ote+11; PXW22]

Die Vorprodukte der Synthese und die Wahl der Oberfläche beeinflussen dabei maßgeblich die Struktur des Endproduktes. So kann die molekulare Selbstassemblierung eingesetzt werden, um anspruchsvolle Strukturen mit hohem Komplexitätsgrad, beispielsweise Cluster, DNA-Kristalle und poröse Netzwerke mit definierter Porengröße, herzustellen. [Lia+09; Win+98; Hui03] Als Vorprodukte eignen sich funktionalisierte organische Moleküle, da deren Synthese gut verstanden, flexibel und die Position und Art der Funktionalisierung variabel ist. [KM14]

Um die intermolekularen Wechselwirkungen zu studieren und eine größere Kontrolle über den Syntheseprozess zu erlangen, kann die Synthese auf Metallsubstraten erfolgen. Dies reduziert die Bewegungsfreiheitsgrade der Vorprodukte und ermöglicht den Einsatz von räumlich hochsensitiven Messinstrumenten wie dem Rastertunnelmikroskop. In hochreiner Umgebung bei Ultrahochvakuumbedingungen, defektfreien Substraten und Messung bei tiefen Temperaturen können solche supramolekularen Anordnungen als Modellsystem zur Untersuchung der Selbstassemblierung dienen. [Ote+11]

Auf Oberflächen ist der Selbstassemblierungsprozess im Wesentlichen durch die Adsorbat-Adsorbens-Wechselwirkungen und die intermolekularen Kräfte bestimmt, die in Abb. 2.13 dargestellt sind. [FS03] In diesem Fall besteht das Vorprodukt aus einem organischen Molekül mit einem Grundgerüst aus kovalent gebundenen Kohlenstoffatomen, die durch Wasserstoff terminiert sind und einer funktionalen Gruppe, hier einem Halogen. Zwischen dem Molekül und dem Substrat bilden sich Molekül-Substrat-Wechselwirkungen, u.a. Van-der-Waals-Kräfte, mit der Bindungsenergie  $E_b$  aus.

Durch Zufuhr von Energie, beispielsweise durch Erwärmen des Substrats, erhöht sich die kinetische Energie ( $E_{kin}$ ) der Vorprodukte, sodass diese die Diffusionsbarriere ( $E_d$ ) überwinden (Abb. 2.13b). Dabei sollte die kinetische Energie die Bindungsenergie nicht überschreiten, um eine Desorption der Moleküle zu verhindern. Bei der Diffusion der Moleküle können sich intermolekulare Bindungen mit der Interaktionsenergie  $E_{inter}$  ausbilden. Diese Bindungen müssen zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes relativ schwach und reversibel, also vor allem nicht-kovalent, sein. Andererseits müssen diese stark genug sein, damit sich stabile Strukturen bilden. Während des Erwärmens bilden und brechen intermolekulare Bindungen, bis ein

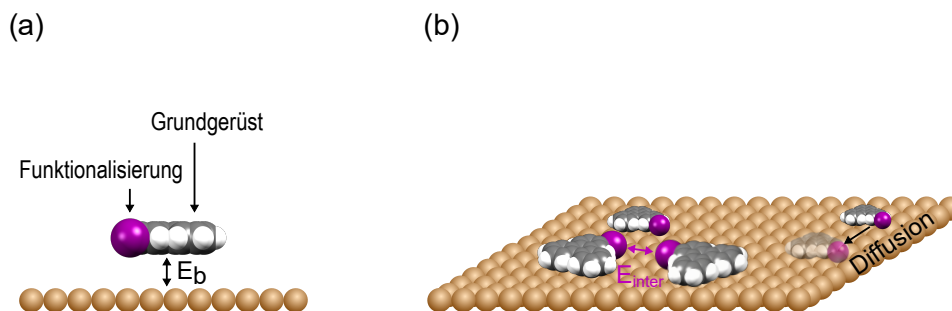


ABBILDUNG 2.13: Molekulare Selbstassemblierung auf Metalloberflächen.

(a) Molekül-Substrat-Interaktion  $E_b$  zwischen einem funktionalisierten organischen Molekül und einem Metallsubstrat.

(b) Energiezufuhr ermöglicht die Formierung von selbstassemblierten Strukturen im td. Gleichgewicht durch Ausbildung intermolekularer Bindungen ( $E_{inter}$ ).

Gleichgewicht erreicht wird. Typische Bindungen in der Selbstassemblierung sind Van-der-Waals-Bindungen, Wasserstoffbrücken und elektrostatische Wechselwirkungen mit Bindungsenergien zwischen 100 meV und 3 eV. [Kü09] Im Allgemeinen gilt für die Energiebeziehung der molekularen Selbstassemblierung

$$E_b > E_{inter} \geq E_{kin} > E_d. \quad (2.17)$$

## 2.5 Eigenschaften der Münzmetalle

Als Münzmetalle werden die metallischen chemischen Elemente bezeichnet, die historisch als Bestandteile von Legierungen für die Prägung von Münzen verwendet wurden. Heutzutage zählen die Münzmetalle zu den zentralen Komponenten der modernen Katalyse. [LY08] Das Zunutzemachen der katalytischen Wirkung von Kupfer nahm vor rund einhundert Jahren in der Ullmann-Reaktion seinen Anfang und erstreckt sich heute in nahezu alle Bereiche der Katalyse, unter anderem der Kreuzkupplung und C-H-Funktionalisierung. [EJG16]

Der Einsatz von Silber als Katalysator galt im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen lange Zeit als zu ineffizient. Dennoch gelingt es, den katalytischen Effekt von Silber unter anderem für C-H-Aktivierungsprozesse zu nutzen. [EJG16]

Neben Kupfer und Silber kommt auch Gold häufig, insbesondere in der Synthese von Graphen-Nanobändern, zum Einsatz. [Cai+10; Ben+13; Ruf+16] Die Goldkatalyse wird heute erfolgreich für Kreuzkupplungen, C-H-Funktionalisierung, Oxidationen, Hydrierung und viele andere Umwandlungen eingesetzt. [EJG16]

Alle drei Metalle ordnen sich im Festkörper in einem kubisch-flächenzentrierten (fcc) Gitter an. Für die Untersuchung der Adsorption und Reaktion von Molekülen auf Oberflächen wurden in dieser Arbeit Einkristallsubstrate mit Schliff entlang der (111)-Ebene verwendet. Das fcc-Bravais-Gitter und die (111)-Ebene ebendieses sind in Abb. 2.14 gezeigt. In diesem hochsymmetrischen Gitter befinden sich die Zentren

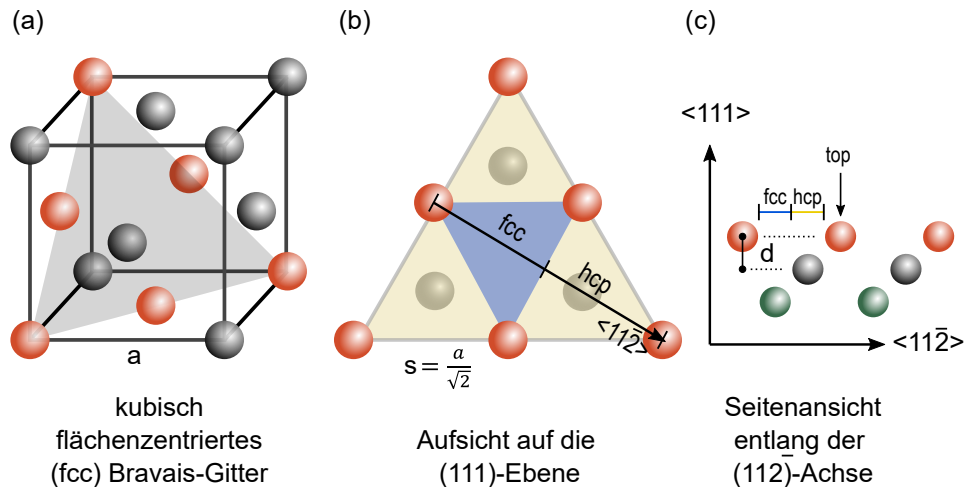


ABBILDUNG 2.14: Anordnung der Atome im kubisch flächenzentrierten Gitter  
 (a) Kubisch flächenzentriertes Bravais-Gitter und Atome der (111)-Ebene (rot)  
 (b) Obere zwei Lagen (rot, grau) der (111)-Ebene  
 (c) Seitenansicht entlang der (112)-Achse und Markierung typischer Adsorptionspositionen (fcc hollow, hcp hollow, top)

der Atome in den Ecken eines Würfels mit der Kantenlänge  $a$ . Die Kantenlänge entspricht der Gitterkonstante. Zudem befinden sich weitere Atome in den Zentren der Würfelflächen. Die Atome der (111)-Ebene sind in Abb. 2.14a rot gekennzeichnet, die Ebene selbst durch ein graues, gleichseitiges Dreieck.

Eine Aufsicht auf die oberen beiden atomaren Lagen der (111)-Ebene ist in Abb. 2.14b dargestellt. Die obere Lage ist durch rot markierte Kugeln und die untere durch graue Kugeln repräsentiert. Der interatomare Abstand innerhalb der (111)-Ebene beträgt  $s = \frac{a}{\sqrt{2}}$ .

Für die Adsorption und Selbstassemblierung von Molekülen spielen Adsorptionsplätze und Oberflächensymmetrien eine große Rolle. Betrachtet man lediglich die Atome der oberen Lage der (111)-Ebene, so ergibt sich eine sechszählige Symmetrie. Eine Rotation der oberen Lage um  $60^\circ$  bildete diese somit auf sich selbst ab. Geht man jedoch von den Hohlstellen (*engl.: hollow sites*) der Oberfläche, markiert durch gelbe und blaue Dreiecke, aus und betrachtet insbesondere die zweite darunterliegende Atomlage, so reduziert sich die Symmetrie auf eine dreizählige. Man unterscheidet Hohlstellen ohne direkt darunterliegendem Atom (*fcc hollow site*, blau) und solche Positionen, in deren Zentrum ein Atom in der direkt darunter befindlichen Lage positioniert ist (*hcp hollow site*, gelb). Für die Adsorption von Molekülen ist der Einfluss der niedriger gelegenen Atomlagen nicht zu vernachlässigen. Sie beeinflussen die präferierten Adsorptionspositionen und Reaktivitäten. [Zho+18; LDS00; Zin+16; Ohm+11]

Die in Abb. 2.14c dargestellte Seitenansicht auf den Einkristall verdeutlicht den Ebenenabstand entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Achse und die Adsorptionspositionen entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse. Der Ebenenabstand  $d$  berechnet sich zu  $d = \frac{a}{\sqrt{3}}$  und bezeichnet

TABELLE 2.1: Gitterparameter der Münzmetalle Kupfer, Silber und Gold

	Kupfer	Silber	Gold
a [pm]	361,5	408,6	407,9
s [pm]	255,6	288,9	288,4
d [pm]	208,7	235,9	235,5

gleichzeitig die Höhe der atomaren Stufenkanten, die sich zwischen den Terrassen ausbilden. Entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse folgen periodisch die Adsorptionsplätze  $\text{top (t)} \rightarrow \text{fcc-hollow (fcc)} \rightarrow \text{hcp-hollow (hcp)}$ .

Die Gitterparameter  $a$ , interatomaren Abstände innerhalb der (111)-Ebene  $s$  und die Höhe der atomaren Stufenkanten  $d$  entlang der  $\langle 111 \rangle$ -Achse sind tabellarisch in 2.1 erfasst.

Die Gitterparameter von Silber und Gold sind näherungsweise identisch und unterscheiden sich um maximal 0,7 pm. Die Parameter des Kupferkristalls sind deutlich kleiner.

### Oberflächenrelaxation und Oberflächenrekonstruktion der Au(111)-Oberfläche

Die zuletzt genannten Eigenschaften gelten im Allgemeinen nur für einen unendlich ausgedehnten Kristall, da die Gleichgewichtslage eines jeden Atoms durch die Kräfte bestimmt ist, die von *allen anderen* Atomen im Kristall ausgeübt werden. Wird diese Symmetrie der periodischen Struktur durch eine Oberfläche gebrochen, so erfahren insbesondere die Oberflächenatome andere Kräfte als diejenigen im restlichen Material. Zudem sind Oberflächenatome bedingt durch den Wegfall von Bindungspartnern nicht abgesättigt. Dieses Ungleichgewicht führt dazu, dass sich die Atome in der Nähe der Oberfläche mit von den Bulk-Parametern abweichenden Gitterkonstanten und Symmetrien anordnen. Dadurch entsteht eine neue Oberflächenstruktur, die je nach Ausprägung entweder als Oberflächenrelaxation oder Oberflächenrekonstruktion bezeichnet wird.

Die Oberflächenrelaxation bezeichnet die Änderung des vertikalen Lagenabstandes (hier mit  $d$  bezeichnet) gegenüber dem Volumen ohne Änderung der lateralen Translationssymmetrie. Die Änderung des vertikalen Lagenabstandes muss sich dabei nicht zwingend auf die äußere Lage beschränken. Bei einer Cu(111)-Oberfläche beträgt die relative Relaxation der oberen beiden Lagenabstände  $(d_i - d_0/d_0) - 0,8\%$  und 0%. [Fau+13] Die Cu(111)-Oberfläche erfährt somit nur eine sehr geringe Oberflächenrelaxation, was durch die hohe Anzahl nächster Nachbarn der Atome begründet ist. Je weniger nächste Nachbarn verfügbar sind, desto größer ist die relative Relaxation. [Fau+13]

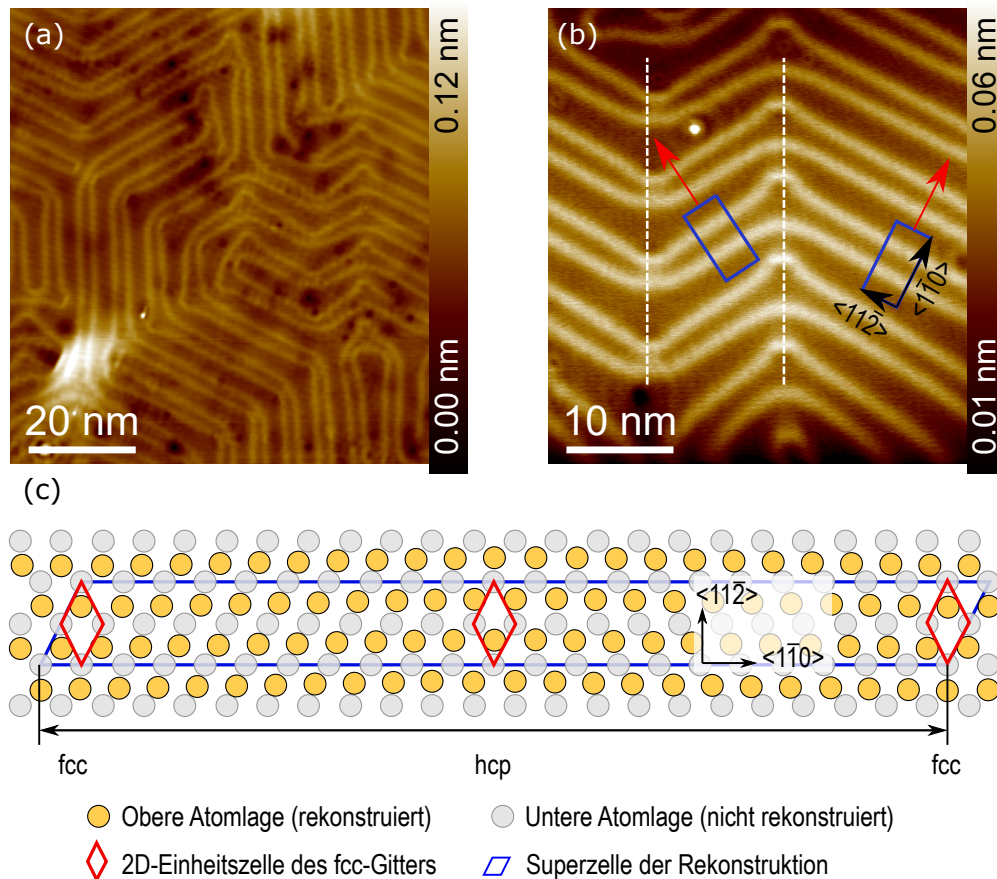


ABBILDUNG 2.15: Oberflächenrekonstruktion der Au(111)-Ebene

(a) STM-Übersichtsaufnahme einer Au(111)-Oberfläche

(b) Detailansicht mit Superzelle der Rekonstruktion (blau), Domänengrenzen (weiß gestrichelt) und Richtung der Stauchung (rote Pfeile)

(c) Aufsicht auf die oberen beiden Lagen der rekonstruierten (111)-Ebene (nach Takeuchi u.a. [TCH])

Ändert sich die Größe und Form der Einheitszelle auf der Oberfläche im Vergleich zur Volumeneinheitszelle, so spricht man von Oberflächenrekonstruktion. Die Triebkräfte der Rekonstruktion sind unter anderem das Absättigen ungesättigter Bindungen und die Reduzierung der Oberflächenenergie durch Facettenbildung. [Fau+13]

Im Gegensatz zu anderen Edelmetallen erfährt die durch eine Oberfläche terminierte (111)-Ebene des Goldkristalls eine Rekonstruktion mit einem charakteristischen Fischgrätenmuster (Abb. 2.15a,b). [NV92; HB13; TCH91] Sie beruht auf der einseitigen Stauchung der obersten Atomlage entlang der  $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ -Richtungen. Durch die Stauchung weichen die Atome sowohl innerhalb der Ebene in die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen als auch senkrecht zur Ebene aus, wodurch sich die Oberfläche leicht wellt. [RN04] Diese geringen Höhenunterschiede sind mit dem Rastertunnelmikroskop messbar und als helle, parallel verlaufende Linien zu erkennen.

Anhand der Linienverläufe in den Rastertunnelmikroskopieaufnahmen erkennt man, dass die parallel verlaufenden Linien meist in einem Winkel von  $120^\circ$  an Domänengrenzen abknicken (Weiß gestrichelte Linien in Abb. 2.15b) und so das

Fischgrätenmuster ergeben. Die Ausbildung des Musters mit unterschiedlicher Ausrichtung der Superzelle hat seinen Ursprung in der Ausbildung von Spannungsdomänen mit elastischen langreichweitigen Wechselwirkungen. [NV92]

Abbildung 2.15c zeigt die schematische Aufsicht auf die Superzelle der Rekonstruktion. Gelbe Kreise markieren die rekonstruierten Oberflächenatome. Graue Kreise stellen zum Vergleich die nicht-rekonstruierten Atome der unteren Atomlage dar. Experimentelle Untersuchungen der Rekonstruktion ergeben, dass sich in der oberen Atomlage eine  $(22 \times \sqrt{3})$ -Superzelle bildet, in der sich 23 Atome der Oberflächenebene oberhalb von 22 Atomen der zweiten Ebene anordnen. [Har+85; Wö+89] Entlang der Stauchungsrichtung ( $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ ) beobachtet man einen kontinuierlichen Übergang zwischen fcc-gestapelten zu hcp-gestapelten Gebieten, markiert durch rote Parallelogramme in Abb. 2.15c. In den Übergangsbereichen sind die Atome dichter gepackt und weichen einander aus. Die Breite der fcc-gestapelten Region ist größer als die der hcp-gestapelten Region, da die fcc-terminierten Flächen energetisch günstiger sind als hcp-terminierte Flächen. [NV92]

## Kapitel 3

# Experimentelle Methoden

### 3.1 Versuchsaufbau

#### 3.1.1 Vakuumanlage

Die Analyse von Oberflächenreaktionen, Adsorptionsmechanismen und Selbstorganisation von Molekülen auf Oberflächen erfordert hochreine und defektfreie Substrate. Um Kontaminationen der Oberflächen zu vermeiden, finden die Untersuchungen daher unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) statt. Alle Experimente wurden mit einem Tieftemperatur-Rastersondenmikroskop (LT-SPM) von ScientaOmicron durchgeführt.

Abbildung 3.1 zeigt in einer schematischen Darstellung die wesentlichen Bestandteile der UHV-Vakuumkanern (a) und den Aufbau des integrierten Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskops (b). Die Kammer ist durch ein Plattenventil in die Tieftemperatur-Messkammer (LT-Kammer) und eine Präparationskammer unterteilt. Im Normalbetrieb befindet sich der Druck des Vakuumsystems zwischen  $2 \cdot 10^{-11}$  mbar und  $6 \cdot 10^{-10}$  mbar. Dieser wird durch Ionengetterpumpen, Titansublimationspumpen und Kryopumpen erzeugt. Ferner steht für die Voraberzeugung des Hochvakuums und zum Schleusen von Proben eine Turbomolekularpumpe und eine Wälzkolbenpumpe zur Verfügung.

Die gesamte Vakuumanlage ist auf drei passiven Niederfrequenz-Schwingungsisolatoren gelagert, um unter anderem die Frequenzen von Gebäudeschwingungen und Trittschall so zu dämpfen, dass der Einfluss auf den Messaufbau so gering wie möglich ausfällt. Die Resonanzfrequenz des Dämpfungssystems liegt bei 0.5 Hz. [K]

Über die Ladeschleuse (12) können Proben an das UHV-System übergeben werden. Nach dem Einbauen der Probe in die Schleuse wird diese mittels der Turbomolekularpumpe evakuiert und die Probe anschließend mit einem Transferstab in den Manipulator (9) eingesetzt. Mit diesem können die Proben innerhalb der Vakuumkanern verschoben werden. Während der Probenpräparation kann die Probe in der vorderen Position (7) über eine Widerstandsheizung erwärmt oder in der hinteren Position (8) gekühlt werden. Zur Kühlung wird flüssiger Stickstoff

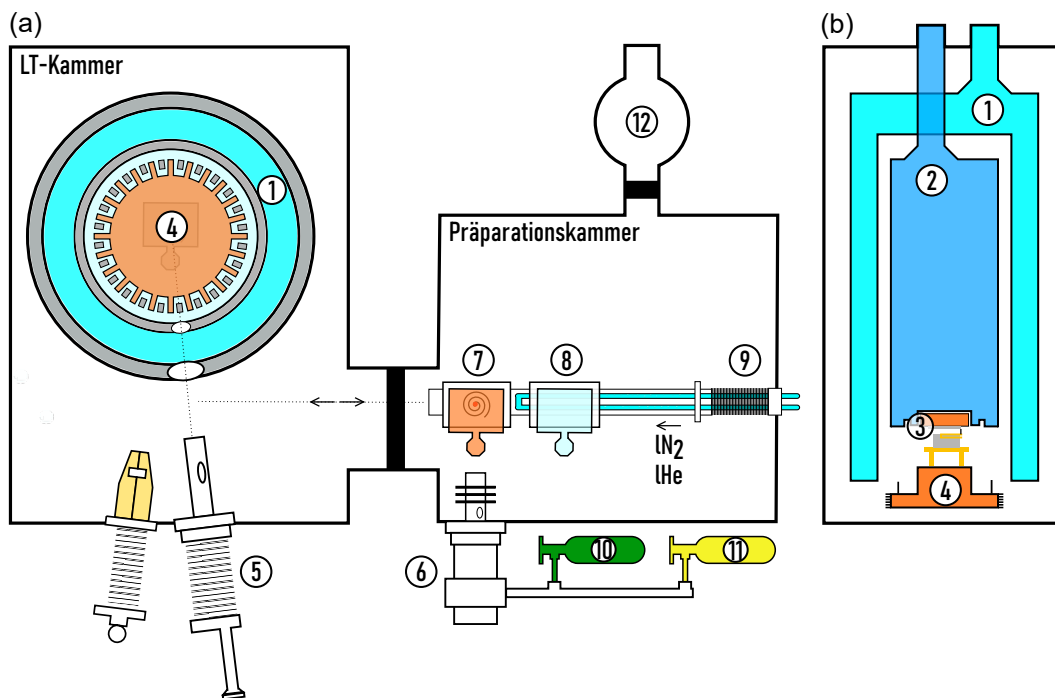


ABBILDUNG 3.1: Schematische Darstellung der UHV-Vakuumkammer in Draufsicht (a) und des Tieftemperatur-AFM in seitlicher Ansicht (b): (1) Äußerer Kryostat mit flüssigem Stickstoff, (2) Innerer Kryostat mit flüssigem Helium, (3) Rasterkraftmikroskop mit qPlus Tuning-Fork-Sensor und Probe, (4) Aufhängung mit Wirbelstrombremse, (5) Kentax-Molekülverdampfer zur physikalischen Gasphasenabscheidung, (6) Sputterkanone, (7) Heizbare Position des Manipulators mit eingesetzter Probe, (8) Kühlbare Position des Manipulators mit eingesetzter Probe, (9) Verfahrbarer Manipulator mit Kühlleitungen, (10) Argon-Zufuhr, (11) Kohlenstoffmonoxid-Zufuhr

oder flüssiges Helium über ein Leitungssystem durch den Manipulator bis zum Probenkopf gepumpt.

Zur Probenpräparation steht in der Präparationskammer neben einem Salzverdampfer eine Sputterkanone (6) zur Verfügung, womit die zu untersuchenden Probenoberflächen vorab gereinigt und geglättet werden können. Des Weiteren ist es durch ein an die Sputterkanone angeschlossenes Nadelventil möglich, Prozessgase wie Argon oder Kohlenstoffmonoxid in das Anlagensystem zu leiten (10,11).

In der durch ein Plattenventil von der Präparationskammer getrennten LT-Kammer können die Proben mit einer UHV-Zange in das Tieftemperatur-AFM eingesetzt werden. Dieses befindet sich in einem aus zwei Zylindern bestehenden Bad-Kryostatensystem (1,2). Der äußere Kryostat wird mit flüssigem Stickstoff befüllt und dient der thermischen Isolation des inneren Kryostaten, der mit flüssigem Helium gefüllt ist. Durch die Verwendung von Badkryostaten kann die Proben temperatur im Rasterkraftmikroskop auf einer konstanten Temperatur  $5,201 \pm 0,01$  K gehalten und thermischer Drift aufgrund von Temperaturschwankungen vermieden werden. Die Kapazität der Kryostaten ist für eine Messzeit von ca. 60 Stunden ausgelegt. Abdampfender Stickstoff entweicht in die Atmosphäre, gasförmiges Helium wird über ein Rückgewinnungssystem erneut verflüssigt.

Das Rasterkraftmikroskop (3) befindet sich innerhalb des Badkryostatensystems und besteht aus je einer Aufnahme für Probenhalter und einer Messspitze. Der Aufbau ist von zwei konzentrischen, drehbaren Isolierschilden umgeben, von denen der äußere mit dem Stickstoffkryostaten und der innere mit dem Heliumkryostaten in Verbindung steht. Mit Hilfe der UHV-Zange lassen sich die Abschirmungen drehen, um eine Öffnung zum Aufdampfen von Molekülen oder zum Austausch der Probe sowie der Messspitze zu schaffen. Zur weiteren Minimierung störender Schwingungseinkopplungen ist das Rasterkraftmikroskop über einer Federdämpfung hängend mit dem Kryostaten verbunden. Zusätzlich werden Vibrationen durch eine sich an der Außenseite befindliche Wirbelstrombremse am unteren Ende der Aufhängung gedämpft.

Mithilfe der UHV-Zange werden Proben kopfüber in die Aufnahme des Mikroskops eingesetzt und durch Blattfedern in Position gehalten. Über spezielle Probenhalter ist es ebenso möglich, die Messspitze auszutauschen. Die Messspitze kann durch Piezo-Motoren in drei Achsen verschoben werden. Zur Annäherung an die Probe wird die Spitze zunächst manuell mittels des Z-Piezos in Richtung Probe verfahren. Anschließend wird bei angelegter Spannung zwischen Spitze und Probe die Spitze so lange automatisch in konsekutiven Schritten an die Probe herangeführt, bis ein vorher bestimmter Sollwert erreicht wird.

Nicht benötigte Proben und Messspitzen können entweder innerhalb der Vakuumkammer gelagert oder ausgeschleust werden.

### 3.1.2 Q-Plus-Sensoren als Messspitzen

Für die Messungen wurden sowohl kommerziell erhältliche QPlus-Sensoren als auch eigens hergestellte Exemplare mit elektrochemisch geätztem Wolframdraht verwendet. [Kul+03] Nach dem Einschleusen der Sensoren in die UHV-Kammer wurden diese im Manipulator für einige Minuten erhitzt, um mögliche Verunreinigungen auf der Oberfläche zu entfernen. Die Resonanzfrequenz der eingesetzten Sensoren lag zwischen ca. 25 kHz und 27 kHz, die Q-Faktoren zwischen 8.000 und 40.000.

TABELLE 3.1: Parameter des Sputterprozesses für eine Ag(111)-Oberfläche in mehreren Schritten

Schritt	Sputtern	Ausheilen	Dauer (min)	$p_{Ar}$ (mbar)	$E$ (keV)	$I$ (A)
0	x		30	6E-6	1,5	0
1-3 a		x	10	6E-6	1,5	4,7
1-3 b	x	x	5	6E-6	1,5	4,7
4 a	x	x	10	6E-6	1,5	4,7
4 b	x	x	5	6E-6	1,5	3,5
5	x	x	5	3E-6	0,8	2,7

## 3.2 Probenpräparation

Die Studie der Adsorption einzelner Moleküle auf Oberflächen sowie die Selbstassemblierung von Molekülen erfordert defektfreie Substrate und großflächige Terrassen. Eine Möglichkeit zu effektiven Probenpräparation stellt der Ionenbeschuss der Oberfläche, auch *Sputtern* genannt, dar. Das Ziel dieser Methode ist es, genügend atomare Schichten des Substrats abzutragen, um anschließend eine defektfreie Oberfläche zu erhalten. [Tag90] Da die Oberfläche bei diesem Prozess ungleichmäßig abgetragen wird, muss das Substrat abschließend durch Erwärmen ausgeheilt werden, damit glatte Terrassen entstehen können.

Je nach verwendetem Substrat werden unterschiedliche Prozeduren mit angepassten Parametern verwendet, um gleichzeitig große Terrassen bei möglichst geringer Defektdichte und kleiner Menge an implantiertem Ionenmaterial zu erhalten. Die Präparation erfolgt *in-situ* in der Präparationskammer mit Argon-Ionen. Das Ausheilen des Kristalls erfolgt über einen in den Manipulator eingebauten elektrischen Heizwiderstand.

Für den Sputterprozess kann der Partialdruck des Argongases und damit die Intensität des Materialabtrags über ein an die Sputterkanone angebrachtes Nadelventil angepasst werden. Die Energie der Argon-Ionen  $E_{Ar}$  ergibt sich durch die Wahl der Beschleunigungsspannung. Zum Ausheilen der Probe wird diese über eine Widerstandsheizung erwärmt. Der Heizstrom  $I$  bestimmt dabei die Temperatur. Da die exakte Temperatur aufgrund fehlender Sensorik nicht direkt an der Probe gemessen werden kann, wird für die Temperaturbestimmung auf eine Referenzmessung zurückgegriffen, die einem Heizstrom eine Proben temperatur zuordnet.

Eine beispielhafte Prozedur für das Sputtern eines Ag(111)-Kristalls ist in Tabelle 3.1 aufgelistet. Für andere Substratmaterialien weichen die Anzahl der Schritte sowie die Proben temperatur von der genannten Vorgehensweise ab.

### 3.3 Gasphasenabscheidung der Moleküle

Das Aufdampfen der Moleküle auf die Substrate erfolgt in der Messkammer mithilfe der physikalischen Gasphasenabscheidung (*engl.: physical vapor deposition (PVD)*). Abbildung 3.2 zeigt den Aufbau der Abscheidungsanlage schematisch.

Der Molekülverdampfer (1) ist auf Höhe des Substrats an der Messkammer hinter einem Plattenventil (2) angebracht und auf die Probe (3) ausgerichtet. Die Schilde der beiden Kryostaten (4) können so gedreht werden, dass eine Öffnung entlang der Achse zwischen Molekülverdampfer und Probe entsteht. Die Moleküle selbst befinden sich in Glastiegeln in einer Einfassung (5), die mit Flüssigkeit gekühlt (6) oder mit einer Widerstandsheizung (7) erwärmt werden kann. Der Verdampfer hat drei solcher Einfassungen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist nur eine dargestellt.

Jede Molekülsubstanz wird in separate Glastiegel eingefüllt, um Kreuzkontaminationen mit anderen Molekülsorten zu vermeiden. Vor dem Befüllen werden die Glastiegel im Ultraschallbad mit Isopropanol gereinigt. Als zusätzlicher Reinigungsschritt kann der Tiegel vor dem Befüllen auf einige 100 °C erwärmt werden.

Zum Einsetzen der Tiegel in den Molekülverdampfer wird dieser zunächst mit Argon unter leichtem Überdruck befüllt und anschließend abgebaut. Der Argonüberdruck verhindert übermäßiges Eindringen von Luft und Feuchtigkeit. Nach dem erneuten Befestigen wird der Verdampfer evakuiert. Sollte die eingeschleuste Substanz bereits bei Raumtemperatur oder niedrigem Druck sublimieren, so kann die Einfassung mit flüssigem Stickstoff oder flüssigem Helium gekühlt werden.

Vor der ersten Abscheidung wird der Molekülverdampfer erst einige Stunden evakuiert. Sublimiert die Substanz erst deutlich oberhalb von 100 °C, so wird der jeweilige Tiegel für mehrere Stunden auf eine um 20 K niedrigere Temperatur als die Sublimationstemperatur erhitzt, um Verunreinigungen und Wasser aus diesem zu entfernen.

Zum Sublimieren wird der Tiegel auf Zieltemperatur erhitzt und 20 min gewartet, um eine gleichmäßige Temperatur des Tiegels sicherzustellen. Anschließend wird der Verdampfer einige Zentimeter in die Messkammer hinein verschoben. Nach dem Öffnen der Kryostatschilde und des Shutters im Verdampfer werden die Moleküle für wenige Minuten auf dem Substrat abgeschieden.

Eine alternative Methode zur Deposition von Molekülen auf den Substraten ist die Gasphasenabscheidung außerhalb der Messkammer. Dazu wird die zu verdampfende Substanz in eine auf einen Probenhalter geschraubte Molybdänröhre (*Molekülkanone*) gefüllt und in die beheizbare Vertiefung des Manipulators (vgl. Abb. 3.1) gesteckt. Über den Heizstrom kann die Temperatur im Molybdänröhrchen beeinflusst werden. Zum Aufdampfen wird der Manipulator vor dem Kryostatensystem positioniert, die Probe anschließend mit dem Probentransferstab aus dem

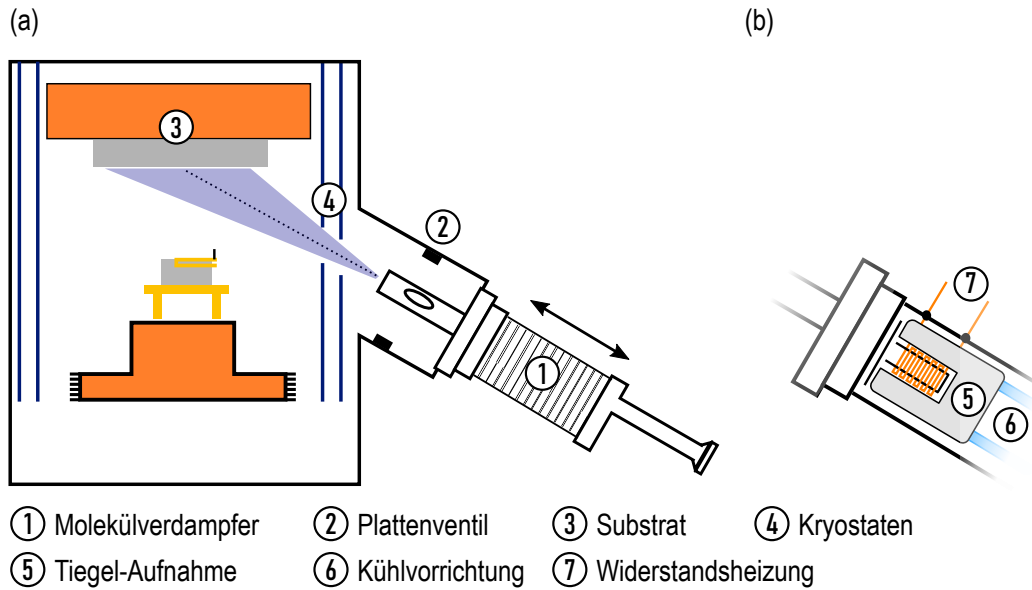


ABBILDUNG 3.2: Physikalische Gasphasenabscheidung von Molekülen:  
 (a) Schematische Übersicht  
 (b) Vereinfachte Detailansicht des Kentax-Molekülverdampfers

Rasterkraftmikroskop entnommen und kopfüber oberhalb der Molekülkanone in einem Abstand von ca. 10 cm geschwenkt. Unmittelbar anschließend wird die Probe zurück ins Rasterkraftmikroskop eingesetzt.

Diese Abscheidungsmethode ist gegenüber der in-situ-Methode benachteiligt, da die Proben temperatur während des Prozesses nicht näherungsweise konstant ist und nur abgeschätzt werden kann. Zum anderen variieren die Depositionsbedingungen mit jeder Durchführung, da der Abstand und die Position des Substrats zur Kanone prinzipbedingt schwankt.

Für die hier gezeigten Messungen wurden beide Abscheidungsmethoden eingesetzt.

### 3.4 Funktionalisierung der Metallspitze mit einem CO-Molekül

Für die Funktionalisierung der Spitze mit einem CO-Molekül wird zunächst die Präparations- und Messkammer mit Kohlenstoffmonoxid bei einem Partialdruck von  $p_{CO} = 5 \cdot 10^{-8}$  mbar für 10 Minuten geflutet. Dazu wird das Plattenventil zwischen beiden Kammern geöffnet und die Strahlungsschilde der Kryostaten so gedreht, dass eine kleine Öffnung entsteht, durch die das Gas strömen kann. Einzelne CO-Moleküle adsorbieren auf der kalten Substratoberfläche und können anschließend durch die Spitze aufgesammelt werden. Die CO-Moleküle sind im Rastertunnelsignal als dunkle kreisförmige Vertiefungen sichtbar.

Vor dem Aufsammeln wird die Messspitze in mehreren Durchläufen durch Indentierung in die Substratoberfläche modifiziert. Durch diesen Prozess lagern sich

Metallatome an die Wolframspitze an, die sich in wenigen Fällen in einer atomar scharfen Spitzengeometrie mit einzelner Frontatom anordnen. Die Form und das Aspektverhältnis der Spitze kann über das Frequenzverschiebungssignal im geregelten Tunnelmodus abgeschätzt werden, da scharfe Metallspitzen eine geringere Frequenzverschiebung als stumpfe Sonden erfahren.

Der Transfer von einzelnen CO-Molekülen vom Substrat an die Metallspitze unterscheidet sich je nach verwendetem Substrat. Für weniger reaktive Substrate wie Au(111) und Ag(111) wird die Metallspitze oberhalb eines CO-Moleküls platziert und ein Spannungspuls von  $U = -1$  V mit einer Dauer von  $t = 100$  ms ausgelöst. Dadurch lagert sich das CO-Molekül an die Metallspitze an.

Für reaktivere Substrate wie Cu(111) kommt eine ausgefeiltere Funktionalisierungsmethode zum Einsatz, bei welcher die Spitze während einer Spannungsvariation von 3 V bis 0 V gleichzeitig an die Probe angenähert wird. [BMR97]

Die erfolgreiche Übertragung eines CO-Moleküls auf die Metallspitze wird zum Einen durch eine Veränderung der Frequenzverschiebung um ca. 500 mHz und die veränderte Form der verbleibenden adsorbierten CO-Moleküle deutlich. Zusätzlich zu der schwarzen Vertiefung wird eine Erhöhung in der Mitte der adsorbierten Moleküle abgebildet. Die atomare Struktur der CO-Spitze kann ebenfalls mit der *COFI-Methode* überprüft werden, indem mit der funktionalisierten Spitze über adsorbierte CO-Moleküle gerastert wird. [WG12]

### 3.5 Driftkompensation im Abbildungsmodus bei konstanter Höhe

Bei der Abbildung der Frequenzverschiebung in konstanter Höhe sind gleichbleibende Abbildungsbedingungen essentiell, um Bildartefakte und Verzerrungen zu vermeiden. Insbesondere muss bei der subatomar aufgelösten Abbildung von Molekülen, die aufgrund geringer verfügbarer Bandweiten einen Zeitraum von mehreren Stunden in Anspruch nehmen kann, sichergestellt werden, dass Störungen aufgrund von lateralem oder vertikalem Drift vermieden werden. Die geringe Bandweite der Phasenregelschleife von 10 Hz verlangsamt die Detektion der Frequenzverschiebung erheblich, sodass sich für die exakte Detektierung der Phasenverschiebung Samplezeiten von 100 ms/px ergeben.

Durch die Messung bei tiefen Temperaturen wird thermischer Drift der Moleküle verhindert. Der größte Anteil an lateralem Drift resultiert jedoch aus dem Kriechverhalten der Piezomotoren, welche den Kraftsensor entlang der Oberfläche positionieren. Wird der zu scannende Bildausschnitt vor einer Messung verschoben, so ändert sich die Auslenkung der Piezomotoren durch eine Spannungsänderung. Die Stellposition der Piezos ist nach dem Verschieben des Bildausschnitts nicht konstant, sondern einer zeitlichen Veränderung bei unveränderter Steuerspannung

unterworfen, welche mit der Zeit exponentiell abnimmt. Wird während dieser Kriechphase ein Bild über einen längeren Zeitraum aufgenommen, so ergeben sich Verzerrungen innerhalb des Bildes. Diese beeinflussen unter anderem die gemessenen Bindungslängen und -winkel zwischen adsorbierten Molekülen sowie die gemessene Gitterkonstante des Substrats.

Dem Kriechverhalten der Piezomotoren kann entgegengewirkt werden, indem nach dem Verschieben des Bildausschnitts die Scanposition für mehrere Stunden unverändert bleibt, da die Kriechgeschwindigkeit exponentiell abnimmt. Zudem sollten größere Verschiebungen des Bildausschnittes um mehrere hundert Nanometer vermieden werden. Zudem sollte der zu scannende Bildausschnitt und die Samplezeit so klein wie möglich gewählt werden, um den Einfluss des Kriecheffektes zu minimieren.

Abweichungen in vertikaler Richtung sind hauptsächlich durch Drift und die nicht-parallele Ausrichtung von Scan- und Probenebene begründet. Ist der vertikale Abstand zwischen Spitze und Probe bei der Abbildung submolekularer Merkmale nicht konstant, so ergeben sich Bildartefakte, da die gemessene Frequenzverschiebung hochsensitiv auf den Abbildungsabstand ist. Wenige Pikometer Höhenunterschied führen bereits zu Abbildungsfehlern.

Die unterschiedliche Ausrichtung von Scan- und Probenebene kann durch Korrekturalgorithmen vor der eigentlichen Messung ausgeglichen werden. Dabei wird in einem größeren Bildausschnitt die relative Verkippung des Substrats bestimmt, indem die Kanten des Bildausschnitts im geregelten Rastertunnelmodus abgefahren werden und dabei die Stellposition des Z-Piezos aufgezeichnet wird. Aus den Positionsinformation kann die Verkippung in x- und y-Richtung bestimmt und schließlich während der Messung im unregelmäßigen Modus ausgeglichen werden.

Der vertikale Drift ist insofern kritischer als jener parallel zur Oberfläche zu bewerten, als dass es dadurch zum Kontakt zwischen CO-Spitze und Substrat kommen kann. Das CO-Molekül kann dadurch von der Spitze entfernt werden, was unbedingt zu vermeiden ist. Der Drift in z-Richtung wird bei unregelmäßigen Messungen kompensiert, indem der Spitze-Probe-Abstand regelmäßig dem Drift entsprechend korrigiert wird. Dazu wird entweder zu Beginn oder zum Ende jeder Scanlinie die Feedbackschleife des Rastertunnelmikroskops aktiviert, sodass sich der Referenzabstand gemäß der Tunnelbedingungen einstellt. Anschließend wird die Rückkopplungsschleife deaktiviert und unregelmäßig im relativen Abstand  $\Delta z$  zur Referenzhöhe gerastert. Dies minimiert die Höhenabweichungen entlang der langsameren Scanrichtung.

Für die Anwendung dieser Driftkompensationsmethode muss der Scanbereich etwas breiter gewählt werden, um die Driftkorrektur rechts oder links des Moleküls auf dem Substrat durchführen zu können. Zusätzlich muss die zur Kompensation

genutzte Fläche frei von Defekten und Adsorbaten sein, um stets dieselbe Referenzhöhe im Tunnelmodus zu erhalten.

### 3.6 Simulation von AFM-Bildern mit dem *Probe Particle Model*

Die Interpretation von Frequenzverschiebungsbildern ist nicht immer eindeutig. Beispielsweise können Linien auftreten, die eine kovalente Bindung suggerieren, jedoch letztlich in einer speziellen Ausprägung der Potentiallandschaft benachbarter Atome begründet sind.

Zur Verifizierung der aufgenommenen Bilder und zur Plausibilitätsprüfung von vermuteten Adsorptionsgeometrien wird das sogenannte *Probe Particle Model* von Hapala et al. verwendet, um die Frequenzverschiebungsbilder von adsorbierten Molekülen zu simulieren. [Hap21; Hap+14; Hä+14] Es beruht auf der Berechnung der relaxierten Position eines an der Spitze über eine Feder haftenden Partikels. Zur Berechnung der Kräfte werden Lennard-Jones-Potentiale eingesetzt.

Für die Simulationen wurden, analog zum Experiment, CO-terminierte Spitzen verwendet. Die Kraftkonstante der Feder zwischen Partikel und Spitze wurde auf  $k_R = 20 \text{ N/m}$  festgelegt. Die Bindungslänge zwischen Partikel und Spitze betrug  $R = 300 \text{ pm}$ , die Spitze-Spitze-Amplitude der Schwingung betrug  $A = 200 \text{ pm}$ .

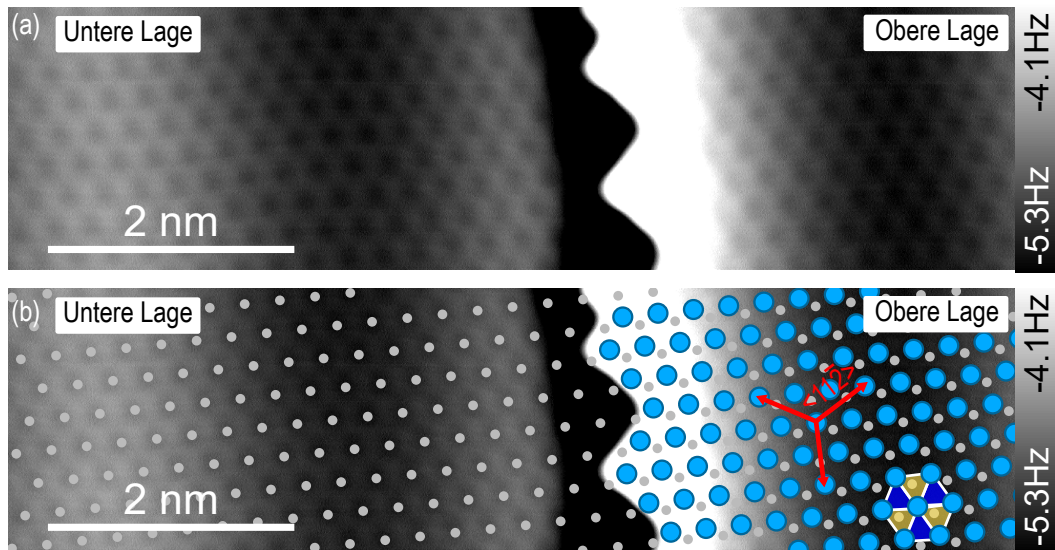


ABBILDUNG 3.3: Bestimmung von Stapelfolge und Kristallrichtungen im Ag(111)-Kristall.

(a) Frequenzverschiebungsbild einer geregelten Rastertunnelaufnahme über eine monoatomare Stufenkante hinweg.

(b) Fit der Atomgitter der unteren (grau) und oberen (blau) Ebene. Der rote Pfeil gibt die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung an. Das blaue Dreieck markiert eine fcc-Hohlstelle, das gelbe eine hcp-Hohlstelle (vgl. auch Abb. 2.14)

### 3.7 Vorbereitende Messungen

#### Bestimmung der Stapelfolge des Kristalls

Die als Substrat eingesetzten Einkristalle liegen im Auslieferungszustand als flache Zylinder mit Krempen vor und müssen für den Einsatz im verwendeten Rastersondenmikroskop zunächst auf einer Probenhalterplatte festgeklemmt werden. Durch die willkürliche Orientierung des Kristalls beim Befestigen auf der Probenplatte sind die kristallographischen Richtungen und die Stapelfolge des Kristalls zunächst unbekannt.

Für die durchgeführten Experimente ist die Kenntnis über die Stapelfolge und die Orientierung der kristallographischen Achsen essentiell, da dadurch hcp- und fcc-Hohlstellen unterschieden werden können. Es ist bekannt, dass Atome der zweiten Atomlage die Adsorption von Molekülen und Reaktivität des Substrats beeinflussen. [Zin+16; Zho+18]

Zur Bestimmung der Stapelfolge und damit der Lage der Atome in der zweiten (111)-Ebene wird mit einer CO-funktionalisierten Spitze im STM-Konstantstrommodus über eine monoatomare Stufenkante gerastert. Die Abbildungsparameter sind dabei so gewählt, dass atomare Auflösungen der Substratome erzielt werden.

Abbildung 3.3 zeigt das Frequenzverschiebungsbild einer solchen Messung auf dem in dieser Arbeit verwendeten Ag(111)-Substrat. Die Stufenkante verläuft rechts der Bildmitte in vertikaler Richtung. Die untere Atomlage ist links der Stufenkante, die

obere Lage rechts davon. Die Silberatome werden als dunkle runde Vertiefungen abgebildet. Für die Zuordnung der kristallographischen Achsen und Hohlstellen werden zwei Atomgitter - das der unteren und das der oberen Atomlage - über das Bild überlagert. Graue Kreise repräsentieren das Gitter der unteren Lage, blaue Kreise jenes der oberen Atomlage. Dadurch können im rechten Teil des Bildes aufgrund der Überlagerung beider Gitter nun Hohlstellen mit darunter liegendem Atom der Sublage (hcp-Hohlstellen, gelbe Dreiecke) und ohne solches (fcc-Hohlstellen, blaue Dreiecke) unterschieden werden. Ebenso ermöglicht diese Methode die Zuordnung der kristallographischen Richtungen. Für diese Arbeit ist die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung und deren Äquivalente relevant, die durch rote Pfeile repräsentiert sind. Entlang dieser Achsen folgen periodisch die Adsorptionsplätze  $\text{top} \rightarrow \text{fcc-Hohlstelle} \rightarrow \text{hcp-Hohlstelle} \rightarrow \text{top}$ . Aufgrund der dreifaltigen Symmetrie des Kristalls ist die konkrete Zuordnung der  $[11\bar{2}]$ -Richtung willkürlich. Im Folgenden wird die Schreibweise für äquivalente Richtungen mit spitzen Klammern verwendet.

Da die Stapelfolge und die Richtung der kristallographischen Achsen für den gesamten Kristall identisch ist, genügt eine einmalige Bestimmung der Lage der beiden oberen Atomlagen zueinander, um in Folgeexperimenten die Kristallachsen zu überlagern und Hohlstellen unterscheiden zu können, ohne dabei parallel über Stufenkanten rastern zu müssen.

### **Bereits erlangte Erkenntnisse aus früheren Experimenten**

In dieser Dissertation wurden bereits durchgeführte vorbereitende Experimente aufgegriffen und weiterentwickelt, in denen 2-Iodotriphenylen-Moleküle auf einer Ag(111)-Oberfläche untersucht wurden. [Th19] Zwar konnte die Adsorptionsgeometrie einzelner Monomere bestimmt werden, jedoch war es aufgrund von Drift und großen Scanbereichen nicht möglich, exakte Adsorptionsgeometrien zu ermitteln. Auch die Halogenbindungseigenschaften und Adsorptionswinkel von selbstassemblierten Strukturen wurden analysiert, ohne jedoch die Unterschiede zwischen der Adsorption einzelner Moleküle und selbstassemblierten Strukturen zu erfassen. Darüber hinaus blieb unklar, inwieweit sich die Substratmerkmale und die Molekül-Substrat-Interaktion auf den Selbstassemblierungsprozess auswirken.

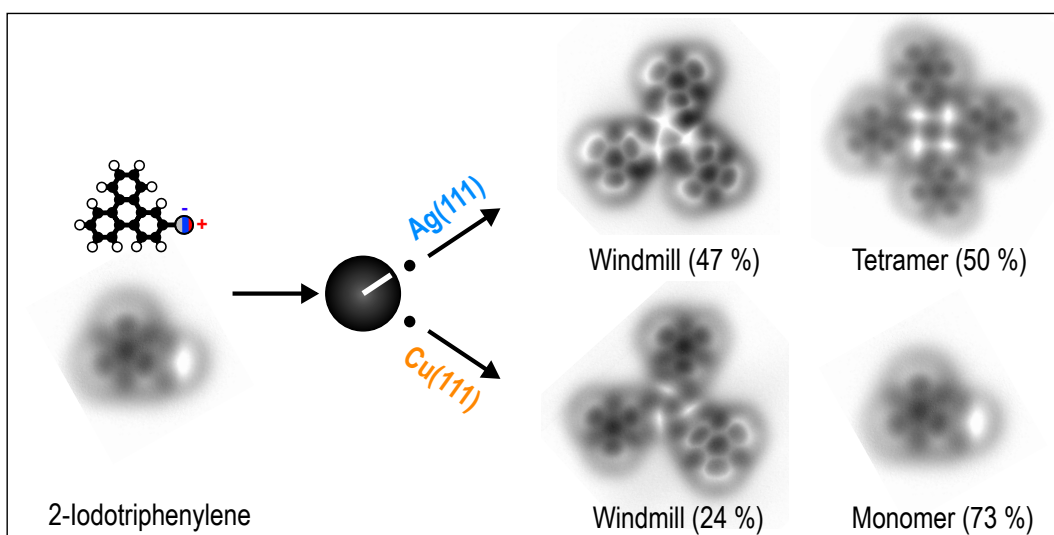
Des Weiteren war die Untersuchung der Selbstassemblierung bei verschiedenen Temperaturen auf Ag(111) aufgrund von Methodenproblemen und unzureichendem thermischen Kontakt nur eingeschränkt interpretierbar. Diese Dissertation baut teils auf den Erkenntnissen der vorigen Studien auf und behebt die identifizierten Lücken.

Insbesondere wurden durch in-situ Abscheidungstechniken und der Bestimmung des Einflusses von unterschiedlich reaktiven Substraten präzise Erkenntnisse über den Einfluss des Substrats auf den Selbstassemblierungsprozess gewonnen, was zu einem besseren Verständnis des Selbstassemblierungsmechanismus beiträgt.



## Kapitel 4

# Steuerung der durch Halogenbindungen vermittelten Selbstassemblierung: Einrasten auf dem Substrat versus intermolekulare Wechselwirkungen



Intermolekulare Halogenbindungen sind aufgrund ihrer starken Richtungsabhängigkeit und Durchstimmbbarkeit der Bindungsstärke für Anwendungen in der supramolekularen Chemie, der Kristallzüchtung, der Arzneimittelentwicklung oder der Katalyse interessant. [Cav+16; DJB21; ZDW17; LK15; Laf+12; Ibr11]. Insbesondere bei der Herstellung supramolekularer Netzwerke und bei der Synthese zweidimensionaler Strukturen mithilfe der Ullmannreaktion kommen halogenierte Vorprodukte auf Metalloberflächen zum Einsatz. Diese bestehen zumeist aus einem Kohlenstoff-Grundgerüst und sind an spezifischen Positionen funktionalisiert. [Gut+09; HFS17; Kü09; FG11; Eic+14b] Durch die Anpassung der Vorprodukte und Wahl der Funktionalisierung können Form und Funktion der Endprodukte, beispielsweise die Porengröße oder die elektrischen Eigenschaften, gezielt beeinflusst

werden. Der Oberflächensynthese aus organischen Vorprodukten wird daher ein enormes Potential für die Entwicklung neuartiger Funktionsmaterialien beigemessen.

Für spezifische Anwendungen wie den organischen Halbleitermaterialien ist eine atomar präzise Kontrolle über den Syntheseprozess zwingend erforderlich, da schon kleinste Abweichungen in der geometrischen Form oder der chemischen Zusammensetzung des Endprodukts die Bandlücke signifikant ändert. [Lli+17; MD+17; Cai+10; Ben+13] Die Kontrolle über den Prozess kann sowohl durch die Wahl der Vorprodukte als auch durch das Substratmaterial erlangt werden. So können durch die Ausnutzung verschieden großer Dissoziationsenergien von Halogengruppen größere Netzwerke hierarchisch synthetisiert werden. [Ebe+19; Laf+12]

Bislang ist bekannt, dass die Materialeigenschaften des Substrats den Selbstassemblierungsprozess und die Synthese kovalent gebundener Strukturen maßgeblich beeinflussen können. [Bie+10; Sim+15] Beispielsweise führt die Abscheidung von Dibromo-bi-anthracen (DBBA) auf Ag(111) und Au(111) zu *armchair-type* Nanobändern und auf Cu(111) aufgrund stärkerer Substratwechselwirkungen zu chiralen Nanobändern. [Sch+17]

Als Hauptuntersuchungsmethode für die Untersuchung der Geometrie von selbstassemblierten und kovalent gebundenen Strukturen hat sich die Rastersondenmikroskopie etabliert. Jedoch wurde für einige Strukturuntersuchungen lediglich die weniger ortssensitive Rastertunnelmikroskopie eingesetzt, die keine atomare Auflösung auf adsorbierten Molekülen erlaubt. Dadurch sind mehrdeutige Interpretationen der Bilder möglich. Zudem können mit herkömmlicher Rastertunnelmikroskopie die Bindungslängen, Bindungswinkel und Adsorptionspositionen nicht genau genug bestimmt werden. [Wan+11]

Hier wird die Technik des *chemical bond imaging*, im speziellen die Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskopie mit CO-funktionalisierten Spitzen eingesetzt, um den Selbstassemblierungsprozess von 2-Iodotriphenylen auf Cu(111) und Ag(111) zu untersuchen. Es stellt sich heraus, dass die Bindungskonfiguration in selbstassemblierten Clustern über das Substratmaterial einstellbar ist. Auf Cu(111) finden sich meist molekulare Monomere und Cluster mit dreifacher Symmetrie. Auf Ag(111) hingegen bilden sich Cluster mit drei- und vierfacher Symmetrie. Mit der *Bond-Imaging*-Methode lassen sich die Ausrichtungen und Adsorptionspositionen der einzelnen Moleküle auf den verschiedenen Substraten genau bestimmen, was nützliche Einblicke in die Mechanismen des Selbstassemblierungsprozesses, den Einfluss des Substrats und die Art der intermolekularen Halogenbindungen ermöglicht.

## 4.1 Iodotriphenylen als Modellsystem für die Selbstassemblierung

Als Modellsystem zur Untersuchung der Selbstassemblierung auf Oberflächen dient Iodotriphenylen, dessen Struktur in Abb. 4.1a,b dargestellt ist. Das Molekül-Grundgerüst besteht aus Triphenylen, einem polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoff.

Für auf Metalloberflächen abgeschiedenes reines, unfunktionalisiertes Triphenylen ist bekannt, dass sich dieses aufgrund der positiven Partiaalladung der gebundenen Wasserstoffatome gegenseitig abstößt und somit größere intermolekulare Abstände bevorzugt. [Zin+16] Durch die Funktionalisierung des Moleküls können jedoch durch Ausbildung attraktiver Wechselwirkungen zwischen diesen funktionalen Gruppen selbstassemblierte Cluster entstehen.

Als Funktionalisierung zur Ausbildung intermolekularer Bindungen dient eine Iodgruppe, die in Abb. 4.1b violett eingefärbt ist. Als Referenzachse zur späteren Bestimmung der Adsorptionsrichtungen dient die  $I \cdots C$ -Achse des Moleküls, die in Abb. 4.1a rot gestrichelt eingezeichnet ist. Die gezeigte Geometrie in (b) ist die relaxierte Konfiguration im Vakuum und wurde per Dichtefunktionaltheorie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Doreen Mollenhauer an der Justus-Liebig-Universität Gießen berechnet.

Iodotriphenylen selbst ist prochiral und kann somit bei der Adsorption auf Oberflächen in zwei verschiedenen spiegelsymmetrischen Händigkeitskonfigurationen adsorbieren (Abb. 4.1c,d). [Ern12] Diese beiden Konfigurationen werden in Anlehnung an die übliche Benennung chiraler Moleküle im Folgenden mit *R* (rectus, gerade/rechts) und *S* (sinister, links) gekennzeichnet. Dabei sind in (c) die grau und blau eingefärbten Kohlenstoffgrundgerüste der Moleküle beispielhaft in identischer Ausrichtung adsorbiert. Lediglich die Position der funktionalen Halogengruppe ist gegenüberliegend. Die Molekülhauptachsen weisen in entgegengesetzte Richtungen (gestr. Pfeile). In (d) sind die Molekül-Grundgerüste in entgegengesetzter Richtung adsorbiert und die Hauptachsen parallel zueinander ausgerichtet (rot gestr. Pfeile). Die Position der Halogengruppe ist jeweils rechts vom Molekül. Die Prochiralität ergibt sich durch die Wechselwirkungen der Moleküle mit dem Substrat. Auf diesem ist die Rotation senkrecht zur Oberfläche (*flip*) aufgrund der hohen Energiebarriere unterdrückt, sodass die jeweils gezeigten Moleküle durch Rotationen innerhalb der Substratebene nicht identisch überdeckt werden können. [BHS13a]

Die Synthese der Moleküle erfolgte in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann Wegner am Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität in Gießen. Unter Normalbedingungen liegt die Substanz als kristallines weißes Pulver vor. Zur Gasphasenabscheidung auf den Metallsubstraten wird das Pulver, wie in Kapitel 3.1.2 bereits beschrieben, in Glastiegel umgefüllt und erhitzt. Für eine mittlere

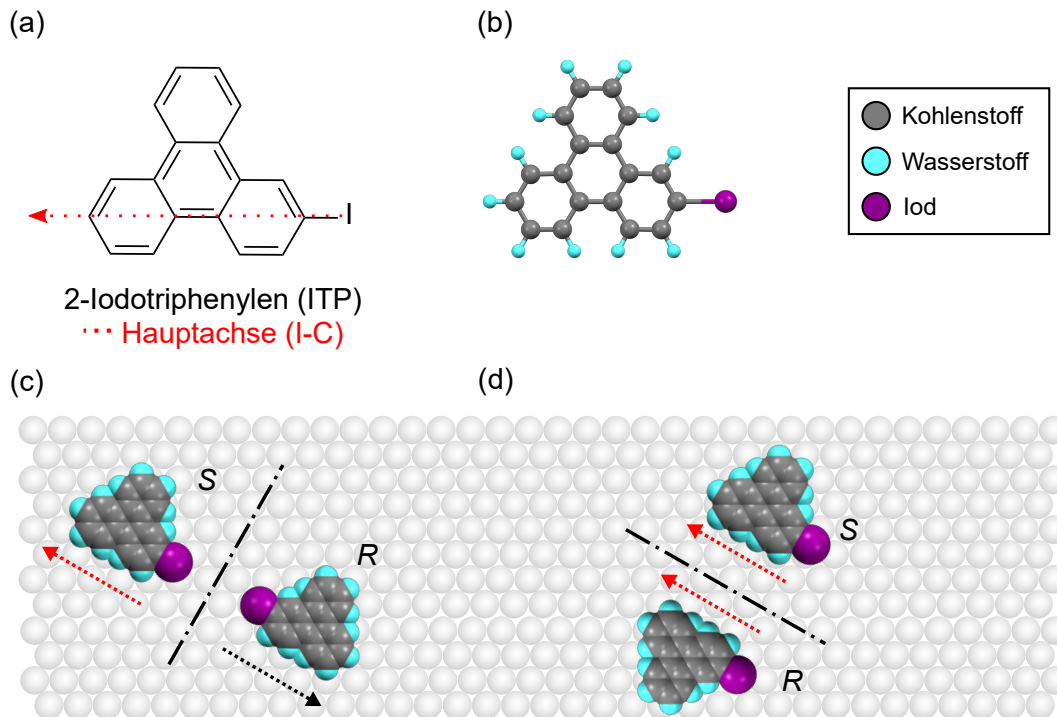


ABBILDUNG 4.1: Struktur und Oberflächenhängigkeiten von 2-Iodotriphenylen.  
 (a) Chemische Struktur und Molekülhauptachse (rot und schwarz gepunktet)  
 (b) Kugelstabmodell  
 (c,d) rechts (R)- und linkshändige (S) Adsorptionskonfiguration auf Oberflächen

Bedeckung beträgt die Temperatur im Glastiegel während der Abscheidung 110 °C bei einer Dauer von 90 Sekunden.

Bedingt durch die initiale Proben­temperatur von 6 K während des Abscheidungsprozesses und der flachen Geometrie liegen die Moleküle auf Ag(111) und Cu(111) zu Beginn überwiegend einzeln vor. Sukzessive Erwärmungsschritte führen zunächst aufgrund von Diffusion zur Selbstassemblierung, später zur Dehalogenierung, also zur Radikalbildung unter Abspaltung der funktionalen Gruppe und schließlich zur Bildung kovalent gebundener Bis-Triphenylenstrukturen in einer Ullmannreaktion. Anhand des chemisch zu Iodotriphenylen sehr ähnlichen Bromotriphenylen wurden in der Vergangenheit bereits die Schritte der Ullmannreaktion mit submolekularer Auflösung untersucht. [Zin+17]

Im Folgenden wird der Fokus auf den Selbstassemblierungsprozess im Temperaturbereich zwischen  $T = 6 \text{ K}$  und  $T = 110 \text{ K}$  (Cu) bzw.  $T = 150 \text{ K}$  (Ag) gelegt.

## 4.2 Selbstassemblierte ITP-Strukturen auf Ag(111) und Cu(111)

Zur Untersuchung der Einflüsse von intermolekularen und Molekül-Substrat-Wechselwirkungen auf den Selbstassemblierungsprozess wird Iodotriphenylen (ITP) auf zwei verschiedenen reaktiven, aber strukturell ähnlichen, Substraten abgeschieden.

Die zur Selbstassemblierung nötige Energie wird durch sukzessives Erwärmen der Substrate auf Temperaturen zwischen 6 K und 150 K zugeführt. Noch höhere Temperaturen würden zur Abspaltung der funktionalen Gruppe führen und damit den durch Halogenbindungen hervorgerufenen Selbstassemblierungsprozess unmöglich machen.

Zur systematischen Untersuchung werden nach den jeweiligen Erwärmungsschritten sowohl einzelne Moleküle als auch selbstassemblierte Strukturen mit verschiedenen Rastersondentechniken nach dem Abkühlen auf 5.2 K untersucht. Für die statistische Auswertung der Adsorptionsrichtungen und Prochiralitätskonfigurationen kommen großflächige Übersichtsmessungen im AFM-Modus bei konstanter Höhe oder STM-Konstantstrommessungen zum Einsatz. Durch die Spitzenfunktionalisierung mit einem CO-Molekül kann bereits in diesen Übersichten die Auflösung signifikant gesteigert werden. In einigen Fällen werden Übersichtsmessungen mit submolekularer Auflösung durchgeführt, um die chemische Struktur des ITP-Moleküls sichtbar zu machen.

Die Abbildungen 4.2a,b zeigen Übersichtsbilder von selbstassemblierten ITP-Clustern auf Ag(111) bzw. Cu(111). Die Bilder wurden mit CO-funktionalisierten Metallspitzen im konstanten Höhenmodus auf Ag(111) (Abb. 4.2a) und im STM-Konstantstrommodus auf Cu(111) (Abb. 4.2b) gescannt und zeigen, dass sich nach Wärmezufuhr unterschiedliche selbstorganisierte Strukturen auf den jeweiligen Oberflächen gebildet haben. Für besonders hoch bedeckte Proben, wie in Abb. 4.2b gezeigt, hat sich das *Bond-Imaging* im Konstantstrommodus als vorteilhaft erwiesen, da aufgrund der hohen Bedeckung die vertikale Driftkompensation (vgl. Kapitel 3.1.2) nicht praktikabel ist. Mit der Konstantstrommethode existiert eine Abstandsregelung, bei der die submolekularen Details noch aufgelöst werden können und gleichzeitig einem Abreißen der CO-Spitze vorgebeugt wird. [MJ+19]

Nach 10-minütigem Erwärmen auf 90 K zeigt der AFM-Übersichtsscan auf Ag(111) (4.2a) keine einzelnen Monomere, sondern drei verschiedene selbstorganisierte Strukturen, nämlich  $I_3$ -Trimere (hellgrün), 3+1-Konfigurationen (grün) und  $I_4$ -Tetramere (blau).  $I_2$ -Dimere treten hauptsächlich bei niedrigeren Temperaturen auf (siehe auch Abbildung 4.3). Neben den selbstassemblierten Strukturen beobachtet man vereinzelt CO-Moleküle, die sich an die Molekülcluster angelagert haben.

Im Gegensatz dazu beobachtet man nach 10-minütiger Erwärmung auf 60 K auf Cu(111) (4.2b) noch einzelne Monomere (schwarz),  $I_2$ -Dimere (braun) und einige  $I_3$ -Trimere (hellgrün).  $I_4$ -Tetramere werden explizit nicht beobachtet. Bedingt durch die im Vergleich zu den übrigen Messungen hohe Bedeckung ist das dargestellte Bild nicht notwendigerweise mit Studien bei niedrigerer Bedeckung vergleichbar.

Die je Substrat bei diesen Temperaturen am häufigsten auftretenden Strukturen sind in den Abb. 4.2c-f als hochaufgelöste AFM-Bilder im konstanten Höhenmodus gezeigt. Die Kohlenstoffringe des molekularen Grundgerüsts werden als helle Ringe

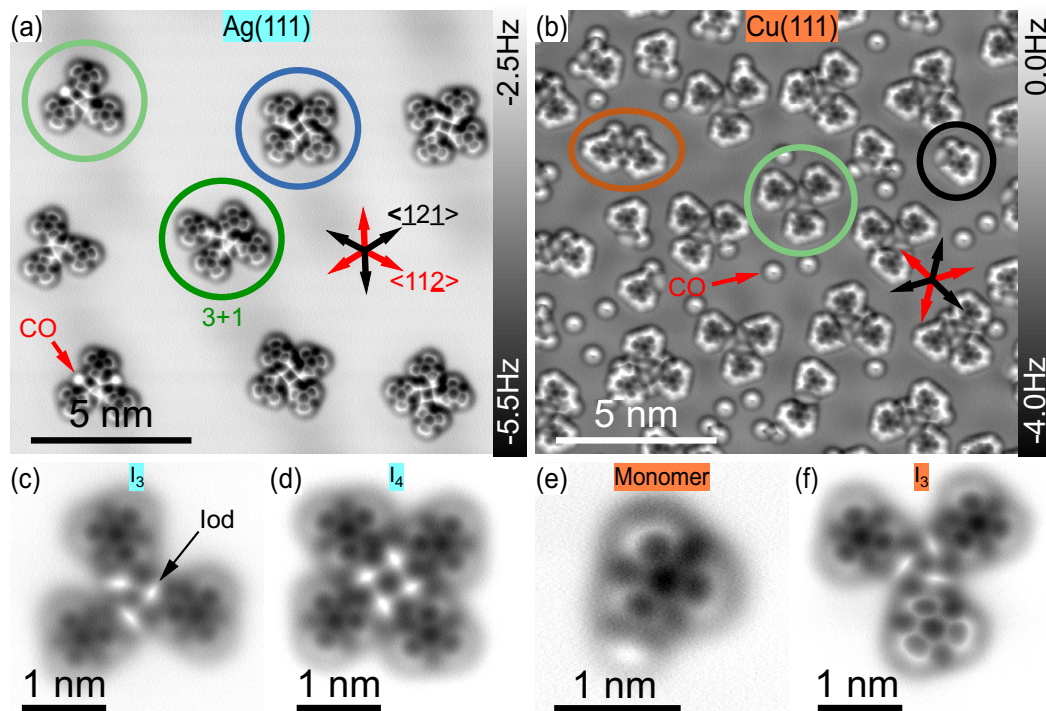


ABBILDUNG 4.2: Überblick über die selbstassemblierten ITP-Strukturen auf Ag(111) (a) und Cu(111) (b).

(a) AFM-Übersichtsscan in konstanter Höhe von ITP auf Ag(111) nach 10-minütiger Wärmezufuhr bei  $T = 90$  K. Hellgrün: Trimer, Dunkelgrün: 3+1-Konfiguration, Blau: Tetramer

(b) STM-Übersicht mit konstantem Strom auf Cu(111) bei hoher Bedeckung nach 10-minütiger Wärmezufuhr bei  $T = 60$  K. Schwarz: Monomer, Braun: Dimer, Hellgrün: Trimer

(c)  $I_3$ -Trimer-Struktur auf Ag(111) nach Wärmezufuhr

(d)  $I_4$ -Tetramer (ausschließlich Ag) mit vier  $90^\circ$  I-I-Bindungswinkeln.

(e) AFM-Scan bei konstanter Höhe eines ITP-Monomers auf Cu(111).

(f) AFM-Scan bei konstanter Höhe eines Trimers auf Cu(111).

Parameter: (a) Der Abstand  $dz$  zwischen Spitze und Probe betrug  $30$  pm in Bezug auf den Tunnelabstand bei  $U = 100$  mV und  $I = 10$  pA. (b)  $dz = 30$  pm bzgl.  $U = 7$  mV und  $I = 55$  pA. (c,d)  $dz = 80$  pm bzgl.  $U = 100$  mV und  $I = 10$  pA (e,f)  $dz = -35$  pm bzgl.  $U = 100$  mV und  $I = 10$  pA

abgebildet, die funktionalen Iodgruppen treten, kreisförmig abgebildet, etwas heller hervor. Zwischen den Iodgruppen in den Abb. c,d,f beobachtet man weiße Linien, die in ihrer Geometrie gut mit der Lage der intermolekularen Halogenbindungen übereinstimmen. Laut aktuellem wissenschaftlichen Konsens ergeben sich diese Linien jedoch aus der Flexibilität der CO-Spitze und der spezifischen Potentiallandschaft zwischen den Halogengruppen. [Hä+14; Hap+14]

Die Zusammensetzung selbstassemblierter Strukturen unterscheidet sich deutlich zwischen den Substraten. Es existiert somit ein nicht vernachlässigbarer Einfluss des Substrats auf den Selbstassemblierungsprozess, der womöglich die Bildung von  $I_4$ -Tetrameren auf Cu(111) verhindert. Es sollen daher im Folgenden die zugrundeliegenden Mechanismen der Selbstassemblierungsprozesse aufgedeckt werden, die zur Bildung der bemerkenswert unterschiedlichen Strukturen führen.

In einem ersten Schritt wird in jeweils einer durchgängigen Messreihe die Dynamik der Selbstassemblierung durch sukzessives Erwärmen der Proben untersucht. Durch Diffusion entwickeln sich dabei einzelne Monomere hin zu halogengebundenen Strukturen.

### 4.3 Die Dynamik des Selbstassemblierungsprozesses

Um ein detailliertes Bild des Selbstassemblierungsprozesses auf den beiden unterschiedlichen Oberflächenmaterialien zu erhalten, wurden ITP-Moleküle in-situ auf jeweils ein Cu(111)- und ein Ag(111)-Substrat ( $T < 6$  K) mit ähnlich hoher Bedeckung aufgedampft, um Nebeneffekte durch abweichende mittlere Abstände zwischen den Molekülen zu verringern. Die initiale Molekülbedeckung betrug 334 Monomere pro  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$  Probenfläche auf dem Cu(111)-Substrat und 403 Monomere auf dem Ag(111)-Substrat. Anschließend wurden die Proben je 10 Minuten lang schrittweise auf zehn verschiedene Temperaturen erwärmt, um Diffusion und Rotation zu ermöglichen und so die molekulare Selbstassemblierung zu beobachten.

Anhand von STM-Übersichtsaufnahmen können die einzelnen Moleküle eindeutig einem Clusterzustand (Dimer, 3+1, Trimer, Tetramer) zugeordnet und somit eine Statistik über die Häufigkeiten der Clusterzustände erstellt werden (Beispiele und Funktionsweise siehe B.1). Insgesamt wurden 3538 Moleküle auf Ag(111) und 4330 Moleküle auf Cu(111) klassifiziert. Um der verschieden großen Zahl der Bindungen in den Clustern gerecht zu werden, sind für die Statistik nicht die Anzahl der Cluster relevant, sondern die Anzahl der Moleküle, die sich in einem bestimmten Clusterzustand befinden. So findet man beispielsweise in einem Trimer drei Moleküle im Trimer-Zustand.

Die Statistik über die relative Häufigkeit der Clusterzustände in Abhängigkeit der maximalen Probertemperatur ist für Ag(111)- und Cu(111)-Substrate in Abb. 4.3a,b dargestellt. Gezeigt ist die relative Anzahl an Molekülen in Clustern bestimmter

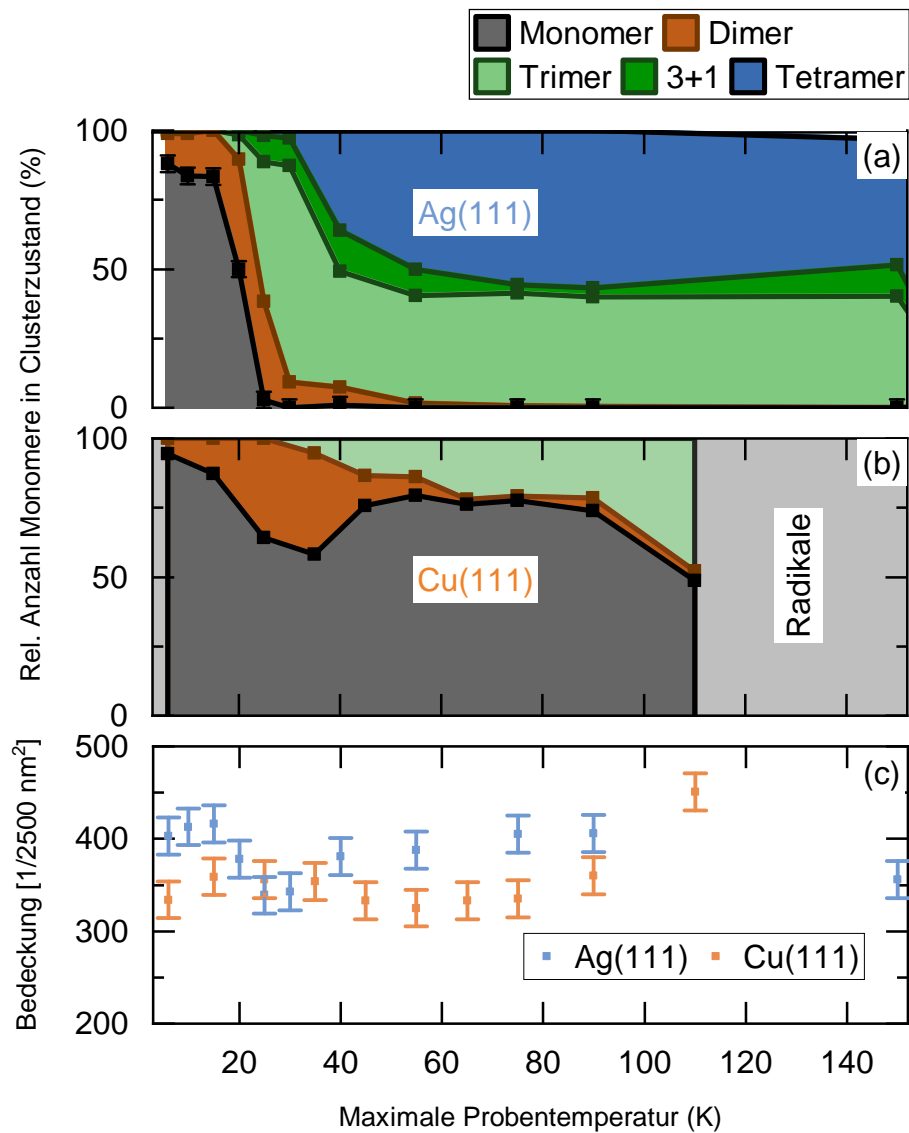


ABBILDUNG 4.3: Formierung selbstassemblierter Cluster mit zunehmender maximaler Probentemperatur.

(a,b) Relative Zahl der ITP-Monomere und Moleküle im selbstassemblierten Cluster in Abhängigkeit der max. Probentemperatur.

(c) Probenbedeckung in Abhängigkeit der max. Probentemperatur

Parameter: (a)  $N = 3538$  Moleküle (b)  $N = 4330$  Moleküle

Größe auf Ag(111) (a) und Cu(111) (b) in einem Temperaturbereich zwischen 6 K und 150 K. Da zusätzlich die Probenbedeckung bei der Selbstassemblierung eine Rolle spielen kann, ist diese in 4.3c ebenfalls gezeigt. Die Probenbedeckung ergibt sich aus der Anzahl der ITP-Monomere je 50 nm x 50 nm Probenfläche.

Direkt nach der Abscheidung der Moleküle auf der 6 K kalten Oberfläche ist die Strukturzusammensetzung auf beiden Substraten ähnlich. Der größte Teil der Moleküle liegt aufgrund der unterdrückten Diffusion als Monomer (dunkelgrau) vor. Vereinzelt beobachtet man Moleküle im Dimer-Zustand (braun). Der Anteil der Dimerzustände beträgt auf Ag(111) etwa 11 % und auf Cu(111) etwa 6 %. Die ähnliche Zusammensetzung auf beiden Substraten bleibt bis zu einer Temperatur von 15 K bestehen. Ab 15 K entwickelt sich die Selbstassemblierung auf beiden Substraten unterschiedlich.

Auf der Ag(111)-Oberfläche fällt die Zahl der Monomerezustände zwischen 15 K und 25 K bis fast auf 0 ab. Es bilden sich stattdessen selbstassemblierte Strukturen. In diesem Temperaturbereich dominieren zunächst Dimerzustände und zunehmend Trimere (grün). Tetramere (blau) werden in diesem Temperaturbereich noch nicht beobachtet. Diese bilden sich zunehmend ab einer Temperatur von 30 K. Gleichzeitig verringert sich der Anteil der Trimerzustände in gleichem Maße. Ab 60 K liegen weniger als 2 % aller Moleküle im Dimerzustand vor. Diese sind aufgrund der im Vergleich zu Trimeren und Tetrameren geringeren Anzahl an Halogenbindungen weniger stark gebunden und dadurch weniger stabil. Womöglich ist ebenfalls die Anlagerung eines dritten Bindungspartners an einen Dimer zur Bildung eines Trimers per Diffusion einfach möglich.

### Abschätzung der Energiebarriere zur Trimerbildung

Der Wandel von einzeln vorliegenden ITP-Monomeren hin zu halogengebundenen Trimeren ist eindeutig von der Proben temperatur abhängig. Die gebildeten Strukturen sind überdies besonders stabil, da sich nach dem Erwärmen der Probe auf 25 K kaum noch einzelne Monomere beobachten lassen. Es muss also je Molekül eine Energiebarriere  $E_B$  überwunden werden, weshalb der Vorgang über einen Arrhenius-Zusammenhang beschrieben werden kann. Da die Probe lediglich vor und nach dem Erwärmen, und nicht währenddessen, abgebildet werden kann, lassen sich keine einzelnen Moleküle verfolgen, um die thermisch aktivierten Ereignisse (Diffusion, Rotation) je Molekül zu zählen. Diese Rate  $\nu$  kann somit lediglich aus der Zeitspanne des Erwärmens von 600 s und den Beobachtungen, dass bei 25 K quasi keine Monomere mehr vorliegen, abgeschätzt werden. Über das Arrhenius-Gesetz

$$\nu = A \cdot \exp(-E_B/k_B T) \quad (4.1)$$

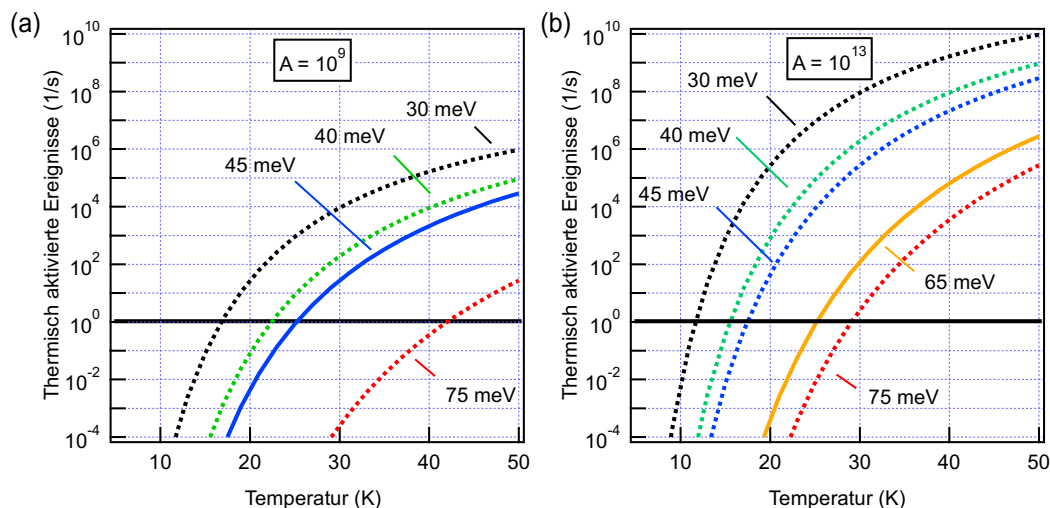


ABBILDUNG 4.4: Abschätzung der Energiebarriere zur Trimerbildung auf Ag(111) über die Reaktionsraten einzelner Moleküle in Abhängigkeit der Proben­temperatur.

(a) Reaktionsraten bei einer angenommenen Versuchsrate von  $10^9$  1/s

(c) Reaktionsraten bei einer angenommenen Versuchsrate von  $10^{13}$  1/s

können die zu erwartenden thermisch aktivierten Ereignisse  $\nu$  aus dem präexponentiellen Faktor  $A$  und dem Boltzmannfaktor, der die Energiebarriere  $E_B$  und Temperatur  $T$  enthält, erlangt werden. Der präexponentielle Faktor kann hier ebenfalls nur abgeschätzt werden. Experimentell ermittelte Raten für Porphyrine auf Cu(111) liegen im Bereich zwischen  $10^9$  1/s und  $10^{13}$  1/s. [Buc+11a; Eic+08]

Abbildung 4.4 visualisiert die Abschätzung der Energiebarriere zur Trimerbildung auf Ag(111) für Vorfaktoren von  $10^9$  Hz (a) und  $10^{13}$  Hz (b). Da bei einer Temperatur von 25 K fast keine Monomere und stattdessen hauptsächlich Trimere gezählt wurden, wird als konservative Schätzung der oberen Grenze für die Energiebarriere eine Mindestereignisrate je Molekül von 1/s bei der Temperatur von 25 K angenommen. Bei einem angenommenen Vorfaktor von  $10^9$  Hz (a) beträgt die Energiebarriere somit maximal 45 meV (blau). Eine deutlich größere Barriere von 75 meV (rot) würde unter diesen Annahmen eine Ereignisrate von  $< 10^{-4}$  Hz ergeben und weniger wahrscheinlich zur fast vollständigen Umwandlung von Monomeren zu Trimeren führen.

Ist der Vorfaktor jedoch höher (b), so läge die Energiebarriere für die Mindestrate von 1/s bei 65 meV (orange). Eine Barriere von 45 meV würde unter diesen Bedingungen zu Ereignisraten von ca.  $10^4$  Hz führen.

Die hier angegebenen Abschätzungen der Barrierenhöhe sind letztlich lediglich grobe Abschätzungen der oberen Grenze, da sowohl die Vorfaktoren  $A$  als auch die Ereignisraten  $\nu$  vermutet werden mussten. Genauere Abschätzungen ließen sich durch Messungen mit einem Rastersondenmikroskop durchführen, welches die Abbildung bei variablen Temperaturen erlaubt. So könnten einzelne Moleküle

bei verschiedenen Temperaturen nachverfolgt und aus den Ereignisraten die Energiebarrieren errechnet werden. [ES22] Ebenso wäre es denkbar, die Sonde selbst zur Bestimmung der Diffusionsbarrieren einzusetzen. [Ter+08] So können mithilfe eines Rastersondenmikroskops direkt die Kräfte bestimmt werden, um ein Molekül auf der Oberfläche zu verschieben. Experimente mit PTCDA-Molekülen auf einer Ag(111)-Oberfläche ergaben Energiebarrieren von  $109 \pm 35$  meV und lieferten somit vergleichbare Werte. [Lan+13]

#### Weiterer Verlauf der Zusammensetzung in Abhängigkeit der Temperatur

Im Bereich zwischen 55 K und 150 K dominieren Moleküle im Tetramierzustand mit 45 % bis 57 % die beobachteten Cluster. In diesem Temperaturbereich ändert sich die Zusammensetzung der Clustertypen zudem nur noch wenig. Man beobachtet auch keine Neubildung von komplexeren halogengebundenen Strukturen.

Insgesamt beobachtet man auf Ag(111) eine mehrschrittige Transformation der einzelnen Moleküle vom Monomierzustand über die Bildung von Dimeren und Trimeren hin zu Tetrameren. Dass Tetramere erst nach dem Erwärmen auf mindestens 30 K in signifikanter Menge auftreten lässt darauf schließen, dass neben der Diffusionsbarriere eine weitere Energiebarriere überwunden werden muss. Im Laufe dieser Arbeit soll durch die genaue Bestimmung der Adsorptionslage von Monomeren und Tetrameren sowie der Bestimmung der Halogenbindungsparameter die Ursache der Energiebarriere zur Tetramerbildung offenbart werden.

Auch wenn sich auf Cu(111) die Zusammensetzung der Cluster bis 15 K ähnlich zu der auf Ag(111) verhält, so ergeben sich für höhere Temperaturen deutliche Unterschiede zwischen den Substraten. Es bilden sich ab 15 K einige halogengebundene Dimere und Dimere mit Typ-I-Bindungsmuster (vgl. 2.11f) sowie ab 25 K zunehmend Trimere. Jedoch sind über den gesamten Temperaturbereich Monomere mit durchgängig  $> 48$  % gegenüber selbstassemblierten Strukturen bevorzugt. Ab 110 K setzt die Dehalogenierung ein. Neben dieser Messreihe wurde eine Vergleichsmessung auf Cu(111) bei einer niedrigeren mittleren Bedeckung von 300 Monomeren auf  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$  und drei Erwärmungsschritten durchgeführt (siehe B.2). Es zeigten sich qualitativ ähnliche Verläufe.

Eine mögliche Ursache für die abgeschwächte Selbstassemblierung auf Cu(111) kann das im Vergleich zur Abscheidung auf einer Ag(111)-Oberfläche schwächer ausgeprägte  $\sigma$ -Loch der Iodgruppe sein. Obwohl Iodgruppen in der Gasphase das stärkste  $\sigma$ -Loch unter allen Halogenen ausbilden, kann die Stärke des  $\sigma$ -Lochs bei der Abscheidung auf reaktiven Metallsubstraten wie Cu(111) signifikant geschwächt sein. Auf chemisch inerten Substrate wie Au(111) ist dieser Effekt schwächer. [Tsc+20] Folglich sind durch diesen Effekt die auf Cu(111) gebildeten Halogenbindungen mutmaßlich schwächer als auf Ag(111).

Neben der Abschwächung des  $\sigma$ -Loches existieren noch weitere mögliche Effekte des Substrats, die sich auf die Selbstassemblierung auswirken. Einer dieser Effekte ist die auf Cu(111) im Vergleich höhere Molekül-Substrat-Wechselwirkung und damit verbunden eine höhere Diffusionsbarriere der Moleküle. Für die Diffusion einzelner Phenylringe beträgt die berechnete Diffusionsbarriere auf Ag(111) 0.29 eV und auf Cu(111) 0.44 eV. [Bj6]

Zudem beobachtet man auf Cu(111) für andere Moleküle ein deutlich ausgeprägtes Einrasten in das dreifach-symmetrische Cu(111)-Oberflächengitter aufgrund starker Molekül-Substrat-Wechselwirkungen. [Zho+18; Tsc+20] Der Einfluss des Einrastens der Moleküle auf dem Substrat hat mutmaßlich einen wesentlichen Einfluss auf den Selbstassemblierungsprozess und soll im Folgenden detailliert analysiert werden.

Die Oberflächenbedeckung ist in beiden Studien bis auf kleinere Abweichungen ähnlich groß, um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten (vgl. Abb. 4.3c). Jedoch ergibt sich bereits aus diesen Beobachtungen eine mögliche Abhängigkeit der Clusterzusammensetzung von der Probenbedeckung. Auf Cu(111) erhöht sich die gemessene Bedeckung im Bereich zwischen 90 K und 110 K, mutmaßlich ausgelöst durch das Diffundieren von einzelnen Molekülen von den atomaren Stufenkanten auf die Terrassen. Gleichzeitig nimmt die Zahl der Moleküle im Trimerzustand zu.

Um den Einfluss der Substratbedeckung auf den Selbstassemblierungsprozess genauer zu untersuchen, wurden auf Ag(111) vier verschieden stark bedeckte Proben auf 90 K bzw. 96 K erwärmt und anschließend die Zahl der Molekülzustände verglichen.

#### 4.4 Einfluss der Substratbedeckung auf die Selbstassemblierung

Um den Einfluss der initialen Molekülbedeckung auf die Selbstassemblierung zu untersuchen, wurden in vier verschiedenen Durchgängen gesputterte Ag(111)-Substrate zunächst mit Molekülen bedeckt, die initiale Bedeckung bestimmt und anschließend erwärmt. Zuletzt wurde nach dem Abkühlen der Probe bei einer Substrattemperatur von 5.2 K mittels STM die Verteilung der Molekülzustände bestimmt.

Abbildung 4.5 zeigt die relative Zahl der Moleküle in einem selbstassemblierten Zustand nach dem Erwärmen auf 90 K bzw. 96 K in Abhängigkeit der initialen Probenbedeckung. In den Durchgängen 1,3,4 wurden die Moleküle außerhalb des Kryostatensystems mittels Molekülkanone abgeschieden (vgl. Kapitel 3.3). Daher kann die Proben temperatur während des Abscheidungsprozesses mit ca. 30 K nur abgeschätzt werden. Das Erwärmen der Substrate erfolgte im mit flüssigem Stickstoff gekühlten Manipulator für 20 min bei einer Manipulator temperatur von 96 K. Zum Vergleich ist in Durchgang 2 die Verteilung der Zustände bei 90 K aus

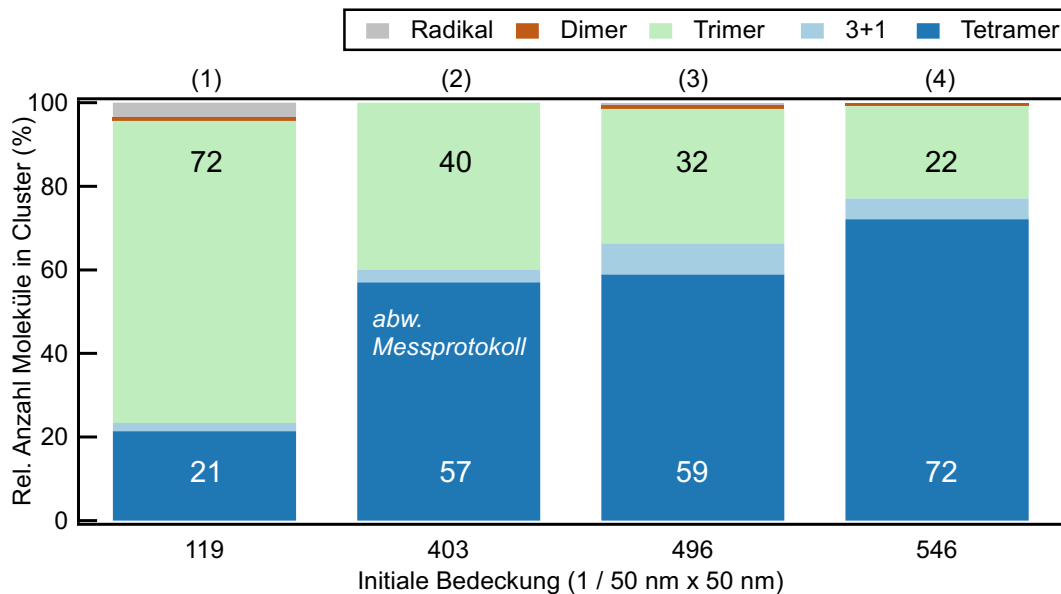


ABBILDUNG 4.5: Abhängigkeit der Clusterzusammensetzung auf Ag(111) von der Probenbedeckung nach dem Erwärmen auf 96 K (119,496,546) bzw. 90 K (403).

Abb. 4.3a gezeigt. Die initiale Bedeckung betrug dort 403 Moleküle auf einer Fläche von 50 nm x 50 nm. Dort wurden die Moleküle in-situ auf eine 6K kalte Probe aufgedampft.

Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit der selbstassemblierten Zustände von der Probenbedeckung. Bei niedriger Bedeckung (1) dominieren Trimere die beobachteten Strukturen, Tetramierzustände machen lediglich 21 % aus. Daneben beobachtete man sehr vereinzelt Dimere oder Radikale. Für zunehmende Bedeckungen nimmt der Anteil der Tetramierzustände deutlich zu. Im mittleren Bedeckungsbereich (2,3) dominieren die Tetramierzustände bei durchschnittlich 58 % aller beobachteten Zustände. Für höchste Bedeckungen steigert sich der Anteil der beobachteten Tetramere nochmals deutlich auf 72 %. Dies zeigt, dass Tetramere auf Ag(111) bei hinreichend großer Bedeckung die stabilste aller selbstassemblierten Strukturen darstellen. Ein möglicher Grund für die Abhängigkeit der Tetramerbildung von der Bedeckung liegt in der erhöhten Begegnungswahrscheinlichkeit der Moleküle bei höherer Bedeckung. Wie im Folgenden genauer untersucht wird, liegen Tetramere fast ausschließlich in *RRRR*- oder *SSSS*-Konfiguration, also homochiral, vor. Eine hohe Bedeckung erlaubt mehr Molekül-Molekül-Begegnungen und erhöht damit die Wahrscheinlichkeit für die Bildung von Strukturen aus vier Molekülen identischer Chiralität.

Um die Faktoren für die Tetramerbildung auf Ag(111), deren bedeckungsabhängige Formierung und die Gründe für deren Suppression auf Cu(111) aufzuklären, soll im Folgenden detailliert auf die Adsorptionsstruktur und die Bindungseigenschaften der beiden am häufigsten vorkommenden selbstassemblierten Strukturen, Trimere und Tetramere, eingegangen werden.

## 4.5 Adsorptions- und Bindungseigenschaften von Trimeren und Tetrameren

Zur genaueren Untersuchung der Einflüsse von Molekül-Substrat- und Molekül-Molekül-Wechselwirkungen auf die Bildung von Trimeren und Tetrameren wurden ebendiese Strukturen mittels hochaufgelöster Rastersondenmikroskopie abgebildet. STM-Übersichtsbilder mit CO-funktionalisierter Spitze ermöglichen die Auflösung submolekularer Merkmale einer Vielzahl von Clustern. So können zum einen die Adsorptionsrichtungen der geclusterten Moleküle sehr präzise bestimmt und damit der Einfluss des Einrastens auf dem Substrat quantifiziert werden. Zum anderen können die intermolekularen Bindungsmerkmale wie Bindungslängen und -winkel erfasst werden. Durch großflächige Bildaufnahmen können viele Moleküle erfasst und die so erhaltenen Informationen statistisch verarbeitet werden.

### Eigenschaften der Trimere

$I_3$ -Trimere sind aus drei halogengebundenen ITP-Molekülen aufgebaut und können sich, bedingt durch die Prochiralität, auf verschiedene Weisen zusammensetzen. Abb. 4.6 zeigt drei verschiedene typische Trimerkonfigurationen auf Ag(111) und Cu(111). Dargestellt sind vergrößerte Ansichten aus STM-Frequenzverschiebungsbildern (a-c) sowie Abbildungen, bei denen die einzelnen ITP-Moleküle jeweils mit DFT-optimierten Strukturen von Iodotriphenylen in der Gasphase überlagert sind (d-f). Zusätzlich sind kristallographischen  $\langle 11\bar{2} \rangle$ - und dazu antiparallelen Richtungen auf den jeweiligen Substraten durch rote und schwarze Pfeile repräsentiert. Rechtshändige Moleküle sind mit *R*, linkshändige mit *S* gekennzeichnet. Die Abb. 4.6g-i zeigt schematische Detailansichten von d-f mit eingezeichneten Halogenbindungswinkeln und Bindungslängen. Dabei wird der jeweils größere Bindungswinkel mit  $\theta_1$ , der kleinere mit  $\theta_2$  bezeichnet (vgl. auch Abb. 2.11). Die Wasserstoffatome sind hellblau eingefärbt. Die Halogene sind, analog zu Abb. 2.10, so farblich gekennzeichnet, dass jeweils das  $\sigma$ -Loch und der negative Ladungsgürtel erkennbar sind.

Abbildung 4.6d zeigt das Frequenzverschiebungsbild mit angepassten DFT-optimierten Strukturen eines homochiralen Trimers auf Ag(111). Dieser setzt sich aus drei *R*-ITP zusammen, die jeweils mit der Hauptachse parallel zu den  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Kristallrichtungen adsorbiert sind. Die Halogenbindungsparameter und Adsorptionsrichtungen können anhand der überlagerten DFT-optimierten Strukturen ermittelt werden. Die schematische Ansicht dieses Trimers anhand der angepassten Molekülmodelle in (g) offenbart drei Halogenbindungen (violett gestrichelt) mit Bindungslängen zwischen ca. 364 pm und ca. 400 pm. Die Größenordnung der hier bestimmten Bindungslängen ist in Einklang mit bisher veröffentlichten Messungen halogener Aromaten auf Metalloberflächen. [Tsc] Ebenso betragen DFT-optimierte intermolekulare Bindungslängen von Iodobenzen-Trimeren im Vakuum im Mittel 397 pm. [Lu+05]

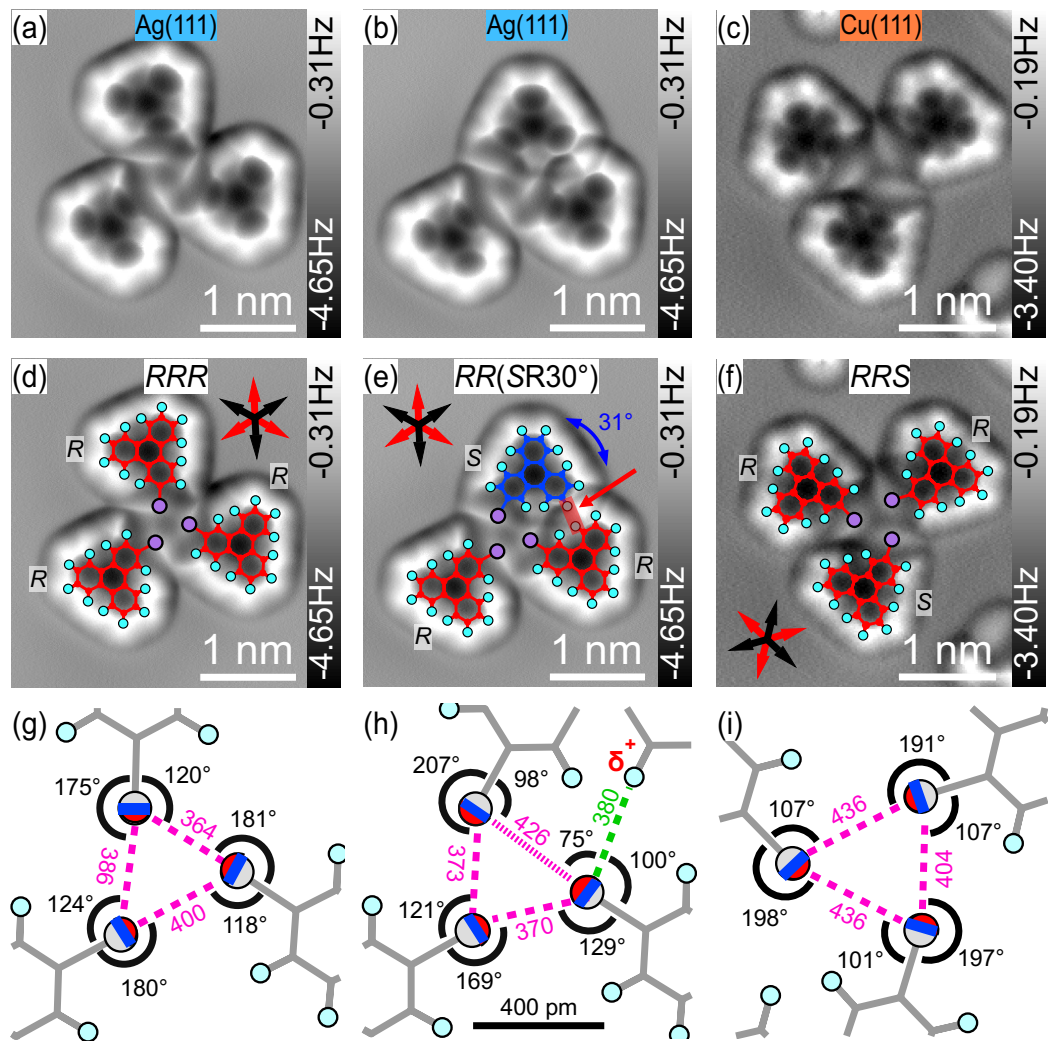


ABBILDUNG 4.6: Adsorptionskonfiguration und intermolekulare Bindungsmuster der Trimere auf Ag(111) und Cu(111).

(a-f) Vergrößerte STM-Frequenzverschiebungsaufnahmen ohne und mit angepassten DFT-Strukturen von ITP. Rote Pfeile:  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achsen, Schwarze Pfeile: antiparallele Richtungen zu  $\langle 11\bar{2} \rangle$ , R: rechtshändiges Molekül, S: linkshändiges Molekül

(a,d) Homochiraler RRR Trimer auf Ag(111). Alle Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbiert

(b,e) Heterochiraler Trimer auf Ag(111). Zwei Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbiert (rot), ein Molekül um ca.  $31^\circ$  azimuthal rotiert (blau)

(c,f) Heterochiraler Trimer auf Cu(111). Alle Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbiert

(g-i) Detailansichten von (d-f) zur Darstellung der Bindungsmuster.

Graue Linien: Kohlenstoff-Grundgerüst der angepassten DFT-Strukturen von Iodotriphenylen. Hellblaue Kreise: An ITP gebundener und partiell positiv geladener Wasserstoff. Rot-Blau Kreise: Iod-Atome mit angedeutetem Sigma-Loch. Violett gestrichelte Linien: Intermolekulare Halogenbindung, Längenangabe in Pikometer. Grün gestrichelt: Wasserstoffbrückenbindung.

Abbildungsparameter der Ursprungsbilder: (a,b)  $10 \text{ nm} \times 10 \text{ nm}$ ,  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$ ,  $T = 80 \text{ K}$ . (c)  $15 \text{ nm} \times 13 \text{ nm}$  (900 px  $\times$  780 px),  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 55 \text{ pA}$ ,  $10 \text{ ms} / \text{px}$ ,  $T = 60 \text{ K}$ .

Die gemessenen Halogenbindungswinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  befinden sich im Bereich von  $\theta_1 \approx 180^\circ$  und  $\theta_2 \approx 120^\circ$ . Diese Anordnung ist für Trimere auf 3-fach-symmetrischen Oberflächen vorteilhaft, da dabei sowohl das Einrasten auf dem Substrat als auch die Bildung intermolekularer Bindungen gewährleistet werden kann. Die Winkel entsprechen nicht exakt den idealen Synthons-Bindungswinkeln, jedoch sind auch für andere Moleküle ähnliche Winkelabweichungen bekannt [Tsc; Lu+05; Han+17]

Neben dieser Trimerkonfiguration, bei der alle Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Kristallrichtung adsorbiert sind, beobachtet man exklusiv auf Ag(111) heterochirale Trimere, bei denen mindestens eines der Moleküle um ca.  $30^\circ$  zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse rotiert ist. Derartige heterochirale teilrotierte Trimere (von nun an *HT-Trimere*) machen 30 % der beobachteten Trimerkonfigurationen auf Ag(111) aus. Eine beispielhafte Anordnung eines solchen Clusters ist in Abb. 4.6b,e gezeigt. Der dargestellte Trimer besteht aus zwei rechtshändigen (rot) und einem linkshändigen Molekül (blau) und wird in diesem speziellen Fall gemäß der Ausrichtung der ITP-Untereinheiten mit *RR(SR30°)* bezeichnet. Die beiden rechtshändigen Moleküle sind mit ihrer Hauptachse, analog zu (a), parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse eingerastet. Das linkshändige Molekül ist um ca.  $31^\circ$  rotiert und nicht auf der Oberfläche eingerastet und befindet sich, isoliert betrachtet, in einer energetisch ungünstigeren Adsorptionsposition. Zusätzlich erfährt das gedrehte Molekül eine höhere repulsive Kraft durch die deutlich kürzere Distanz zwischen benachbarten, partiell positiv geladenen, Wasserstoffatomen (rot markiert in 4.6e)

Dass diese HT-Konfiguration dennoch stabil ist und 30 % der beobachteten Trimere ausmacht, zeigt sich im Bindungsschema in Abb. 4.6h. Es liegen ebenfalls drei Halogenbindungen vor. Bedingt durch die Rotation weichen die Bindungsparameter zwischen dem gedrehten Molekül und den beiden eingerasteten Molekülen mit  $\theta_1 = 207^\circ$  und  $\theta_2 = 98^\circ$  deutlich von den typischen Halogenbindungsparametern der Synthonsbindung ab. Eine der Bindungen (enger gestrichelt) ähnelt mit  $\theta_1 = 175^\circ$  und  $\theta_2 = 98^\circ$  einer stabileren rechtwinkligen Typ-II-Halogenbindung. Die Bindungslängen befinden sich in einem ähnlichen Größenbereich wie im gewöhnlichen Trimer.

Hauptursache für die Stabilität dieser Konfiguration ist jedoch vermutlich die zusätzliche elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem negativen Ladungsgürtel eines Halogens und eines Wasserstoffatoms des benachbarten Moleküls (grün gestrichelt). Die Bindungslänge beträgt  $(380 \pm 30)$  pm bei einem Bindungswinkel von  $75^\circ$  und ist damit mit berichteten Längen von Wasserstoffbrückenbindungen im Einklang. [Kü09] Diese zusätzliche Bindung stabilisiert die Struktur. Insbesondere beobachtet man in keinem Fall homochirale HT-Trimere (vgl. Abb. B.10). In solchen Gebilden läge eine ähnliche Adsorptionsstruktur der Moleküle vor, dort entfele jedoch die zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung.

Daneben findet man auf Ag(111) auch reguläre heterochirale Trimere.

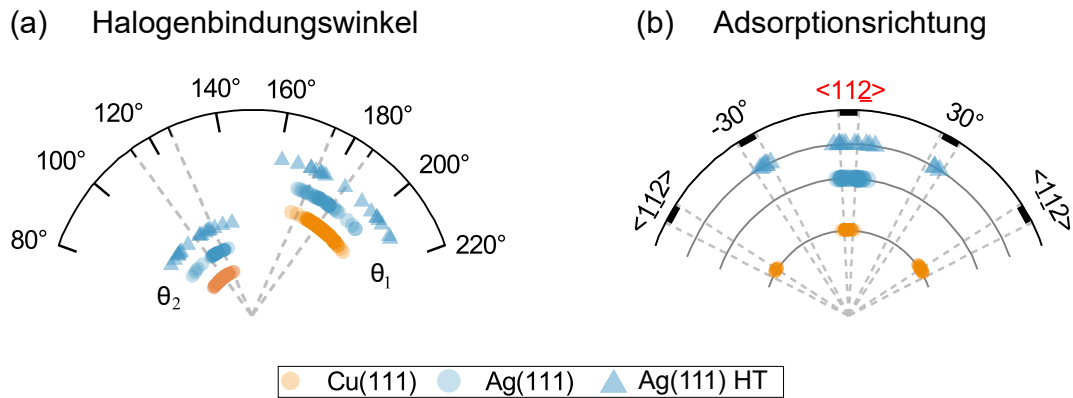


ABBILDUNG 4.7: Halogenbindungs- und Moleküladsorptionswinkel der Trimere auf Ag(111) und Cu(111). Jeder Datenpunkt ist halbtransparent dargestellt, um Häufungen leichter erkennbar zu machen.

(a) Polare Auftragung der gemessenen Halogenbindungswinkel von regulären (blaue Kreise) und HT- (blaue Quadrate) Trimeren auf Ag(111) sowie Trimeren auf Cu(111) (braune Kreise). Grau gestrichelte Linien: Toleranzgrenzen für ideale  $X_3$ -Synthonbindung mit  $\theta_1 = 180^\circ$  und  $\theta_2 = 120^\circ (\pm 6^\circ)$ .

(b) Polare Auftragung des azimutalen Adsorptionswinkels der im Trimer angeordneten Moleküle auf Ag(111) (blau) und Cu(111) (braun). Grau gestrichelte Linien: Fehlertoleranz der Anpassung DFT-kalkulierter Strukturen an die Bilder ( $\pm 3^\circ$ ).

Statistische Grundlage. Ag(111): 48 Bindungs- und Adsorptionswinkel aus 16 Trimeren. Cu(111): 78 Bindungs- und Adsorptionswinkel aus 26 Trimeren.

Auf Cu(111) beobachtet man homo- und heterochirale Trimere. Abb. 4.6c,f zeigt ein Frequenzverschiebungsbild und die Bindungskonfiguration eines heterochiralen Trimers. Dieser besteht aus zwei *R*-ITP und einem *S*-ITP. Diese sind je parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse eingerastet. Die gemessenen Bindungswinkel weichen im gezeigten Beispiel deutlicher von der idealen Synthongeometrie um bis zu  $18^\circ$  ab, sind aber ähnlich zu gemessenen Halogenbindungswinkeln von  $190^\circ$  und  $110^\circ$  auf Cu(111)-Oberflächen. [Tsc+20; Tsc] Die gemessenen Halogenbindungsabstände sind mit durchschnittlich  $(425 \pm 30)$  pm etwas größer als für den gezeigten Trimer in 4.6a, was jedoch nicht repräsentativ ist.

Weitere, ähnliche Trimerkonfigurationen werden im Anhang in Kapitel B gezeigt.

Die hier gezeigten Cluster stehen - bezogen auf die Form und grundsätzlichen Bindungscharakteristika - stellvertretend für alle beobachteten Trimere. Jedoch ergeben sich aufgrund der von Fall zu Fall leicht unterschiedlichen Adsorption auf dem Substrat und dem Anpassungsfehler bei der Überlagerung der DFT-berechneten Strukturen unterschiedliche Bindungsabstände und -winkel. Für eine allgemeine Betrachtung der Unterschiede der Adsorption und Bindung auf den beiden unterschiedlichen Substraten wurden deshalb auf Cu(111) insgesamt 78 Halogenbindungen und auf Ag(111) 53 Bindungen von Trimeren mit submolekularer Auflösung erfasst, analysiert und statistisch ausgewertet.

Die statistische Auswertung der Halogenbindungswinkel und der Adsorptionsrichtungen ist in Abb. 4.7 dargestellt. Gezeigt sind in (a) die aus angepassten DFT-Strukturen extrahierten Halogenbindungswinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  und in (b) die

TABELLE 4.1: Mittelwerte und Standardabweichungen der Halogenbindungswinkel und -längen für Trimere auf Cu(111) und Ag(111)

	$\theta_1 / ^\circ$	$\Delta\theta / ^\circ$	$\theta_2 / ^\circ$	$\Delta\theta / ^\circ$	$l / \text{pm}$	$\Delta l / \text{pm}$	N
Cu(111)	189	7	111	7	381	35	78
Ag(111)	182	8	118	9	381	45	35
HT-Trimer auf Ag(111)	187	16	113	14	403	22	18

Adsorptionsrichtungen der beteiligten Moleküle für homo- und heterochirale Trimere auf Cu(111) (braune Kreise) und Ag(111) (blaue Kreise) sowie für HT-Trimere auf Ag(111) (blaue Dreiecke). Es wurden ausschließlich Frequenzverschiebungsbilder mit submolekularer Auflösung verwendet, um die Molekülstrukturen so präzise wie möglich anzupassen. Zusätzlich sind in (a) graue gestrichelte Linien als Toleranzgrenze für die ideale Synthonbindung eingezeichnet. Diese entsprechen einer Winkelabweichung von  $\pm 6^\circ$ . In (b) entsprechen die grauen Linien der Winkel-Fehlertoleranz von  $\pm 3^\circ$  bei der visuellen Anpassung der DFT-optimierten Strukturen auf die Bilder. Die Mittelwerte und Standardabweichungen der Bindungsparameter sind tabellarisch in 4.1 erfasst.

Spart man die HT-Trimere auf Ag(111) zunächst aus, so ergeben sich sowohl für die Halogenbindungswinkel als auch die Bindungslängen keine signifikanten Unterschiede zwischen den beiden Substraten. Die mittleren Bindungswinkel von  $189^\circ/111^\circ$  (Cu) und  $182^\circ/118^\circ$  (Ag) weichen leicht von den erwarteten Bindungswinkeln von  $180^\circ/120^\circ$  ab. Jedoch wurden für Iodo-Bromo-Terphenylmoleküle auf Cu(111)-Oberflächen nahezu identische Bindungswinkel von  $190^\circ / 110^\circ$  gemessen. [Tsc; Tsc+20] Ebenso ergaben Experimente mit halogenierten Benzenen auf Ag(110) abweichende Bindungswinkel von  $173^\circ / 127^\circ$ . [Han+17] Die Abweichungen ergeben sich aus der zur Halogenbindung konkurrierenden Molekül-Substrat-Interaktion, die die Moleküle in spezifische Adsorptionsgeometrien zwingt. Dieser Effekt ist auf Cu(111) stärker ausgeprägt als auf Ag(111).

Die Bindungslängen sind im Mittel auf beiden Substraten mit  $(381 \pm 35)$  pm und  $(381 \pm 45)$  pm identisch. Durch den Anpassungsfehler beim Überlagern der DFT-berechneten Strukturen ergibt sich prinzipbedingt ein Fehler, der sich auf die Genauigkeit der Längenbestimmung auswirkt.

Für HT-Trimere auf Ag(111) (blaue Dreiecke) weichen die Bindungsparameter deutlicher von denen der regulären Trimeren ab. Wie schon anhand der Beispielkonfiguration in Abb. 4.6b,e,h gezeigt wurde, ergeben sich aufgrund der Rotation einzelner Moleküle um ca.  $30^\circ$  größere Abweichungen in den Halogenbindungswinkeln. Die Streuung von  $\theta_1$  und  $\theta_2$  fällt dementsprechend größer aus.

Die auf Cu(111) stärkere Molekül-Substrat-Interaktion und der damit verbundene größere Zwang der Moleküle in bestimmte Adsorptionspositionen wirkt sich ebenso deutlich auf die azimutale Ausrichtung der einzelnen Moleküle im Trimer aus. Aus der Ausrichtung der einzelnen Moleküle in Trimeren kann der Einfluss

der Molekül-Substrat-Wechselwirkung abgeschätzt werden. Die aus angefütteten DFT-Strukturen extrahierten Adsorptionsrichtungen sind in Abb. 4.7b dargestellt. Dabei wird - analog zu 4.7a - auf Ag(111) zusätzlich zwischen regulären (Kreise) und HT- (Dreiecke) Trimeren unterschieden. Auf der Cu(111)-Oberfläche sind 44 % der ITP-Moleküle im Trimerzustand parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse (rot) ausgerichtet und 56 % antiparallel (entlang der  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Achse). Außerhalb dieser beiden Richtungen beobachtet man *keine* weiteren Adsorptionskonfigurationen. Die geringe Streuung der Adsorptionsrichtungen von  $\pm 4^\circ$  deutet darauf hin, dass die Moleküle durch die starke Substratinteraktion trotz der intermolekularen Halogenbindungen eingerastet bleiben oder dass die Gitterkonstante des Cu-Substrats für die Trimerbildung vorteilhaft ist, sodass für die Trimerbildung keine Rotation oder Translation der Moleküle aus der eingerasteten Position heraus nötig ist.

Im Falle regulärer Trimere auf Ag(111) (blaue Kreise) beobachtet man in der Stichprobe ausschließlich Adsorptionsrichtungen parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse, nicht jedoch antiparallel. Im Gegensatz zur Kupferoberfläche ist die Streuung der Adsorptionswinkel mit  $\pm 10^\circ$  größer. Für die Trimerbildung drehen sich somit einige Moleküle um wenige Grad. Dies kann sowohl durch eine für die Trimerbildung ungünstigere Gitterkonstante als auch mit der geringeren Molekül-Substrat-Wechselwirkung erklärt werden. Im folgenden Kapitel 4.8 wird durch die Bestimmung der atomar genauen Adsorptionsposition der Clustermoleküle ergründet, warum sich auf Ag(111) einzelne ITP-Moleküle zur Trimerbildung drehen müssen und auf Cu(111) jedoch nicht.

Die Adsorptionswinkel der HT-Trimere auf Ag(111) sind durch blaue Dreiecke dargestellt. Die Statistik bestätigt das in Abb. 4.6b,e gezeigte Phänomen, dass in HT-Trimern ein Teil der Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse ausgerichtet und ein Teil um circa  $30^\circ$  zu dieser Achse rotiert ist. Weitere Häufungspunkte treten nicht auf. Die Adsorptionswinkel der parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbierten Moleküle streuen stärker.

### Eigenschaften der Tetramere auf Ag(111)

Neben Trimeren beobachtet man exklusiv auf Ag(111) im späteren Temperaturverlauf Tetramere, die die stabilste Konfiguration darstellen. Diese liegen fast ausschließlich in homochiraler Struktur (RRRR oder SSSS) vor und bestehen daher entweder aus vier gebundenen *R*- oder *S*-ITP. Die Adsorptionskonfiguration und die intermolekularen Bindungsmuster sind in Abb. 4.8 dargestellt. Die Zusammensetzung eines beispielhaften  $I_4$ -Tetramers ist anhand eines Frequenzverschiebungsbildes in 4.8a gezeigt. Dieser besteht aus vier *S*-ITP in kompakter Anordnung. Davon ist eines parallel zur  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Kristallrichtung (rot), eines antiparallel zu dieser (schwarz) und zwei um  $30^\circ$  rotiert (blau) adsorbiert. Die Rotation zweier Moleküle um je  $30^\circ$  verringert die Bindungsenergie des Clusters mit dem Substrat.



Die Ursachen der herausragenden Stabilität dieser Struktur auf der Ag(111)-Oberfläche liegen in der spezifischen intermolekularen Bindungsstruktur, die in Abb. 4.8b schematisch vorliegt. Die Halogene sind entsprechend 2.10 so eingefärbt, dass die Positionen des  $\sigma$ -Lochs und des negativen Ladungsgürtels jener erkennbar sind. Wasserstoffatome sind hellblau eingefärbt. Es existieren vier Halogenbindungen (violett gestrichelt), in denen je das  $\sigma$ -Loch eines Halogens beinahe rechtwinklig ( $91^\circ$  -  $100^\circ$ ) auf einen negativen Ladungsgürtel eines benachbarten Halogens ausgerichtet ist. Die Halogenbindungs-längen liegen mit 355 pm bis 415 pm in einem ähnlichen Bereich, der auch für Trimere gemessen wurde. Im Tetramer sorgt insbesondere die fast rechtwinklige Anordnung der Halogene für eine starke Bindung. Neben den Halogenbindungen existieren zudem acht attraktive Wasserstoffbrückenbindungen zwischen gebundenen Wasserstoffatomen und benachbarten Ladungsgürteln der Halogene (grün gestrichelt), deren Bindungslängen weniger als 400 pm betragen.

Neben diesen attraktiven, die Struktur stabilisierenden, Wechselwirkungen ergeben sich infolge der Kompaktheit der Tetramere auch repulsive Kraftanteile durch elektrostatische Abstoßung kovalent gebundener Wasserstoffatome. Die vermuteten größten Anteile repulsiver Interaktionen sind in 4.8b durch rote Striche markiert. Die Abstände benachbarter Wasserstoffatome betragen in diesen Bereichen teils nur 210 pm.

Die statistische Auswertung der Adsorptions- und Bindungscharakteristika von 16 Tetrameren ist in Abb. 4.8c,d dargestellt. Die Statistik der Adsorptionsrichtungen offenbart vier gleich stark besetzte Häufungspunkte, parallel zur  $\langle \bar{1}\bar{1}2 \rangle$ -Kristallrichtung (rot), antiparallel (schwarz) und um  $\pm 30^\circ$  rotiert (blau), welche bereits in der Beispielkonfiguration (4.8a) besprochen wurden. Für die Bildung von Tetrameren gilt daher das grundlegende Prinzip, dass zwei der vier beteiligten Moleküle um circa  $\pm 30^\circ$  drehen müssen. Die Halogenbindungswinkel  $\theta_1$  und  $\theta_2$  betragen im Mittel  $175^\circ / 94^\circ$  und stimmen nicht exakt mit den für Halogenbindungen idealen Winkeln von  $180^\circ / 90^\circ$  überein. Dies ist dadurch begründet, dass zur Bildung der Tetramere nicht alleine die Halogenbindungen, sondern auch die Effekte der Wasserstoffatome zu berücksichtigen sind. Dadurch existieren sowohl zusätzliche attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen, die die Ausrichtung der Moleküle beeinflussen.

Insgesamt gilt, dass zur Stabilität der Tetramere zum einen die vier beinahe rechtwinkligen Halogenbindungen beitragen als auch Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die kompakte Molekülanordnung ergeben sich auch repulsive intermolekulare Wechselwirkungen, deren Auswirkungen jedoch von den attraktiven Anteilen überwogen werden. Auf Cu(111) beobachtet man keine Tetramere, da dort im Vergleich zum einen die Rotation einzelner Moleküle um  $\pm 30^\circ$  aufgrund der starken Substratwechselwirkung erschwert ist und zum anderen die Halogenbindungsstärke der Iodgruppe vergleichsweise geringer ausfällt.

## 4.6 Einfluss der Prochiralität auf die Selbstassemblierung

Iodotriphenylen ist prochiral und kann somit in zwei spiegelsymmetrischen Konfigurationen auf der Oberfläche auftreten. Aus dem letzten Abschnitt ist bereits bekannt, dass Trimere auf beiden untersuchten Substraten homochiral oder heterochiral aufgebaut sein können. Tetramere hingegen treten fast ausschließlich homochiral auf. Im Folgenden wird die Zusammensetzung der selbstassemblierten Strukturen auf Homo- und Heterochiralität statistisch überprüft und mit der erwarteten, d.h. stochastischen, Verteilung verglichen. Dadurch soll überprüft werden, inwiefern die Prochiralität des Moleküls Einfluss auf die Selbstassemblierung nimmt.

Abbildung 4.9 zeigt in a-c beispielhaft anhand von Frequenzverschiebungsbildern die drei möglichen Trimerkonfigurationen beim Aufbau aus *R*-ITP und *S*-ITP als auch die statistische Auswertung von homo- und heterochiralen Strukturen in (d). Ein Trimer kann entweder aus drei homochiralen Molekülen (a), aus heterochiralen (b) oder im Spezialfall - als Teilmenge der heterochiralen Trimere - in HT-Konfiguration (c) aufgebaut sein. Kombinatorisch existieren zum Aufbau homochiraler Trimere zwei Möglichkeiten (*RRR* / *SSS*) und für heterochirale Strukturen sechs (*SSR* / *SRS* / *RSS* / *RRS* / *RSR* / *SRR*). Im Falle vernachlässigbarer energetischer Unterschiede zwischen den acht genannten Möglichkeiten erwartet man zu 75 % heterochirale Strukturen und zu 25 % homochirale Trimere.

Ein Vergleich zwischen den gemessenen Trimerzusammensetzungen auf Ag(111) und Cu(111) mit der erwarteten Verteilung unter Vernachlässigung energetischer Unterschiede ist in 4.9d dargestellt. Homochirale Trimere sind grau, heterochirale rot und HT-Trimere blau dargestellt. Auf dem Ag(111)-Substrat ergibt sich eine leichte Abweichung der Zusammensetzung im Vergleich zur erwarteten Verteilung der Trimere. Circa ein Drittel der betrachteten Trimere liegt in homochiraler, zwei Drittel in heterochiraler Form vor. Die heterochiralen Trimere sind zu etwa gleichen Teilen aus gewöhnlich heterochiralen (vgl. 4.9b) und HT-Trimern (vgl. 4.9c) aufgebaut. Die Beobachtungen auf Ag(111) lassen den Schluss zu, dass entweder die Bildung von heterochiralen Trimern energetisch gleichwertig zu den homochiralen Trimern ist oder dass eine womöglich ungünstigere Konfiguration in heterochiralen Trimern teilweise dadurch ausgeglichen wird, dass ein Teil der Moleküle um  $\pm 30^\circ$  rotiert und eine zusätzliche Wasserstoffbrückenbindung ausbildet.

Auf Cu(111) beobachtet man eine von der Verteilung auf Ag(111) und der stochastischen Verteilung abweichendes Bild. Homochirale Trimere sind den heterochiralen Trimern gegenüber deutlich bevorzugt. Im Gegensatz zur Ag(111)-Oberfläche existieren auf Cu(111) keine HT-Trimere. Deren Bildung ist aufgrund der im Vergleich größeren Molekül-Substrat-Interaktion deutlich erschwert. Mögliche Gründe für die Bevorzugung homochiraler Trimere auf Cu(111) können im veränderten Kräfteverhältnis zwischen attraktiver Halogenbindung und repulsiver Wasserstoffabstoßung

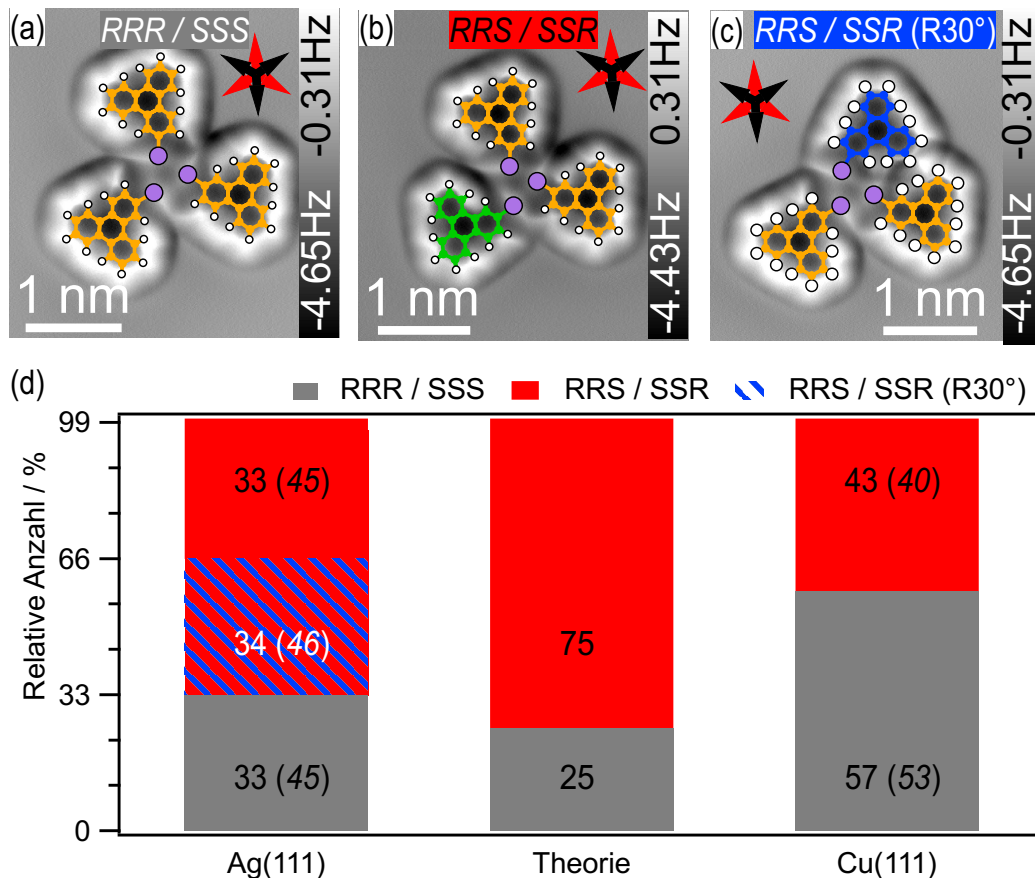


ABBILDUNG 4.9: Erwartete und tatsächliche Zusammensetzung von Trimeren aus *R*-ITP und *S*-ITP.

(a) Homochiraler Trimer bestehend aus drei *R*-ITP (gelb)

(b) Heterochiraler Trimer, der aus zwei *R*-ITP (gelb) und einem *S*-ITP (grün) aufgebaut ist.

(c) HT-Trimer ( $RR(SR30^\circ)$ ), der aus zwei *R*-ITP (gelb) und einem *S*-ITP (blau) aufgebaut ist.

(d) Gemessene statistische Verteilung der Trimerzusammensetzung auf Ag(111) (links) und Cu(111) (rechts) im Vergleich zur Theorie (Mitte). Absolutwerte kursiv gesetzt in Klammern.

liegen. Auf dem Cu(111)-Substrat wird das  $\sigma$ -Loch der Iodgruppe geschwächt, wodurch die Halogenbindungen abgeschwächt werden. [Tsc+20] Aus Studien mit Triphenylenmolekülen auf Au(111) ist zudem bekannt, dass Triphenylen bei geringen Bedeckungen den größtmöglichen intermolekularen Abstand zueinander einnimmt. [Zin+16]

Zuletzt beträgt der kürzeste Abstand benachbarter Wasserstoffatome in heterochiralen Trimeren - in Einzelfällen - 460 pm und ist damit geringer als in homochiralen Trimeren, wo dieser Abstand durchschnittlich 507 pm beträgt (vgl. Diskussion im Anhang unter B.12). Dieser Abstandsunterschied kann die Bindungsenergie des Clusters signifikant beeinflussen und die Ausbildung solcher Strukturen erschweren.

### Prochiralität in Tetrameren auf Ag(111)

Für die Bildung von stabilen Tetrameren auf Ag(111) spielt die Prochiralität der Moleküle eine noch viel entscheidendere Rolle, da Tetramere fast ausschließlich in homochiraler Konfiguration vorliegen. Abbildung 4.10 zeigt zwei Rastertunnelmikroskopieaufnahmen eines homochiralen (a) und heterochiralen (b) Tetramers auf Ag(111), überlagerte Molekülstrukturen (c,d) sowie die statistische Auswertung der Homo- und Heterochiralität der Tetramere (e). Der in 4.10a,c gezeigte homochirale Tetramer besteht aus vier *R*-ITP (gelb), der heterochirale Tetramer in 4.10b,d aus zwei *S*-ITP (grün) und zwei *R*-ITP.

Beide Tetramerkonfigurationen haben gemein, dass je zwei der Moleküle (anti-)parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Kristallrichtung (rote Pfeile) und zwei um ca.  $30^\circ$  dazu adsorbiert sind.

Im heterochiralen Tetramer (d) weichen die gelb markierten rechtshändigen Moleküle von der Idealform ab. Würde man diese je an der Molekülhauptachse spiegeln, so erhielte man eine stabile Tetramerkonfiguration. Durch die abweichenden Chiralitäten entfallen einerseits stabilisierende Interaktionen, andererseits treten neue repulsive Kräfte auf. Wie in 4.10d mit weißen Pfeilen angedeutet, entfallen an diesen Positionen die sonst vorliegenden attraktiven Wasserstoffbrückenbindungen zwischen benachbarten Molekülen (vgl. Abb. 4.8c). Des Weiteren liegt in diesem Fall eine starke elektrostatische Abstoßung benachbarter Wasserstoffatome (rot markiert) vor. Deren Abstand beträgt circa 240 pm. Aufgrund der Abbildungsmethode im STM-Modus ist das Überlagern der Molekülstrukturen jedoch deutlich weniger präzise und die gemessenen Abstände daher mit größerer Unsicherheit behaftet.

Der energetische Unterschied zwischen den beiden Tetramerkonfigurationen wird im Vergleich zwischen der gemessenen und stochastischen Verteilung in Abb. 4.10e deutlich. Ohne die Berücksichtigung sterischer Hinderungseffekte oder Substrateinflüsse ergebe sich eine erwartete Verteilung von 87.5 % heterochiralen Tetrameren (roter Balken) zu 12.5 % homochiralen Tetrameren (grauer Balken).

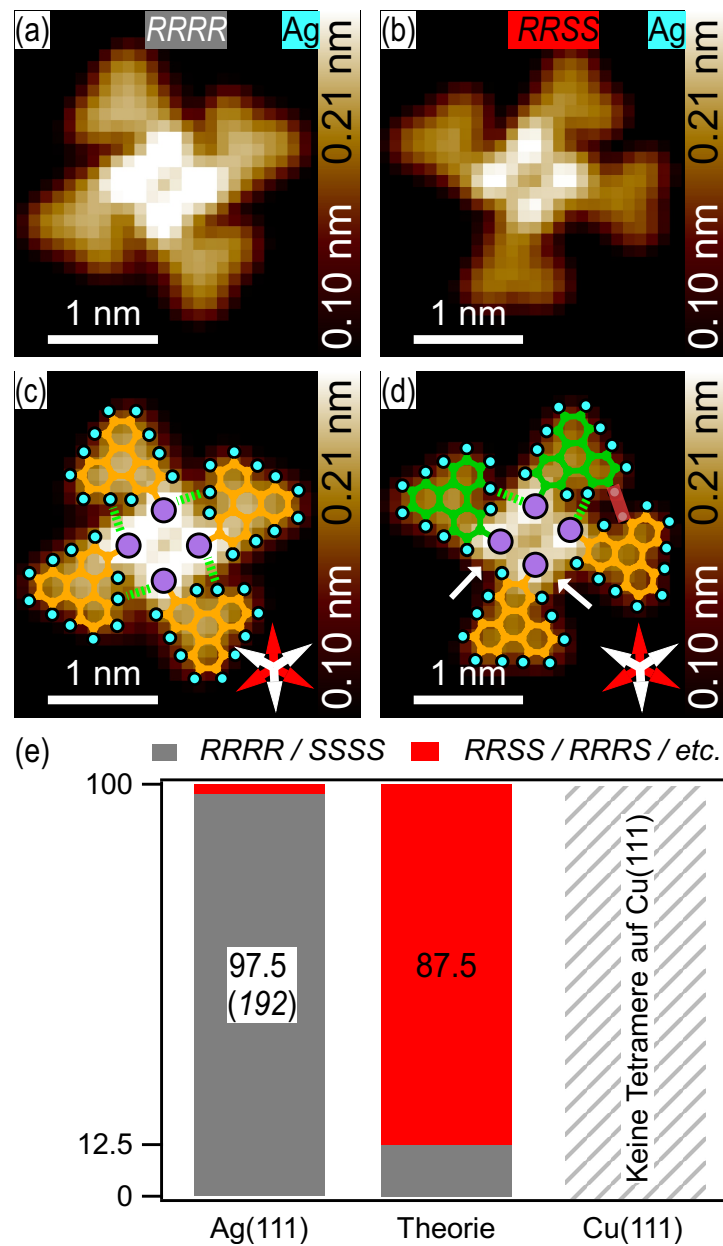


ABBILDUNG 4.10: Erwartete und tatsächliche Zusammensetzung von Tetrameren aus R-ITP und S-ITP.

- (a) STM-Konstantstrombild eines homochiralen Tetramers  
 (b) Heterochiraler Tetramer, der aus zwei R-ITP (gelb) und zwei S-ITP (grün) aufgebaut ist  
 (c) Überlagerung von vier rechtshändigen DFT-optimierten ITP-Strukturen (gelb)  
 (d) Überlagerung von zwei rechtshändigen (gelb) und zwei linkshändigen (grün) DFT-optimierten ITP-Strukturen  
 (e) Gemessene statistische Verteilung der Trimerzusammensetzung auf Ag(111) (links) und Cu(111) (rechts) im Vergleich zur Theorie (Mitte)

Legende: violett: Iod, hellblau: Wasserstoff, grün gestrichelt: Wasserstoffbrückenbindung

Aus der in 4.3 durchgeführten Temperaturstudie wurden mithilfe der STM-Übersichtsbilder die Anzahl heterochiraler Tetramere abgeschätzt. Daraus ergibt sich auf dem Ag(111)-Substrat ein zur erwarteten Verteilung gegensätzliches Bild. Es werden fast ausschließlich (97.5 %, N = 192) homochirale Tetramere beobachtet, die bei hinreichend großen Temperaturen zudem auch die am häufigsten beobachtete selbstassemblierte Struktur darstellen. Heterochirale Tetramere werden kaum beobachtet (N = 5). Der Einfluss des Substrates und der intermolekularen Wechselwirkungen spielt bei der Bildung von Tetrameren somit eine stärkere Rolle als bei der Trimerbildung.

Auf Cu(111) ist der Einfluss des Substrats auf die Tetramerbildung nochmals deutlich ausgeprägter. Auf diesem Substrat werden zu keinem Zeitpunkt Tetramere beobachtet. Die im Vergleich starke Molekül-Substrat-Interaktion erschwert die Rotation einzelner Moleküle um  $30^\circ$ . Zudem ist die im Vakuum stärkere Iod-Iod-Bindung auf der Cu(111)-Oberfläche geschwächt. Beide Faktoren beeinflussen die Selbstassemblierung.

## 4.7 Adsorption von Monomeren: Unterschiedlich starkes Einrasten

Bei der Selbstassemblierung auf Metalloberflächen ist das Endprodukt sowohl durch die intermolekularen Kräfte als auch die Molekül-Substrat-Interaktionen bestimmt. Für die Untersuchung des Einflusses der Molekül-Substrat-Wechselwirkung auf den Selbstassemblierungsprozess wird sowohl die atomar genaue Adsorptionsposition einzelner Monomere als auch die der selbstassemblierten Strukturen auf beiden Substraten bestimmt. Über den Vergleich der Adsorptionskonfigurationen kann ermittelt werden, inwiefern sich die einzelnen Moleküle - bedingt durch intermolekulare Wechselwirkungen - im Cluster neu anordnen und somit die für Monomere energetisch günstigste Adsorptionsposition verlassen. Dies lässt Rückschlüsse darauf zu, inwiefern die Eigenschaften des Substrats die Bildung spezifischer selbstassemblierter Strukturen ermöglichen oder erschweren.

Die Methode zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie ist anhand zweier ITP-Monomere auf Ag(111) und Cu(111) in Abb. 4.11 gezeigt. In (a,b) sind Frequenzverschiebungsbilder bei zwei verschiedenen Abbildungshöhen gezeigt, zwischen denen während des Scans gewechselt wird. So wird in beiden Aufnahmen im Bild unter- und oberhalb des Moleküls (braune Farbskala) der Abbildungsabstand um ca. 250 pm verringert, um die Oberflächenatome des Substrats abzubilden. Diese werden als dunkle Kreise im Frequenzverschiebungsbild sichtbar. Zur Abbildung des Moleküls wird der Abstand zwischen Spitze und Substrat vergrößert, da der unregelmäßige Messmodus ansonsten einen Kontakt zwischen Spitze und Molekül verursachen würde. Diese Messmethode zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie wurde von Schuler et al. im Jahr 2013 erstmalig vorgestellt. [Sch+13] Durch die gleichzeitige atomare Auflösung auf dem Substrat und dem Molekül können anschließend sowohl das Gitter der Oberflächenatome als auch DFT-optimierte Molekülstrukturen von Iodotriphenylen überlagert werden. Diese Bilder sind in (c,d) gezeigt. Durch die Abbildung von Stufenkanten mit atomarer Auflösung können hcp-Hohlstellen (blaues Dreieck) und fcc-Hohlstellen (gelbes Dreieck) unterschieden und die Kristallrichtungen zugeordnet werden. Diese Richtungen sind für die beiden verschiedenen Substrate aufgrund der individuellen Befestigung in willkürlicher Ausrichtung hier nicht identisch.

Die Methode ermöglicht neben der Bestimmung der azimuthalen Adsorptionsrichtung die Bestimmung der Adsorptionsposition von Kohlenstoffgrundgerüst und Halogengruppe. Die azimuthale Anpassungsgenauigkeit der DFT-optimierten Strukturen beträgt  $\pm 3^\circ$ . Durch die Flexibilität der CO-funktionalisierten Spitze können in manchen Fällen die gemessenen Positionen des Atomgitters der Oberflächenatome von der tatsächlichen Position abweichen. (Tschakert et al., submitted) Um diesen Effekt abzumildern, wurden stets die größtmöglichen Abbildungsabstände gewählt.

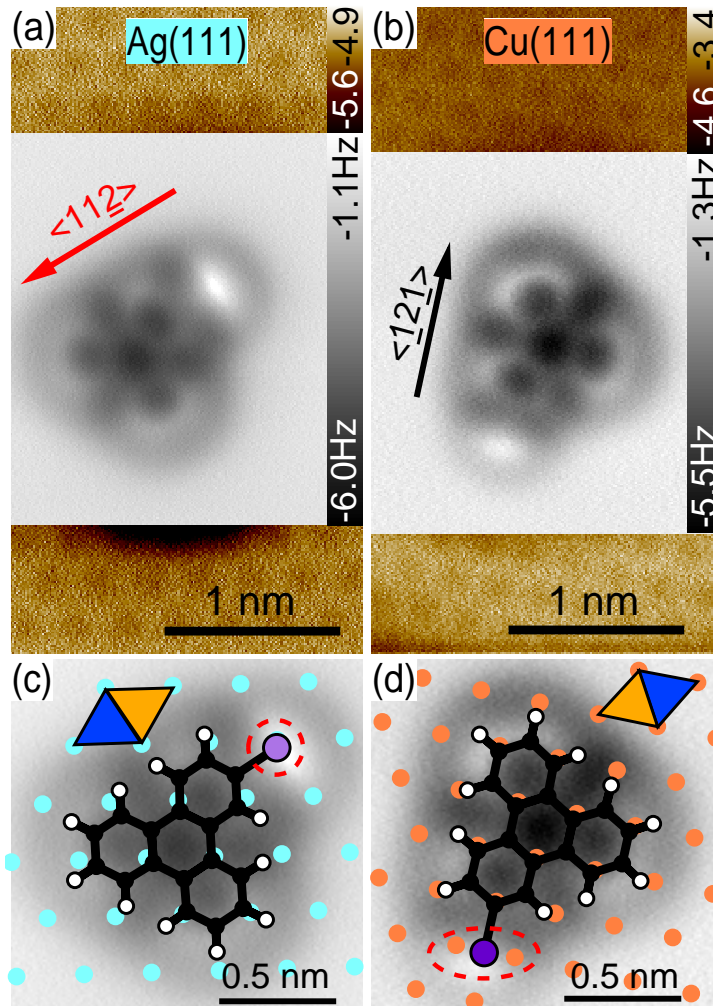


ABBILDUNG 4.11: Atomar genau bestimmte Adsorptionsgeometrie der ITP-Monomere auf Ag(111) und Cu(111).

(a,b) Frequenzverschiebungsbild zur gleichzeitigen atomaren Auflösung der Moleküle (graue Farbskala) und der Substrate (braune Farbskala).

(c,d) Detailansichten von (a,b) mit visuell angepasster Molekülstruktur und Atomgitter (dargestellt durch hellblaue und orangene Punkte).

Blaue Dreiecke: hcp-Hohlstellen, Gelbe Dreiecke: fcc-Hohlstellen

Abbildungsparameter: (a) 2 nm x 3.7 nm (200 px x 370 px), dz = +20 pm / -230 pm im Vergleich zum Referenzabstand bei U = 100 mV und I = 10 pA, Samplezeit: 16 ms / 20 ms (b) 2 nm x 3.5 nm (200 px x 350 px), dz = -35 pm / -290 pm im Vergleich zum Referenzabstand bei U = 100 mV und I = 10 pA, Samplezeit: 10 ms / 14 ms

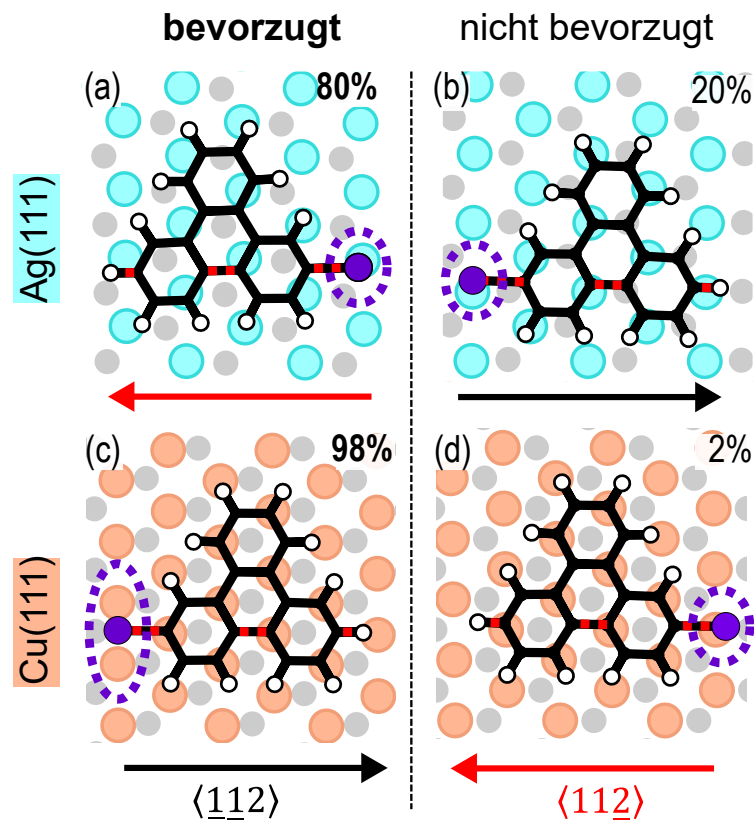


ABBILDUNG 4.12: Schemata der atomar genau bestimmten Adsorptionsgeometrie der jeweils bevorzugten und nicht-bevorzugten ITP-Monomere auf Ag(111) und Cu(111).

- (a) Bevorzugte Adsorptionsgeometrie eines ITP-Monomers auf Ag(111)  
 (b) Unbevorzugte Adsorptionsgeometrie eines ITP-Monomers auf Ag(111)  
 (c) Bevorzugte Adsorptionsgeometrie eines ITP-Monomers auf Cu(111)  
 (d) Unbevorzugte Adsorptionsgeometrie eines ITP-Monomers auf Cu(111)

Legende. Hellblaue Kreise: Ag(111)-Oberflächenatome, Braune Kreise: Cu(111)-Oberflächenatome, Graue Kreise: Zweite Atomlage (unterhalb), Schwarz: Kohlenstoffgrundgerüst des ITP, Weiß: Wasserstoff, Violett: Iod

Zur Untersuchung der Monomeradsorption wurden zunächst STM-Übersichtsaufnahmen mit CO-funktionalisierter Spitze zur Bestimmung der grundlegenden Adsorptionsrichtungen angefertigt (vgl. Anhang B.3). Auf der Cu(111)-Oberfläche wurden 137 Monomere nach dem Erwärmen auf 25 K analysiert, auf der Ag(111)-Oberfläche 187 Monomere. Das Erwärmen auf 25 K ist notwendig, da die Moleküle nach dem Abscheiden auf der Probe, welche eine Temperatur von 6 K hat, nicht genügend Energie zur Diffusion oder Rotation besitzen und somit kein Gleichgewicht der Adsorptionskonfigurationen herrscht (vgl. B.5). Auf beiden Substraten beobachtet man nach ausreichender Energiezufuhr durch Erwärmen der Probe auf mindestens 25 K zwei verschiedene Adsorptionskonfigurationen von Monomeren, die sich in der Richtung der Molekülhauptachse unterscheiden und in unterschiedlicher Häufigkeit auftreten. Um die Unterschiede der beiden Adsorptionskonfigurationen zu ergründen, wurden je Substrat vier Monomere (*R*-bevorzugt, *R*-unbevorzugt, *S*-bevorzugt, *S*-unbevorzugt) mit der in 4.11 vorgestellten Methode abgebildet. Eine Auswahl der Rohdaten ist im Anhang unter B.4 gezeigt.

Die aus den atomar aufgelösten Scans folgenden Adsorptionsschemata sind in Abb. 4.12 dargestellt. Gezeigt sind die jeweils bevorzugten und unbevorzugten Adsorptionskonfigurationen von ITP auf Ag(111) (a,b) und Cu(111) (c,d), sowie die Richtungen der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ - und der dazu antiparallelen  $\langle \bar{1}12 \rangle$ -Kristallrichtung (rote und schwarze Pfeile). Die relativen Häufigkeiten, die je Konfiguration angegeben sind, entstammen aus den STM-Übersichtsaufnahmen.

In allen gezeigten Fällen sind die Ringe der Kohlenstoffgrundgerüste auf Hohlstellen des Oberflächenatomgitters adsorbiert. Dies ist im Einklang mit experimentellen und theoretischen Untersuchungen anderer Arene auf fcc(111)-Flächen von Münzmetallsubstraten. [MJ+19; Ebe+19; Zho+18; Zin+17; Mau+16; REB14] Im Detail unterscheiden sich die dargestellten Adsorptionskonfigurationen durch die Position der Halogengruppe und der Art der Hohlstelle.

Auf Ag(111) wird eine zu 80 % (149 von 187) präferierte Adsorption parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse beobachtet. Dabei adsorbieren die Ringe des Kohlenstoffgrundgerüsts auf hcp-Hohlstellen und die Iodgruppe auf einer top-Position. Neben dieser bevorzugten Adsorptionsposition wird eine mit 20 % Wahrscheinlichkeit (38 von 187) auftretende weitere Adsorptionskonfiguration beobachtet (4.12b). Bei dieser Adsorptionskonfiguration befindet sich das Halogen ebenfalls auf einer top-Position. Im Gegensatz zur präferierten Adsorption befinden sich in diesem Fall die Ringe des Grundgerüsts auf fcc- statt hcp-Hohlstellen. Die Adsorptionsrichtung ist antiparallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse. Insgesamt beobachtet man auf dem Ag(111)-Substrat eine moderate Präferenz für die bevorzugte Adsorptionsgeometrie.

Die für Ag(111) beobachtete präferierte Adsorptionskonfiguration stimmt mit der DFT-optimierten Adsorptionsgeometrie des strukturell ähnlichen, aber kleineren,

Iodobenzen-Moleküls überein. Für sechs betrachtete Adsorptionskonfigurationen ergab sich die höchste Adsorptionsenergie von 1.09 eV für die Adsorption von Iod auf einer top-Position und die des Benzenringes auf einer Hohlstelle. [Bj6] Die hier beobachtete unpräferierte Konfiguration wurde von den Autoren nicht berücksichtigt.

Die Präferenz für eine spezifische Adsorptionskonfiguration ist auf dem Cu(111)-Substrat deutlich ausgeprägter. Dort beobachtet man mit einer Wahrscheinlichkeit von 98 % (134 von 137) fast ausschließlich die in 4.12c gezeigte Geometrie. Das Halogen adsorbiert auf einer bridge-Position und die Ringe des Kohlenstoffgrundgerüsts auf hcp-Hohlstellen. Die Adsorptionsrichtung der Molekülhauptachse ist antiparallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse. Im Vergleich zur Ag(111)-Oberfläche ermöglicht die kleinere Gitterkonstante des Cu(111)-Substrats ein stärkeres Einrasten der Moleküle auf der Oberfläche. Alle vier Benzenringe sind auf den hcp-Hohlstellen zentriert. In seltenen Fällen (2 %, 3 von 137) beobachtet man eine zweite Adsorptionskonfiguration der ITP-Moleküle auf dem Cu(111)-Substrat (4.12d). Dabei dominiert weiterhin die Position des Kohlenstoffgrundgerüsts die Adsorption. Dort sind die Benzenringe ebenfalls auf hcp-Hohlstellen adsorbiert. Das Halogen adsorbiert in diesem Fall auf einer top-site. Die Adsorptionsrichtung ist parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse.

Für Iodobenzen auf Cu(111)-Oberflächen findet man DFT-optimierte Adsorptionsgeometrien beider hier beobachteten Konfigurationen. Die berechnete Adsorptionsenergie der präferierten Geometrie beträgt 1.19 eV, die der unpräferierten 1.16 eV [Bj6]. Die Adsorptionsenergiedifferenz zwischen diesen beiden Anordnungen beträgt damit 30 meV.

Alle vier gezeigten Schemata existieren ebenso als Spiegelbildisomere, welche sich aus Symmetriegründen in den Adsorptionseigenschaften nicht unterscheiden. Beispiele dieser Strukturen sind im Anhang unter B.4 gezeigt.

Die deutlich stärkere Präferenz für eine spezifische Adsorptionsgeometrie auf Cu(111) verdeutlicht die stärkere Molekül-Substrat-Interaktion. Die Folgen des dominanten Einrastverhaltens der Moleküle auf die Selbstassemblierung wird in Folgekapiteln untersucht, indem die atomar genaue Adsorptionsgeometrie der Trimere und Tetramere mit denen der hier gezeigten Monomere verglichen wird.

## 4.8 Atomar genaue Adsorptionsposition selbstassemblierter Strukturen im Vergleich zu Monomeren

In den vorigen Kapiteln wurde ausführlich besprochen, inwiefern sich das Substratmaterial auf die Zusammensetzung selbstassemblierter Strukturen, auf deren Bindungseigenschaften und Adsorptionsrichtungen auswirkt. Für einzelne Monomere wurde die Adsorptionsgeometrie atomar genau bestimmt, um zu zeigen,

welche Oberflächeneigenschaften die Adsorption der Präkursoren beeinflussen und inwiefern die Moleküle unterschiedlich stark einrasten.

Dieses Messprinzip wird nun auf selbstassemblierte Strukturen erweitert, um zu vergleichen, wie die in Clustern gebundenen Moleküle im Vergleich zu einzelnen Monomeren adsorbiert sind. Dadurch kann genau bestimmt werden, inwiefern sich die einzelnen Bestandteile der Cluster arrangieren und wie sehr die neue Adsorptionsposition von der vorher bestimmten energetisch günstigsten Adsorptionsposition abweicht. Dies lässt Rückschlüsse auf den Einfluss der Molekül-Substrat-Wechselwirkung und der intermolekularen Wechselwirkungen zu.

In Abbildung 4.13 sind die atomar genauen Adsorptionsgeometrien selbstassemblierter Strukturen mit gleichzeitiger atomarer Auflösung des Substrats auf Cu(111) und Ag(111) dargestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die Bereiche mit atomarer Substratauflösung abgeschnitten und alle Aufnahmen so rotiert, dass die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse nach links weist. (Für Originalbilder siehe Abb. B.6). Gezeigt sind ein Trimer auf Cu(111) (a-c), ein Trimer auf Ag(111) (d-f) und ein Tetramer auf Ag(111) (g-i). Die erste Spalte zeigt die Frequenzverschiebungsbilder der Strukturen zusammen mit den Richtungen der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achsen (rot) und den antiparallelen Richtungen (schwarz). In der zweiten Spalte sind DFT-optimierte Molekülstrukturen und die obere Lage des Kristallgitters (braune / blaue Kreise) überlagert. In der dritten Spalte ist der Vergleich zwischen den in (b,e,h) gemessenen Adsorptionsstrukturen (grau) und der präferierten Adsorptionsposition der Monomere (rot, vgl. Abb. 4.12) abgebildet.

Trimere werden auf Cu(111), unabhängig von der Chiralität, in zwei verschiedenen Konfigurationen beobachtet. 57 % der beobachteten Trimere (75 von 132) sind so aufgebaut, dass alle ITP-Untereinheiten mit der Hauptachse parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse, also analog zum präferierten Monomierzustand, ausgerichtet sind (vgl. B.11). Die übrigen 43 % sind derart aufgebaut, dass alle ITP-Untereinheiten antiparallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse, also um  $\pm 60^\circ$  zum präferierten Monomierzustand rotiert, adsorbiert sind. Diese Konfigurationen sind besonders interessant, da für auf der Cu(111)-Oberfläche adsorbierte Monomere eine Präferenz von 98 % für die Adsorption parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse festgestellt wurde (vgl. Abb. 4.12).

Der in (a-c) gezeigte Trimer auf Cu(111) besteht aus drei Molekülen, die jeweils parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbiert sind. Aus der in 4.13b gezeigten Überlagerung von Molekülstruktur und Atomgitter ergibt sich, dass alle Kohlenstoffgrundgerüste der Moleküle, analog zu den Monomeren, auf hcp-Hohlstellen adsorbiert sind. Zusammen mit der strengen Ausrichtung der Moleküle parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse, die für alle Trimere dieser Art auf Cu(111) beobachtet wird (vgl. Abb. 4.7), kristallisiert sich der starke Einrasteffekt der Moleküle auf dem Cu(111)-Substrat heraus. Der Vergleich der selbstassemblierten Struktur mit der energetisch günstigsten Adsorptionsposition von einzelnen Molekülen in 4.13c offenbart, dass für

die Bildung dieses Trimers die einzelnen Moleküle je um  $60^\circ$  um das Zentrum des Kohlenstoffgrundgerüsts rotieren müssen. Vor und nach der Drehung befinden sich die Benzenringe des Grundgerüsts auf hcp-Hohlstellen, lediglich die Position der funktionalen Iodgruppe ändert sich. Dies lässt vermuten, dass der energetische Unterschied zwischen beiden Adsorptionspositionen gering ist und die auf Cu(111) schwächere Iod-Iod-Interaktion die leicht ungünstigere Adsorptionskonfiguration stabilisiert.

Die mittels DFT berechneten Adsorptionsenergien für Iodobenzen ergeben eine Differenz von 30 meV zwischen der Halogenposition auf einer top-Position im Vergleich zur bridge-Position bei identischer Position des Grundgerüsts. [Bj6] Für das im Vergleich größere Iodotriphenylenmolekül ist der vermutete energetische Unterschied zwischen den beiden Adsorptionskonfigurationen geringer, da der Einfluss der Halogenadsorptionsposition im Vergleich zum Grundgerüst geringer ausfällt. Zusätzlich unterstützt die Gitterkonstante des Cu(111)-Substrats die Bildung von Trimeren, da die Moleküle sowohl im passenden Abstand zueinander als auch in günstiger Ausrichtung der Halogene zueinander einrasten können.

Auf Ag(111) ergeben sich aufgrund der größeren Gitterkonstante und der geringeren Molekül-Substrat-Wechselwirkung abweichende Trimerkonfigurationen. Abb. 4.13d-f zeigt die atomar genauen Adsorptionspositionen eines homochiralen Trimers auf Ag(111), welcher aus drei *R*-ITP aufgebaut ist. Deren Kohlenstoffgrundgerüste sind ebenfalls oberhalb von hcp-Hohlstellen adsorbiert. Die Iodgruppen befinden sich, abweichend von der stabilsten Konfiguration einzelner Monomere, auf bridge- statt top-Positionen. Im Gegensatz zum auf Cu(111) adsorbierten Trimer ergeben sich bei der ersten Betrachtung auch deutliche Unterschiede in den Adsorptionsrichtungen. Die Moleküle sind, im Gegensatz zum Trimer auf Cu(111), nicht mehr streng auf der Oberfläche eingerastet.

Die Ursache für das abweichende Adsorptionsverhalten auf Ag(111) kann anhand Abb. 4.13f studiert werden. Der Vergleich der Adsorptionspositionen der im Trimer gebundenen Moleküle (grau) mit der bevorzugten Adsorption von einzelnen Monomeren auf Ag(111) (rot) zeigt, dass bei einem idealen Einrasten der Moleküle (rot) keine Halogenbindung ausgebildet werden kann, da zum einen die Distanz zwischen den benachbarten Halogengruppen zu gering ist und die  $\sigma$ -Löcher nicht auf die Ladungsgürtel benachbarter Halogene ausgerichtet sind.<sup>1</sup> Um dennoch einen Trimer zu bilden, rotiert in diesem Fall jedes der beteiligten Moleküle um ca.  $9^\circ - 10^\circ$  im Uhrzeigersinn. Dadurch wird die Ausrichtung der  $\sigma$ -Löcher optimiert, sodass diese nun direkt auf benachbarte negative Ladungsgürtel der Halogene weisen. Dadurch verringert sich zwar die Adsorptionsenergie des stabilsten Adsorptionszustands einzelner Moleküle, welche jedoch von dem Energiegewinn durch die Halogenbindung offensichtlich kompensiert bzw. überkompensiert wird, da sich

<sup>1</sup>Detaillierte Analyse und weitere denkbare, aber ungünstige, Anordnungen eingerasteter Trimere auf Ag(111) werden im Anhang unter B.13 diskutiert.

Trimere auf Ag(111) bereits bei geringen Temperaturen und in signifikanter Zahl ausbilden (vgl. Abb. 4.3)

Der Vergleich mit den statistisch erfassten Adsorptionswinkeln der im Trimer gebundenen Moleküle in Abb. 4.7 zeigt, dass die Adsorptionswinkel auf Ag(111) breiter streuen als auf Cu(111). Dies legt nahe, dass es sich bei dem hier im Detail betrachteten Phänomen nicht um einen Einzelfall handelt, sondern generell auf Trimere auf Ag(111) zutrifft. Weitere mit atomarer Präzision untersuchten Trimere auf Ag(111) sind im Anhang unter B.7 und B.8 besprochen. Dort wurden ebenfalls Rotationen einzelner Moleküle um bis zu  $10^\circ$  beobachtet.

Eine besondere Adsorptionskonfiguration ergibt sich für den in Abb. 4.13g-i gezeigten Tetramer. Dort sind die Kohlenstoffgrundgerüste des rechten und linken Moleküls auf Hohlstellen adsorbiert und die Moleküle entsprechend parallel bzw. antiparallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Das obere und untere Molekül liegt jeweils rotiert und nicht auf dem Substrat eingerastet vor. Die Positionen der Halogengruppen sind in diesem Fall weder eindeutig zuzuordnen noch für alle vier Moleküle identisch.

Inwiefern sich die einzelnen Tetramerbausteine im Vergleich zur bevorzugten Adsorptionsposition anordnen, ist in 4.13i dargestellt. Im Vergleich zur präferierten Adsorption einzelner Monomere zeigt sich, dass das rechte der vier Moleküle im Vergleich zur präferierten Adsorptionsposition um  $60^\circ$  im Uhrzeigersinn rotieren müsste. Die Ringe des Kohlenstoffgrundgerüsts sind weiterhin auf hcp-Hohlstellen adsorbiert, lediglich die Position des Halogens ist verändert. Das gegenüberliegende linke Molekül ist zwar parallel zur  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achse adsorbiert, jedoch um einen Adsorptionsplatz verschoben. Im Tetramer ordnet sich dieses Molekül so an, dass die Kohlenstoffringe des Grundgerüsts auf fcc- statt hcp-Hohlstellen adsorbieren. Eine energetisch deutlich ungünstigere Adsorptionsposition liegt bei den beiden um je  $30^\circ$  rotierten Molekülen vor. Diese sind nicht mehr auf dem Substrat eingerastet. Der Tetramer ist auf Ag(111) dennoch stabil, da die niedrigere Adsorptionsenergie durch sowohl eine beinahe rechtwinklige Anordnung der Halogene zueinander als auch durch zusätzliche Wasserstoffbrückenbindungen ausgeglichen wird.

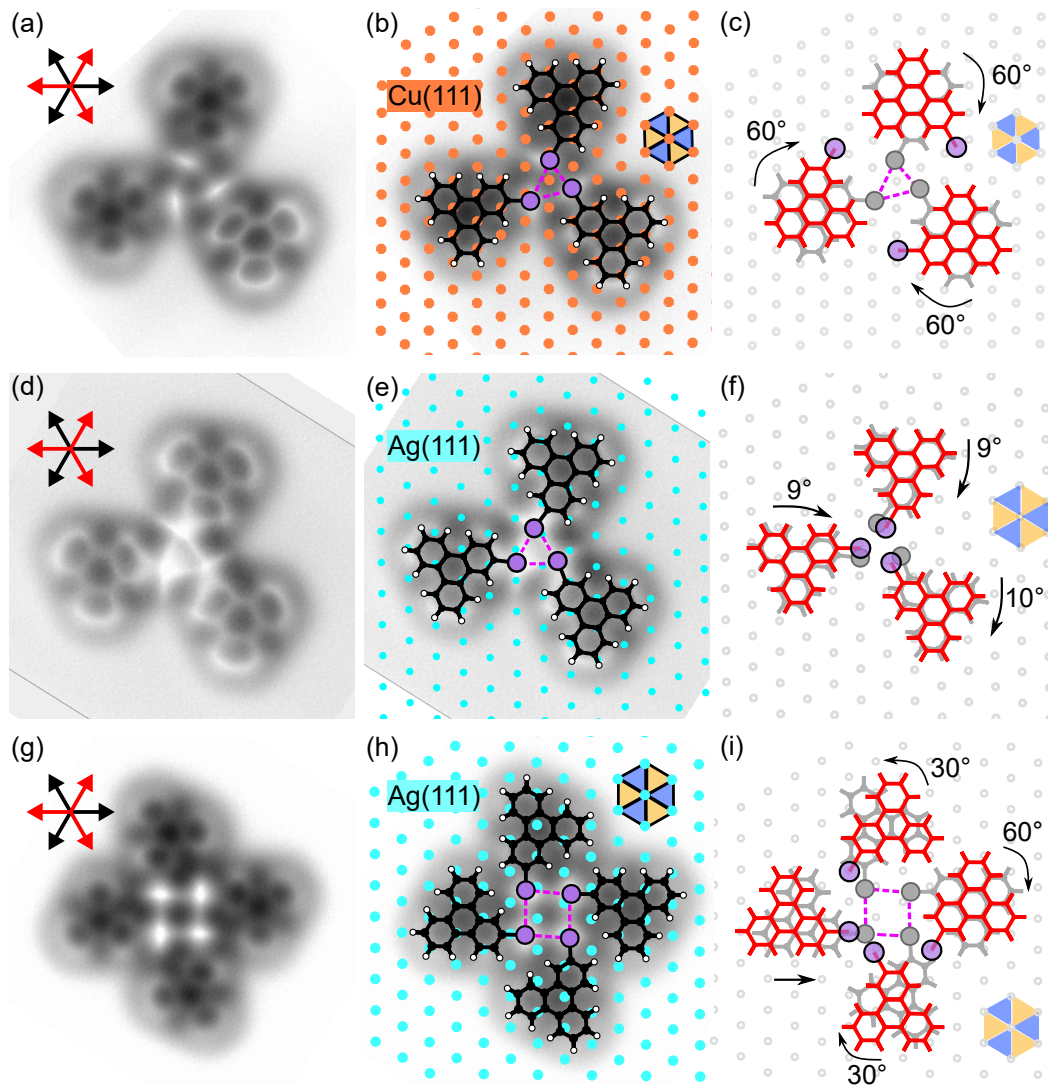


ABBILDUNG 4.13: Atomar exakte Adsorptionskonfiguration von selbstassemblierten ITP-Strukturen auf Ag(111) und Cu(111) im Vergleich zur Monomeradsorption. Alle Abbildungen sind so ausgerichtet, dass eine der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Achsen horizontal verläuft. (a-c) Frequenzverschiebungsbild bei konstanter Höhe eines gleichhändigen Trimers auf einer Cu(111)-Oberfläche. (b) Anpassung des Cu-Atomgitters und der DFT-optimierten ITP-Strukturen. (c) Vergleich der Moleküladsorption im Trimer (grau) mit der präferierten Adsorptionsposition einzelner Moleküle (rot) (d-f) Frequenzverschiebungsbild bei konstanter Höhe eines gleichhändigen Trimers auf einer Ag(111)-Oberfläche. (e) Anpassung des Ag-Atomgitters und der DFT-optimierten ITP-Strukturen. (f) Vergleich der Moleküladsorption im Trimer (grau) mit der präferierten Adsorptionsposition einzelner Moleküle (rot) (g-i) Frequenzverschiebungsbild bei konstanter Höhe eines Tetramers auf einer Ag(111)-Oberfläche. (h) Anpassung des Ag-Atomgitters und der DFT-kalkulierten ITP-Strukturen. (i) Vergleich der Moleküladsorption im Tetramer (grau) mit der präferierten Adsorptionsposition einzelner Moleküle (rot). Die Bereiche mit atomarer Auflösung auf den Substraten ober- und unterhalb der Struktur sind der Übersicht halber abgeschnitten.

Legende: (a,d,g) Rote Pfeile entsprechen der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung. (b,e,h) Orange / Hellblaue Kreise entsprechen den Positionen der Cu / Ag Atome im angefütteten Gitter. Schwarz: Kohlenstoff-Grundgerüst, Weiß: Wasserstoff, Violett: Iod, Violett gestrichelt: Halogenbindung, Blaue Dreiecke: hcp-Hohlstelle, Gelbe Dreiecke: fcc-Hohlstelle (c,f,i) Rot: Präferierte Adsorptionsposition der Moleküle auf der jeweiligen Oberfläche

## 4.9 Zusammenfassung

Die Selbstassemblierung auf Oberflächen wird sowohl durch die Eigenschaften und die Funktionalisierung des Vorproduktes als auch durch die Eigenschaften des Substrats bestimmt. Dadurch ergeben sich allerhand Stellschrauben, um den Prozess und damit die Endprodukte der Selbstassemblierung zu steuern. Durch die Abscheidung von 2-Iodotriphenylen auf zwei unterschiedlich reaktiven Metallsubstraten konnten neue Erkenntnisse über den genauen Einfluss der spezifischen jeweiligen Oberflächenmerkmale auf die Adsorption, Diffusion und Selbstassemblierung der Moleküle gewonnen werden. Insbesondere wurden durch den Vergleich der Adsorptionspositionen einzelner Monomere mit der Adsorption selbstassemblierter Strukturen neue Erkenntnisse über das Wechselspiel zwischen dem Einrasten in bevorzugten Orientierungen und der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen gewonnen. Die präzise Bestimmung der Adsorptionspositionen war nur mithilfe der *Bond-Imaging-Methode* möglich und wurde in dieser Art erstmalig zur Entschlüsselung der Selbstassemblierungsprozesse eingesetzt.

Es zeigte sich, dass insbesondere zur Bildung von vierfach symmetrischen Tetrameren auf dreifach symmetrischen fcc(111)-Substraten sowohl die Stärke des  $\sigma$ -Loches als auch die Molekül-Substrat-Interaktionsstärke zusammen mit der Gitterkonstante eine entscheidende Rolle spielen. Auf Cu(111) werden demnach keine Tetramere beobachtet, da dort zum einen das  $\sigma$ -Loch im Vergleich zum Vakuum abgeschwächt wird und die Molekül-Substrat-Wechselwirkung zu groß ist, wodurch eine Drehung einzelner Moleküle um  $30^\circ$  zur Tetramerbildung energetisch ungünstig ist.

Durch systematische Auswertung der auftretenden selbstassemblierten Strukturen in Abhängigkeit der maximalen Substrattemperatur konnte die Dynamik des Selbstassemblierungsprozesses erfasst werden. Durch die in-situ Abscheidungsmethode konnte die Transformation von einzelnen Molekülen hin zu Dimeren, Trimeren und Tetrameren beobachtet und die jeweiligen Aktivierungstemperaturen eng eingegrenzt werden. Die obere Grenze der Energiebarriere zur Trimerbildung konnte anhand der im Temperaturbereich feinschrittig aufgenommenen Übersichtsbilder auf max. 65 meV abgeschätzt werden. Bei vergleichbaren Probenbedeckungen sind auf Ag(111) Trimere und Tetramere gegenüber anderen selbstassemblierten Strukturen und Monomeren bevorzugt. Auf Cu(111) hingegen dominierten aufgrund der größeren Molekül-Substrat-Interaktion über den gesamten Temperaturbereich Monomere.

Vergleichsmessungen bei unterschiedlich großen Substratbedeckungen offenbarten eine weitere Stellschraube für den Ausgang der Selbstassemblierung. Auf Ag(111) beobachtet man mit steigender Bedeckung einen höheren Anteil an Tetrameren aufgrund höherer Begegnungswahrscheinlichkeiten homochiraler Moleküle. Ein ähnlicher Effekt trat analog auf Cu(111) auf. Dort stieg der Anteil der Trimere bei höherer Bedeckung signifikant an.

Mit diesen neuen Erkenntnissen lassen sich neue Stellschrauben im Selbstassemblierungsprozess konstruieren, um zukünftig noch mehr Kontrolle über die Reaktion zu erhalten. Dadurch könnten bald derartige Reaktionen mit höherer Selektivität und Ausbeute durchgeführt werden.

Für die Zukunft verbleibt die interessante Fragestellung, inwiefern das verwendete Halogen im Vergleich zur starken Molekül-Substrat-Interaktion die Bildung von Tetrameren auf Cu(111) verhindert. Dazu könnte das Experiment mit Bromotriphenylen durchgeführt werden, dessen  $\sigma$ -Loch auf Cu(111) weniger stark abgeschwächt wird. Br $\cdots$ Br-Bindungen sind auf Cu(111) den I $\cdots$ I-Bindungen deutlich bevorzugt. Dadurch könnte zukünftig erschlossen werden, welche Anteile die beiden Effekte -  $\sigma$ -Lochstärke und Substratinteraktion - an der Tetramerbildung aufweisen.



## Kapitel 5

# Einfluss der 3D-Adsorptionskonfiguration organischer Moleküle auf die Ullmann-Reaktion

Die Oberflächenchemie ist ein leistungsfähiges Werkzeug für den Aufbau kovalenter Molekularstrukturen wie Ketten, Netzwerken oder Graphen-Nanobändern (GNRs). [Eic18; Cai+10] Insbesondere die katalytischen Eigenschaften des Metallsubstrats sowie die Einschränkung auf zwei Dimensionen erleichtern die Synthese neuer Strukturen, die über die Lösungsschemie nicht zugänglich sind. Insbesondere können die Moleküle in vielseitiger Form und Größe synthetisiert und deren Eigenschaften auf den jeweiligen Anwendungsfall maßgeschneidert werden. [Fan+19] So können beispielsweise die optischen und elektronischen Eigenschaften halbleitender organischer Graphennanostrukturen über die Geometrie beeinflusst werden. Unter anderem beeinflusst die Breite von Graphennanobändern deren Bandlücke. [Lli+17; MD+17; Bro+12; SCL06]

Zur Sicherstellung einer niedrigen Defektdichte, einer hohen Gleichförmigkeit der resultierenden Strukturen und der Reproduzierbarkeit der elektronischen Eigenschaften ist eine Synthese mit atomarer Präzision Voraussetzung. Dies gelingt mithilfe eines *Bottom-Up*-Verfahrens, bei dem aus kleineren Vorprodukten größere Moleküle hergestellt werden. Die Ullmann-Kupplung ist dabei eine der am häufigsten angewandten Oberflächenreaktionen zur Bottom-Up-Synthese von C-C-gebundenen Strukturen. [UB01; Lac17; Zin+17]

Für das Gelingen dieser Reaktion ist nicht nur das verwendete Oberflächenmaterial als Katalysator, sondern auch die chemische Struktur und Geometrie der Präkursoren relevant. [Sch+17] Beispielsweise wird für die Synthese einer Klasse von Graphen-Nanobändern üblicherweise di-bromo-bi-anthracene (DBBA) als Vorprodukt eingesetzt (vgl. Abb. 5.1a,b). [Cai+10; Sim+15; Sim+14; Sch+17; Ben+13] Es besteht aus einem Anthracen-Dimer, der mit zwei Brom-Atomen funktionalisiert ist. Die Verwendung eines Anthracen-Dimers als Grundgerüst erzwingt die gegenseitige Rotation der Anthracen-Einheiten unter einem Diederwinkel von ca. 80°

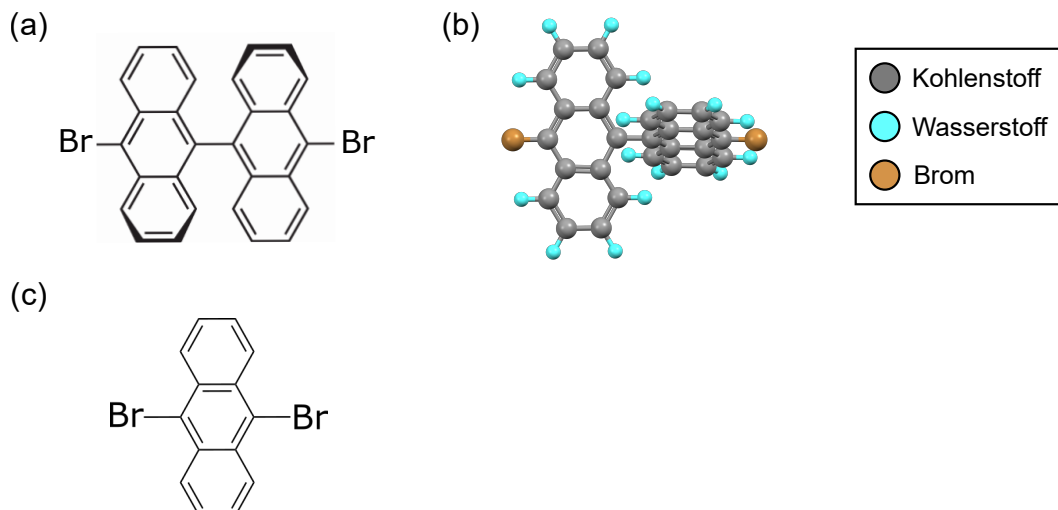


ABBILDUNG 5.1: Chemische Struktur von Dibromo-Bianthracene (DBBA) und Dibromo-Anthracene (DBA)

(a) Chemische Strukturformel von DBBA

(b) Kugelstabmodell von DBBA

(c) Chemische Strukturformel von DBA

aufgrund sterischer Hinderung. [Koc13; SS03] Aufgrund dieser dreidimensionalen Adsorption fällt wiederum die intermolekulare Abstoßung geringer aus, was während der Polymerisation zu einer engeren Wechselwirkung zwischen zwei aktivierten DBBA-Molekülen führt und deren kovalente Bindung ermöglicht.

Experimente mit Dibromo-Anthracen (DBA) (Abb. 5.1c), das sich von DBBA durch Abwesenheit der zweiten Anthraceneinheit unterscheidet, zeigen keine Polymerisation und damit keine Bildung von Graphen-Nanobändern. [Koc13; KHG17] Die 3D-Adsorptionskonformation der pristinen und aktivierten Moleküle ist demnach für die Synthese von Nanobändern entscheidend.

Es liegen jedoch nur wenige Informationen über die exakte dreidimensionale Adsorptionskonformation der Moleküle vor und wie diese den Reaktionsweg beeinflusst. Hier wurden Oberflächenreaktionen von 9-X-10-(1,1':3',1 terphenyl-5'-yl)anthracen (X= Brom, Iod) auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) untersucht. Mit Hilfe der Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskopie mit CO-funktionalisierten Spitzen konnte die genaue Adsorptionskonformation sowohl der ursprünglichen Moleküle als auch der Zwischen- und Endprodukte identifiziert werden. [PG17] Insbesondere die dreidimensionale Konformation der Zwischenprodukte hemmt die intermolekulare Kopplungsreaktion zwischen den Edukten auf allen Oberflächen stark. Stattdessen wird die Bildung intramolekularer Bindungen beobachtet.

## 5.1 9-Bromo-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene als Ausgangsbaustein für die hierarchische Synthese von Graphen-Nanobändern

Für die Untersuchung des Einflusses der 3D-Adsorptionsstruktur der Vorprodukte auf die Synthese von Graphen-Nanobändern dient 9-Bromo-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene (BTPA). Die chemische Struktur und das Kugelstabmodell dieses Moleküls ist in Abb. 5.2 gezeigt. Das Molekülgrundgerüst besteht aus kovalent aneinander gebundenem Anthracen (i) und *meta*-Terphenyl (ii). Als Funktionalisierung für eine spätere Ullmann-Reaktion dient ein an Anthracen gebundenes Brom-Atom. Es unterscheidet sich vom DBBA-Vorprodukt dahingehend, dass es durch die Substitution einer Bromo-Anthracen-Einheit mit einer *meta*-Terphenyl-Einheit lediglich ein Halogen besitzt. Durch die Substitution soll die intramolekulare sterische Hinderung und damit der Diederwinkel zwischen den Untereinheiten geringer ausfallen. Es wird untersucht werden, inwiefern sich der kleinere Diederwinkel auf die Dimerbildung mithilfe einer Ullmann-Kupplungsreaktion auswirkt. Sollten aufgrund des kleineren Diederwinkels keine organometallischen Intermediate oder Homodimere gebildet werden, so könnte dieses Molekül als Ausgangspunkt für Kreuzkupplungsreaktionen mit flexiblen Molekülen genutzt werden. Die Reduktion der funktionalen Gruppen auf ein einzelnes Halogen soll Kettenbildung vermeiden und die Studie der Kupplungsreaktion auf lediglich jeweils zwei Moleküle beschränken.

Analog zum DBBA-Vorprodukt ist die Geometrie der gezeigten Struktur in der Gasphase aufgrund sterischer Hinderungseffekte nicht planar. Bromo-Anthracen und *m*-Terphenyl sind gegeneinander um die Molekülhauptachse verdreht. Wie sich in den folgenden Experimenten herausstellen wird, bleibt diese Verdrehung auch bei der Adsorption auf Metalloberflächen bestehen.

Die Substanz liegt unter Normalbedingungen als kristallines gelbliches Pulver vor. Zur Abscheidung auf dem Substrat wird das Pulver in einen Glastiegel gefüllt und bei einer Temperatur zwischen 155 °C und 165 °C für bis zu 2 min verdampft.

## 5.2 Adsorption und Reaktionsweg von BTPA auf Cu(111)

Zur Untersuchung der Adsorptionsgeometrie pristiner und aktivierter Moleküle wurde BTPA zunächst auf einer reaktiven Cu(111)-Oberfläche bei einer durchschnittlichen Bedeckung von 112 Molekülen pro 2500 nm<sup>2</sup> abgeschieden. Niedrige Bedeckungen vermindern die Wahrscheinlichkeit intermolekularer Wechselwirkungen und ermöglichen somit die Bestimmung der atomar genauen Adsorptionsposition einzelner Moleküle, für die ausreichend freie Fläche um das zu untersuchende Molekül vorhanden sein muss.

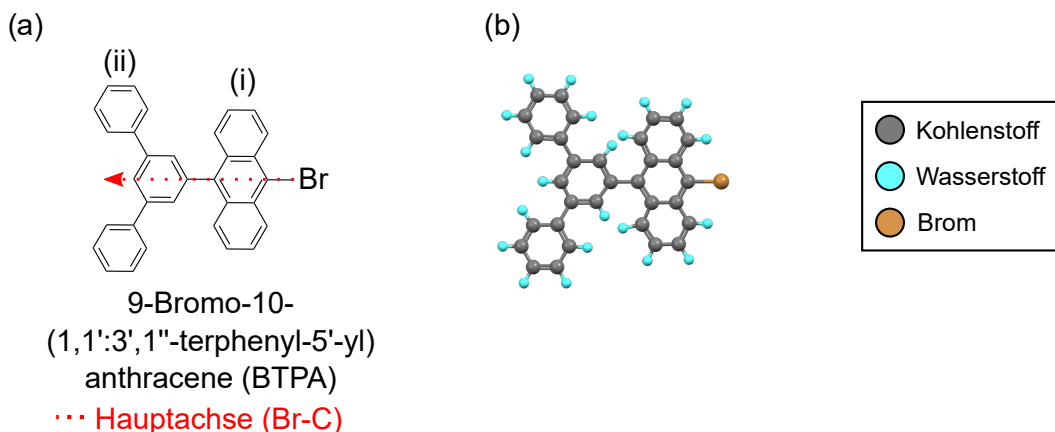


ABBILDUNG 5.2: Chemische Struktur von Bromoterphenylanthracen (BTPA)

(a) Chemische Strukturformel mit eingezeichneter Molekülhauptachse vom Halogen zum Kohlenstoffgrundgerüst.

(b) Kugelstabmodell von BTPA

Die Adsorption pristiner BTPA-Moleküle ist in Abb. 5.3 dargestellt. In der STM-Topografie (5.3a) sind vier Moleküle abgebildet. Diese weisen jeweils an der linken Kante ein helles Merkmal auf, welches auf eine geneigte Adsorptionskonfiguration der Anthraceneinheit hindeutet. Des Weiteren können je die beiden äußeren Phenylgruppen der Terphenyleinheit als Kreise identifiziert werden. Mehr Aufschluss über die Adsorptionsstruktur liefern jedoch Frequenzverschiebungsbilder von BTPA mit submolekularer Auflösung (5.3b-d). Dort wird das Kohlenstoffgrundgerüst des Moleküls sichtbar. Dass nicht die gesamte Ringstruktur des organischen Grundgerüsts sichtbar ist, deutet auf eine nicht-planare Adsorption hin. In diesem Fall wurde das Molekül aufgrund der dreidimensionalen Adsorptionsstruktur nicht im AFM-Modus bei konstanter Höhe, sondern im STM-Modus bei konstantem Tunnelstrom mit submolekularer Auflösung abgebildet. Zusätzlich wurde neben dem Molekül das Substrat mit atomarer Auflösung abgerastert (hier nicht gezeigt). Die Abbildungsparameter sind so gewählt, dass einzelne Ringe des Moleküls sichtbar werden ohne dabei die Struktur während des Abrasterns zu verschieben. Experimente mit höheren Stromsollwerten führten stets zu einer lateralen Verschiebung des Moleküls während des Abtastens.

Die Aufnahme ist dennoch geeignet, um sowohl ein Strukturmodell von BTPA als auch das Oberflächenatomgitter des Cu(111)-Substrats zu überlagern (5.3c,d). Die Strukturüberlagerung zeigt, dass die beiden unteren abgebildeten Ringe dem m-Terphenyl zuzuordnen sind. Das hellste Merkmal im oberen linken Teil des Moleküls ist dem geneigten Anthracen zuzuordnen. Die atomar präzise Adsorptionsstruktur (5.3d) zeigt, dass alle Ringe des Molekülgrundgerüsts auf Hohlstellen des Oberflächengitters adsorbiert sind. Dies ist analog zu den Beobachtungen für Iodotriphenylen (vgl. Abb. 4.12).

Um zu verifizieren, dass das Molekül auf der Cu(111)-Oberfläche tatsächlich verdreht adsorbiert, wurden Simulationen von AFM-Bildern bei konstanter Höhe mit

dem *Probe-Particle-Model* durchgeführt (e,f). Ausgangspunkt für die Simulation ist das in f gezeigte Kugelstabmodell, das sich aus Spektroskopien eines BTPA-Moleküls auf einer Au(111)-Oberfläche ergibt (vgl. Abb. 5.7). Der Vergleich des simulierten AFM-Kontrasts (e) mit der im STM-Modus abgebildeten Struktur (b) zeigt, dass sowohl das geneigte Anthracen als auch die unterschiedlichen Adsorptionshöhen der m-Terphenyl-Ringe reproduziert werden können.

Die trotz sterischer Hinderung überwiegend flache Adsorptionsgeometrie von BTPA legt nahe, dass die Adsorption des Moleküls durch den Effekt bestimmt wird, dass die Anthracen- und Terphenyl-Untereinheiten aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen so parallel wie möglich zur flachen Cu(111)-Oberfläche adsorbieren. Ein ähnliches Verhalten beobachtet man auch für die Synthese von Graphene-Nanobändern eingesetzte DBBA-Molekül. [Sim+15] Experimente und DFT-optimierte Adsorptionsstrukturen einzelner Moleküle auf einer Cu(111)-Oberfläche zeigen, dass die Adsorption dieses Moleküls trotz im Vergleich größerer sterischer Hinderung ebenfalls durch die möglichst parallele Adsorption der Anthracen-Untereinheiten zum Substrat bestimmt ist. Aufgrund der sterischen Hinderung zwischen den beiden Untereinheiten kommt es dort zusätzlich zu einer signifikanten Verbiegung innerhalb der Anthracen-Einheiten. [Sim+14]

### Adsorption von BTPA-Radikalen auf Cu(111)

Als erster Schritt für die Ullmann-Reaktion wird die funktionale Gruppe aktiviert. In diesem Fall wird durch Erwärmen des Substrats auf Raumtemperatur die C-Br-Bindung dissoziiert. Die so entstehende Radikalstelle wird durch Ausbildung einer Bindung mit Oberflächenmetallatomen stabilisiert. Dadurch werden die Vorprodukte zu oberflächenstabilisierten Radikalen. [Lac17]

Eine Übersicht und die Adsorptionskonfiguration von oberflächenstabilisierten Radikalen sind in Abb. 5.4 gezeigt.<sup>1</sup> Bereits in dem submolekular aufgelösten Übersichtsbild wird die im Vergleich zu pristinen Molekülen geänderte Adsorptionskonfiguration deutlich. Anstelle der diagonal gegenüberliegenden hellen Merkmale treten für die hier dargestellten Moleküle zwei helle Merkmale nebeneinander hervor. Zusätzlich werden je zwei Ringe abgebildet.

Zusätzlich wurde die atomar genaue Adsorptionskonfiguration des Radikals - analog zur Vorgehensweise für das pristine Molekül - bestimmt. Die Ergebnisse sind in b-d dargestellt. Das Abbilden der beiden im Bild flach erscheinenden Ringe ermöglicht das Überlagern einer Molekülstruktur des Radikals. Diese wurde nicht DFT- oder kraftfeldoptimiert. Aus der Strukturüberlagerung folgt, dass die hell hervortretenden Merkmale der Adsorptionskonfiguration den äußeren Ringen des Anthracenmoleküls zuzuschreiben sind. Die Radikalstelle ist vermutlich zur Ausbildung einer Bindung mit einem Metallatom zur Oberfläche hin gebogen. Die für

<sup>1</sup>Weitere Übersichtsaufnahmen in C.2

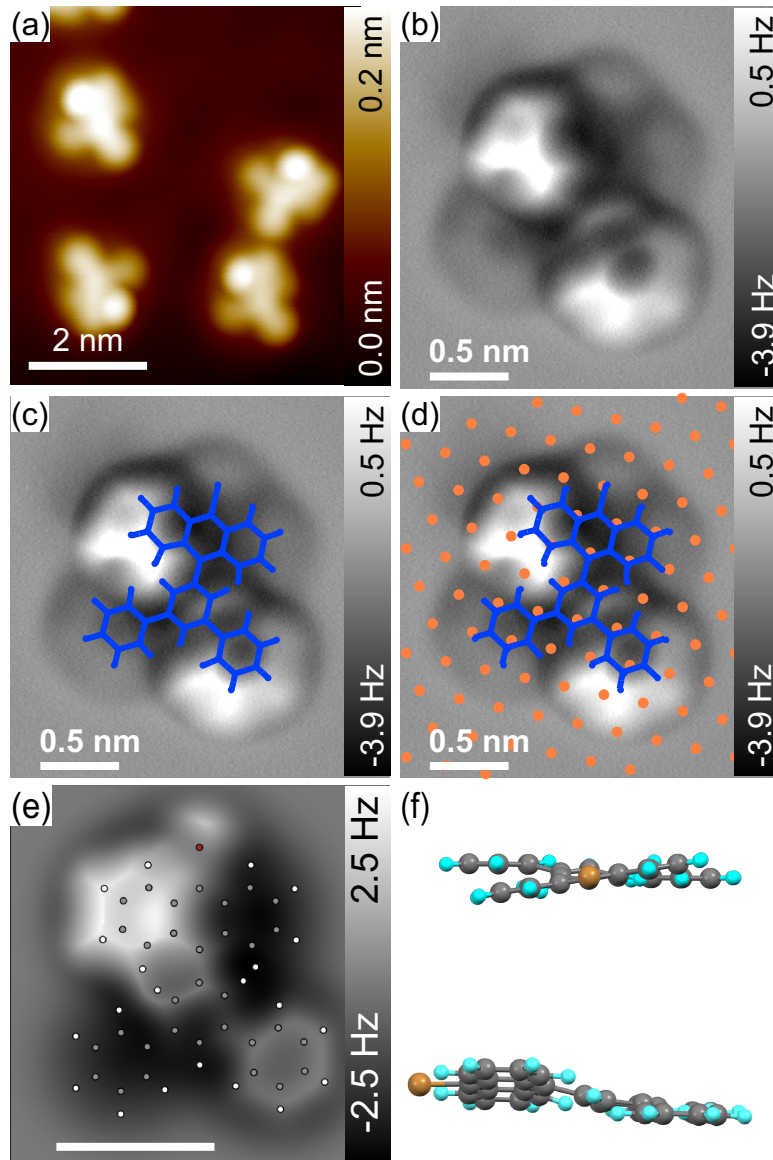


ABBILDUNG 5.3: Adsorption pristiner BTPA-Moleküle auf einer Cu(111)-Oberfläche.

- (a) Übersichtsbild im STM-Konstantstrommodus
- (b) Submolekular aufgelöstes Molekül
- (c) Überlagerung der Molekülstruktur
- (d) Überlagerung der Molekülstruktur und des Cu-Oberflächengitters
- (e) AFM-Simulation mit überlagerten Atompositionen des Moleküls
- (f) Kugelstabmodell des in (e) simulierten Moleküls in vorderer und seitlicher Ansicht

Abbildungsparameter: (a)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$  (b-d)  $U = 9 \text{ mV}$ ,  $I = 25 \text{ pA}$

pristine Moleküle beobachtete Neigung des Anthracens um die Molekülhauptachse wird nicht mehr beobachtet. Durch die Biegung der Radikalstelle zum Substrat neigt sich entweder das gesamte Anthracenmolekül in Richtung der Oberfläche oder die äußeren Ringe des Anthracenmoleküls biegen sich nach oben. Eine genaue Aussage, wie das Anthracenmolekül genau ausgerichtet ist, kann aufgrund der Dreidimensionalität und den damit verbundenen Einschränkungen der Methode nicht aus den Abbildungen abgeleitet werden.

Simulationen des AFM-Kontrasts für ein oberflächenstabilisiertes Radikal sind in 5.4e,f gezeigt. Das Molekülmodell ist dabei so gewählt, dass sich die Radikalstelle zum Substrat verbiegt und die beiden äußeren Benzenringe in einer Schmetterlingsgeometrie nach oben biegen. Dadurch werden sowohl die Ringe des m-Terphenyls als auch die hellen Merkmale des Anthracenmoleküls reproduziert. Modelle, bei denen das Anthracen als Ganzes ohne interne Verbiegung zum Substrat geneigt ist, reproduzieren die hellen Merkmale nicht (vgl. Anhang C.1).

Im Vergleich dazu unterscheidet sich die Adsorptionsgeometrie von DBBA dahingehend, dass dort die beiden Radikalstellen Bindungen mit Oberflächenatomen ausbilden und die Anthraceneinheiten aufgrund sterischer Hinderung noch immer gegeneinander verdreht sind. [Sim+14; Cai+10]

Das Ausbleiben ebendieser Neigung der Anthracen-Untereinheit im oberflächenstabilisierten Radikal des hier eingesetzten BTPA-Moleküls kann die Ullmann-Reaktion signifikant beeinflussen, da in der vorliegenden Konfiguration die Peri-Wasserstoffatome des Anthracen (weiße Pfeile in 5.4c) eine Bildung von organometallischen Intermediaten oder C-C-gebundenen Strukturen sowohl aufgrund sterischer Hinderung als auch durch elektrostatische Abstoßung erschweren.

### Kreuzkuppelungsversuch mit 4-bromo-3''-iodo-p-terphenyl

Zur Überprüfung, ob eine Bildung von organometallischen Kreuzintermediaten oder die Bildung von C-C-gebundenen kreuzgekuppelten Strukturen für BTPA möglich ist, wird zusätzlich zu den auf dem Substrat befindlichen oberflächen-gestützten BTPA-Radikalen pristines 4-bromo-3''-iodo-p-terphenyl (im Folgenden auch **BrparaImeta**-TP und BrI-TP) abgeschieden (Für chem. Struktur und Eigenschaften siehe Abb. A.1 und [Tsc+20]).

Abbildung 5.5a,b zeigt ein Übersichtsbild und eine Detailansicht der Probe nach dem zusätzlichen Abscheiden von BrI-TP. Es liegen einzelne oberflächenstabilisierte BTPA-Radikale (rote Kreise), pristine BrI-TP-Moleküle (türkis) und Cluster vor, die in der Topografie als weiße Merkmale hervortreten. Bei intakten IBr-TP-Molekülen sind beide Halogengruppen in der Topografie erkennbar.

Zur Formierung von Kreuzintermediaten wird die Probe für 10 min auf  $T = 150$  K erwärmt, um die C-I-Bindung des BrI-TP zu dissoziieren und die Diffusion der Reaktionspartner zu ermöglichen. Eine Übersicht nach dem Erwärmen ist in 5.5c

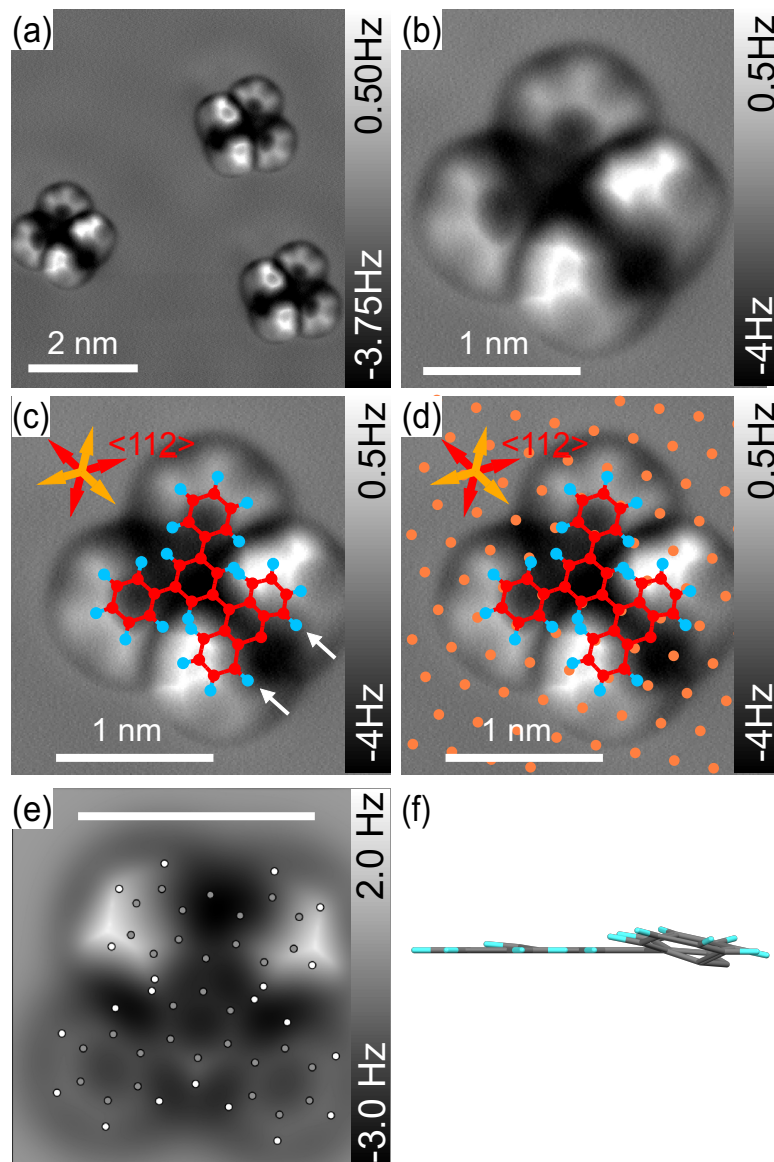


ABBILDUNG 5.4: Adsorption von BTPA-Radikalen auf einer Cu(111)-Oberfläche.

(a) Submolekular aufgelöstes Übersichtsbild im STM-Modus

(b) Einzelnes BTPA-Radikal

(c) Überlagerte Molekülstruktur. Rot: Kohlenstoffgrundgerüst, Blau: Wasserstoff

(d) Überlagerte Molekülstruktur und Cu-Oberflächenatomgitter

(e) AFM-Simulation mit überlagerten Atompositionen der simulierten Struktur. Skalierungsbalken: 1 nm

(f) Stabmodell des in (e) simulierten BTPA-Radikals

Abbildungsparameter: (a-d)  $U = 9 \text{ mV}$ ,  $I = 50 \text{ pA}$

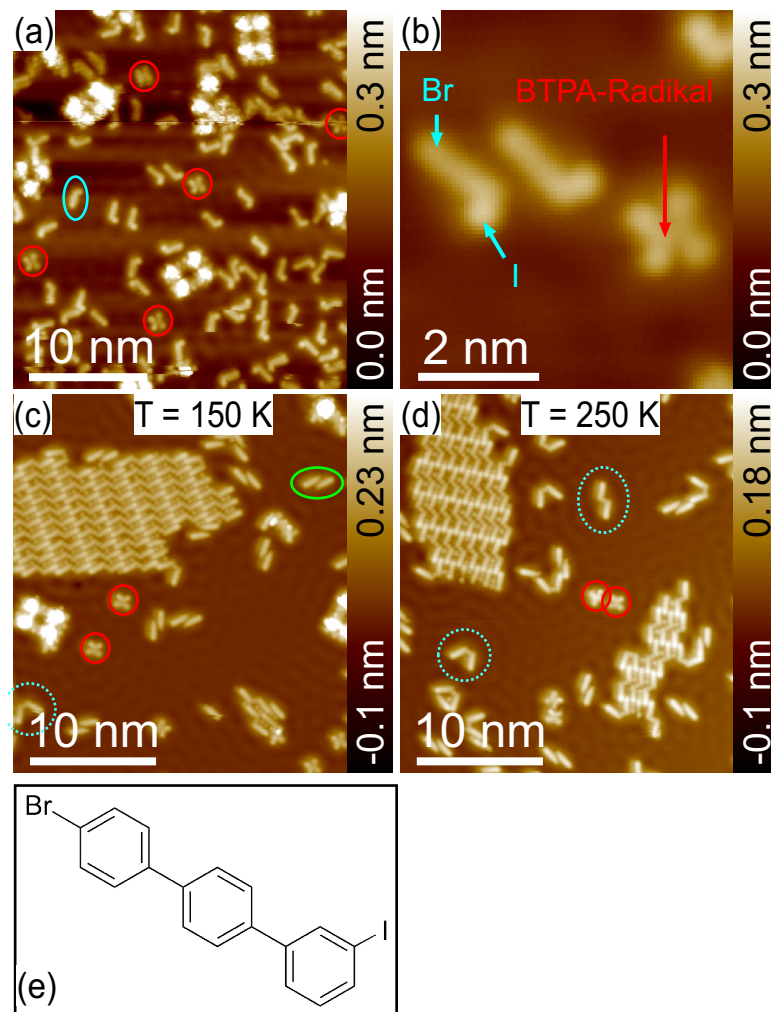


ABBILDUNG 5.5: Kreuzkupplungsversuche von BTPA und BrITP auf Cu(111).  
 (a) Übersichtsbild nach Dehalogenierung von BTPA und der Abscheidung von pristin-  
 nem IBrTP  
 (b) Detailansicht von (a)  
 (c) STM-Topografie nach dem Erwärmen auf  $T = 150$  K  
 (d) STM-Topografie nach dem Erwärmen auf  $T = 250$  K  
 (e) Chemische Struktur von **BrparaImeta**-TP

gezeigt. Es bilden sich sowohl Inseln aus regelmäßig angeordneten organometallischen Intermediaten des BrITP-Moleküls und abgespaltenem Iod als auch einzelne organometallische Intermediate (blau gestrichelt). Ähnliche Anordnungen wurden bereits in früheren Studien mit iodierten Vorprodukten auf Metalloberflächen ermittelt. [SHL12; Lac15] Neben diesen Inseln beobachtet man Cluster, die durch rechteckige Anordnung heller Merkmale charakterisiert sind. Des Weiteren erkennt man *side-on-side*-Strukturen (grün), bei denen die Radikalpositionen jedoch jeweils an verschiedene Cu-Oberflächenatome binden [Ebe+19]. Zudem beobachtet man noch immer einzelne oberflächenstabilisierte BTPA-Radikale (rot).

Die Temperatur von 150 K reicht somit aus, um die C-I-Aktivierung, die Diffusion und Intermediatbildung zwischen IBr-TP-Molekülen zu ermöglichen. [Ebe+19; Bj6]

Dennoch beobachtet man keine Kreuzintermediate. Auch nach einer weiteren Erwärmung des Substrats auf  $T = 250$  K ergibt sich keine signifikante Änderung in der Zusammensetzung der auftretenden Strukturen. Man beobachtet weder BTPA-Cu-BTPA-Intermediate noch BTPA-Cu-BrITP-Intermediate. Stattdessen liegt das oberflächenstabilisierte BTPA-Radikal noch immer in allen Fällen ( $N = 7$  aus 4 STM-Übersichtsbildern  $\approx 30$  nm  $\times$  30 nm) isoliert vor. Daneben ist die Bildung von BrITP-Cu-BrITP-Intermediaten deutlich bevorzugt.

Zu den möglichen Gründen für das isolierte Vorkommen von BTPA-Radikalen zählt vor allem die Adsorptionsstruktur des BTPA-Radikals (vgl. Abb. 5.4). Durch die Adsorptionsstruktur der Anthraceneinheit ist die Ausbildung von BTPA-Cu-BTPA-Intermediaten und insbesondere die Dimerisierung im Vergleich zum DBBA-Molekül energetisch signifikant ungünstiger. Dessen Untereinheiten adsorbieren unter einem größeren Diederwinkel. Das Vorliegen isolierter oberflächenstabilisierter Moleküle kann wiederum die Kreuzkupplung mit anderen Molekülen begünstigen. Das Experiment mit BrI-TP hat jedoch gezeigt, dass womöglich die spezielle Adsorptionsstruktur des BTPA-Radikals auch die Bildung von Kreuzintermediaten verhindert. Neben der Adsorptionsstruktur kann auch die geringe Molekülbedeckung und die geringe Temperatur für das Ausbleiben von Kreuzintermediaten mitverantwortlich sein.

Die chemischen Eigenschaften des Substrats können einen signifikanten Einfluss auf den Ausgang der Ullmannreaktion nehmen. So ist bekannt, dass bei Abscheidung von DBBA auf einem reaktiven Cu(111)-Substrat die Ullmann-Kupplung unterdrückt ist. Statt eines linearen Graphen-Nanobands bilden sich auf einer Cu(111)-Oberfläche stattdessen chirale Nanobänder. [Sim+14; Sim+15; Sch+17] So könnte auch in diesem Fall die Reaktivität des Cu(111)-Substrats die Adsorptionsstruktur und Diffusionsbarriere derart beeinflusst haben, dass eine Kreuzkupplung unmöglich wird.

### **Adsorption und Reaktionsmechanismen von BTPA auf einer Au(111)-Oberfläche**

Um den Effekt des Substrats auf die Adsorptionsstruktur von BTPA und die Ausbildung von oberflächenstabilisierten Radikalen zu untersuchen, wurde BTPA auf eine chemisch nahezu inerte Au(111)-Oberfläche abgeschieden und sukzessive bis auf eine Temperatur von 630 K erwärmt. Die so entstandenen Strukturen wurden anschließend mit Rastersondenmethoden analysiert.

Abbildung 5.6 zeigt STM-Bilder des Reaktionswegs von BTPA-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche im Temperaturbereich zwischen  $T = 6$  K und  $T = 630$  K. Während die Adsorption pristiner Moleküle (a) große Ähnlichkeiten zur Konfiguration auf Cu(111) aufweist, ergeben sich bereits ab einer Temperatur von 50 K (b) signifikante Unterschiede im Reaktionsweg.

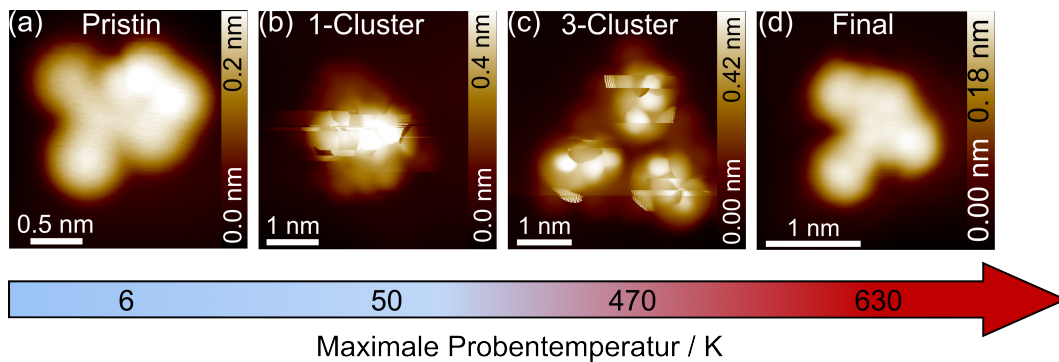


ABBILDUNG 5.6: STM-Konstantstromaufnahmen der Reaktionsschritte von BTPA auf einer Au(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der maximalen Proben­temperatur.

- (a) Pristines Molekül nach der Gasphasenabscheidung
- (b) 3D-Clusterbildung
- (c) Größere Cluster nach der C-Br-Aktivierung bei  $T = 470$  K.
- (d) Flach adsorbiertes, intramolekular reagiertes Produkt.

Bei dieser Temperatur liegen bereits alle beobachteten Molekülstrukturen (59 von 59) in dreidimensional adsorbierten Clustern vor, die sich im Erscheinungsbild deutlich von pristinen Molekülen unterscheiden. Es werden keine isolierten oberflächenstabilisierten Radikale beobachtet, die jedoch auf der Cu(111)-Oberfläche nach dem Erwärmen auf ca. 300 K beobachtet worden waren. Aufgrund der niedrigen Substrattemperatur von 50 K kann hier nicht davon ausgegangen werden, dass die Adsorptionsstruktur durch dissoziierte C-Br- oder C-H-Bindungen hervorgerufen wird. Typische Temperaturen zur Spaltung der C-Br-Bindung auf Au(111)-Oberflächen betragen ca. 200 °C. [Cai+10] Diese ungewöhnliche und unerwartete Struktur wird im weiteren Verlauf detaillierter analysiert.

Im späteren Verlauf bilden sich nach dem Erwärmen der Probe auf  $T = 470$  K (ca. 200 °C) anstelle einzelner oberflächenstabilisierter Radikale neue dreidimensionale Adsorptionskonformationen, die im weiteren Verlauf als 3-Cluster bezeichnet werden (5.6c). Diese 3-Cluster treten nach dem Erwärmen der Probe auf  $T = 630$  K (5.6d) nicht mehr auf. Stattdessen beobachtet man aufgrund intramolekularer Reaktionen überwiegend parallel zur Oberfläche adsorbierte Strukturen.

Im Folgenden soll dieser außergewöhnliche Reaktionsweg Schritt für Schritt nachvollzogen und analysiert werden.

### Adsorption pristiner Moleküle auf Au(111)

Abbildung 5.7 zeigt eine Übersicht und die Adsorptionsgeometrie von einzelnen BTPA-Molekülen auf Au(111) nach dem Abscheiden bei einer maximalen Proben­temperatur von  $T = 6$  K. Die durchschnittliche Bedeckung beträgt ca. 67 Moleküle pro 50 nm x 50 nm Probenfläche. Die niedrige Proben­temperatur und die niedrige Bedeckung erschweren in diesem Fall eine frühe Clusterbildung. Die Form der Moleküle in der Topografie ist zu jener auf der Cu(111)-Oberfläche sehr ähnlich (vgl. Abb. 5.3). Wie auch auf dem Cu(111)-Substrat beobachtet, weisen die auf Au(111)

adsorbierten Moleküle im Bereich der Anthracen-Einheit ein helles Merkmal auf. Ebenso spiegelt sich die Form des m-Terphenyls in der Topografie wieder.

Analog zur Cu(111)-Oberfläche konnten auch auf der Au(111)-Oberfläche aufgrund der im Vergleich noch geringeren Molekül-Substrat-Wechselwirkungen keine submolekularen Merkmale aufgelöst werden, da die hohe Mobilität der Moleküle und die geringen Spitze-Molekül-Distanzen eine Manipulation der untersuchten Moleküle verursachten. Um dennoch Informationen über die Adsorptionsgeometrie der pristinen Moleküle zu erhalten, wurden  $df(z)$ -Spektroskopien auf dem Molekül und dem Substrat durchgeführt. Dabei wird während der Annäherung von Spitze und Molekül das Frequenzverschiebungssignal aufgezeichnet. So können den Spektroskopiepositionen absolute Werte der augenscheinlichen Adsorptionshöhe in Bezug auf das Substrat zugeordnet werden. Die Methode und deren Genauigkeit ist in einer kooperativ veröffentlichten Studie mit Benedikt Klein und Kollegen beschrieben. [Kle+22a]

Die so erhaltenen Adsorptionshöhen im Vergleich zum Substrat sind in Abb. 5.7c überlagert. Die Höhen sind in Pikometern angegeben. Zur besseren räumlichen Vorstellung wurde aus diesen so erhaltenen Informationen ein Molekülmodell entwickelt, dessen zwei Seitenansichten in 5.7d,e dargestellt sind. Da die z-Information für das Modell nur aus einzelnen Punktspektroskopien stammt, muss die gezeigte Struktur nicht zwingend exakt mit der tatsächlichen Struktur übereinstimmen. Dennoch können daraus Aussagen über die prinzipielle Adsorption abgeleitet werden.

Aus den Spektroskopiekurven auf den beiden äußeren Benzenringen der Anthracen-Einheit ergibt sich, dass diese um ca.  $17^\circ$  um die Molekülhauptachse geneigt ist. Dies ist konsistent mit dem Erscheinungsbild im Topografiekanal.

Die Ergebnisse der Spektroskopiekurven auf der m-Terphenyl-Untereinheit offenbaren ebenfalls signifikant unterschiedliche Adsorptionshöhen des Benzens und der Phenylgruppen. Alle drei Ringe befinden sich in näher am Au(111)-Substrat adsorbiert als die Anthracen-Untereinheit. Aufgrund der bekannten Präferenz der Benzenringe für eine möglichst parallele Adsorption zum Substrat wurden im Molekülmodell die Benzenringe des m-Terphenyls ebenfalls als parallel zum Substrat adsorbiert angenommen.

### **Clusterbildung der BTPA-Moleküle auf Au(111) nach Erwärmen auf $T = 50$ K**

Bereits nach dem Erwärmen der Probe auf eine Temperatur von 50 K werden ausschließlich dreidimensional adsorbierte Cluster beobachtet (45 einzelne Cluster, 5 2-Cluster, 1 3-Cluster aus 3 Übersichtsscans á 30 nm x 30 nm). Abbildung 5.8 zeigt sowohl eine Übersichtsaufnahme als auch eine Detailansicht sowie die Bestimmung der absoluten Höhe eines einzelnen Clusters. In der STM-Topografie (b) erscheint das Cluster als Molekülwolke mit hellem Feature im Zentrum. Aufgrund der Dreidimensionalität und unbekanntem Adsorptionsgeometrie können die so sichtbaren

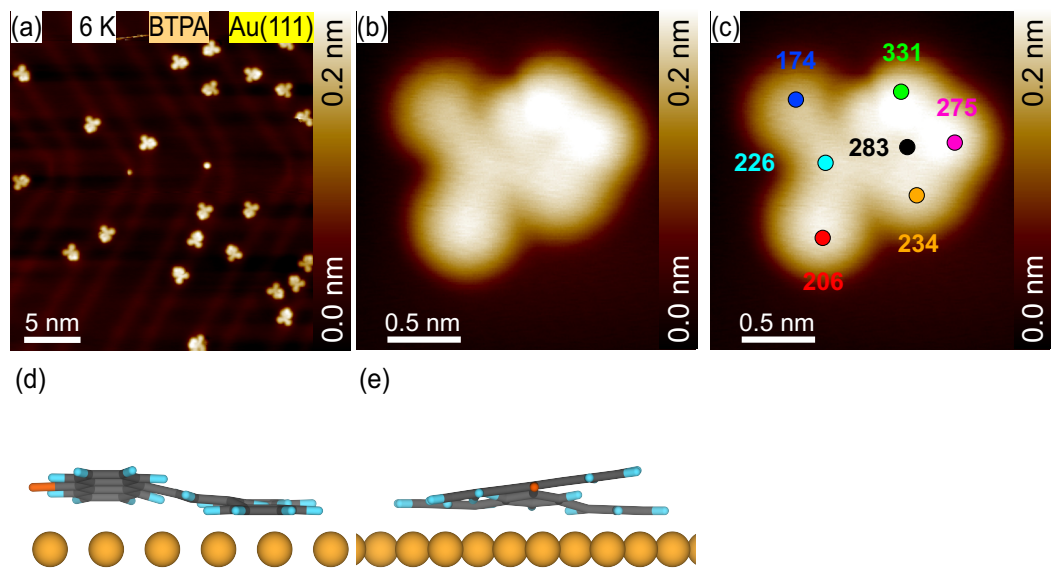


ABBILDUNG 5.7: STM-Konstantstromaufnahmen und Strukturzeichnungen von pristinen BTPA-Molekülen auf einer Au(111)-Oberfläche.

- (a) Übersichtsaufnahme
- (b) Detailaufnahme eines BTPA-Monomers
- (c) Überlagerte augenscheinliche Adsorptionshöhen im Vergleich zum Substrat. Distanzangaben in Pikometern.
- (d,e) Seiten- und Frontansichten der aus (c) rekonstruierten Adsorptionsgeometrie von pristinen BTPA-Molekülen.

Abbildungsparameter: (a)  $U = 500 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$  (b)  $U = 12 \text{ mV}$ ,  $I = 5 \text{ pA}$

Merkmale nicht der Molekülstruktur zugeordnet werden. Auch die zur Untersuchung planarer Moleküle eingesetzte Rasterkraftmikroskopie mit funktionalisierten Spitzen stößt bei dreidimensional adsorbierten Molekülstrukturen an Grenzen. Wie in 5.8c in einem AFM-Bild bei konstanter Abbildungshöhe gezeigt, kann mit dieser Methode nur die obere Lage des Molekülclusters abgetastet werden. Kleinere Abbildungsabstände würden hier zum Verlust der CO-Funktionalisierung führen. Man erkennt im Bild keine Ringstrukturen, die sich dem Molekül zuordnen ließen. Stattdessen beobachtet man zwei helle Merkmale, von denen das linke einem von der Probenebene weggedrehtem Benzenring entsprechen könnte. Genauere Aussagen können aus den Aufnahmen nicht abgeleitet werden. Studien mit Periacenen auf noch reaktiveren Cu(111)-Substraten zeigen ähnliche Bildmerkmale für nicht-flache Molekülbestandteile. [Zho+19]

Um dennoch Informationen über die Geometrie des Clusters zu erhalten, wurden analog zu den pristinen Molekülen,  $df(z)$ -Spektroskopien auf dem Cluster und dem Substrat durchgeführt. Die Positionen der Spektroskopiekurven sind in 5.8d mit Kreisen markiert, die Spektroskopien selbst sind in 5.8e dargestellt. Aus den Spektroskopiekurven ergibt sich ein mittlerer Adsorptionsabstand der oberen Atome des Clusters zur Au(111)-Oberfläche von ca. 685 pm. Das Cluster adsorbiert somit insgesamt deutlich höher als ein einzelnes pristines BTPA-Molekül, dessen mittlerer Adsorptionsabstand ca. 253 pm beträgt.

Dennoch bleibt mit klassischen Rastersondentechniken unklar, wie genau das Cluster aufgebaut ist und ob es aus einem einzelnen Molekül oder aus mehreren Molekülen besteht.

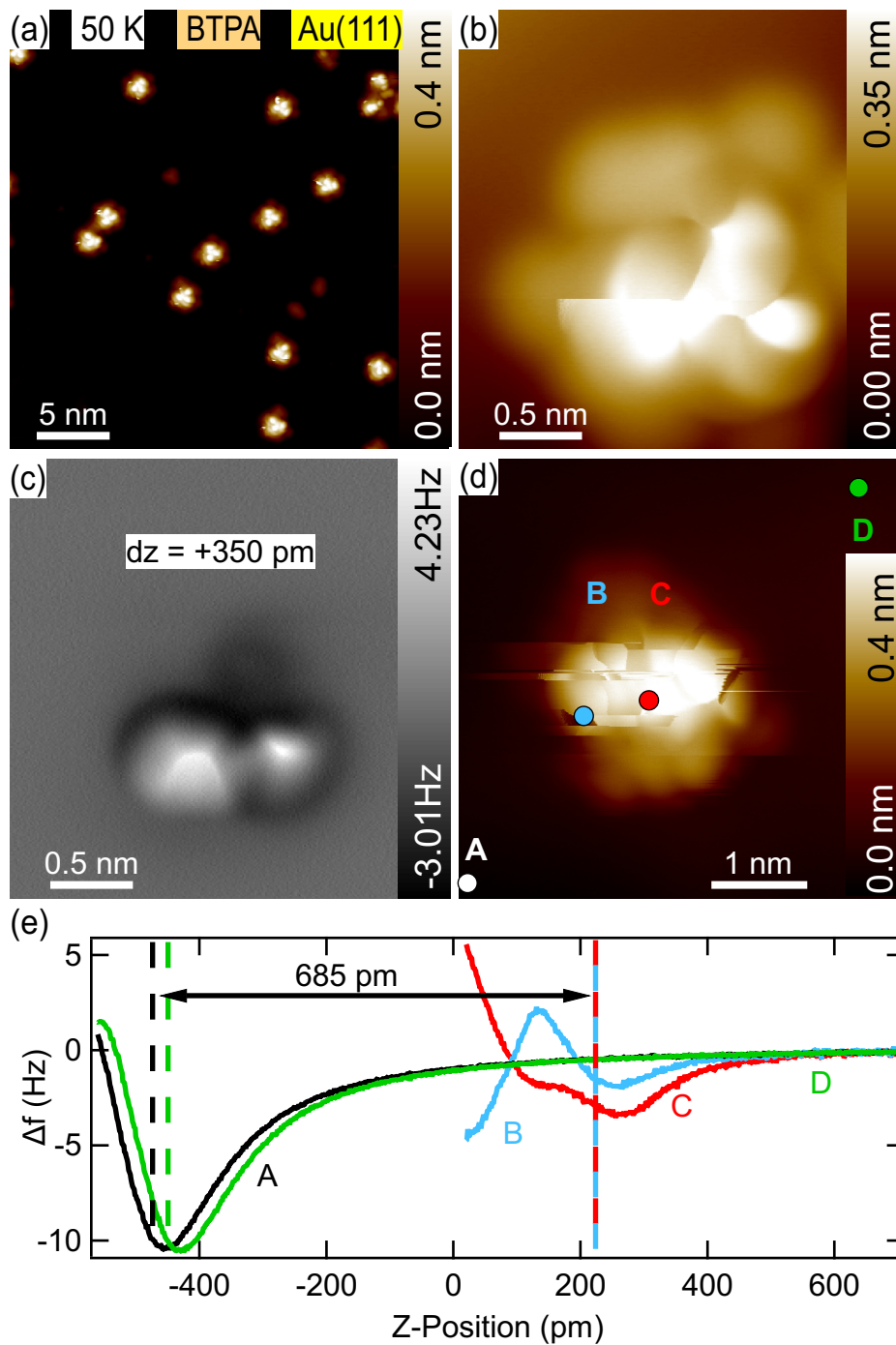


ABBILDUNG 5.8: Übersicht über geclusterte BTPA-Moleküle nach dem Erwärmen der Probe auf  $T = 25$  K.

- (a) Übersichtsaufnahme mehrerer geclusterter BTPA-Moleküle. Dunklere Merkmale: Triphenylen  
 (b) STM-Konstantstromaufnahme eines einzelnen Clusters  
 (c) AFM-Aufnahme bei konstanter Abbildungshöhe eines einzelnen Clusters  
 (d) Weiteres Cluster mit Markierung der Punkte, an denen die augenscheinliche Adsorptionshöhe bestimmt wurde.  
 (e) Spektroskopiekurven ( $\Delta f(z)$ ) zur Bestimmung der Adsorptionshöhe des Clusters aus (d)

Abbildungsparameter: (a)  $U = 500$  mV,  $I = 10$  pA (b)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA (c)  $dz = +350$  pm im Vergleich zum Referenzabstand bei  $U = 100$  mV und  $I = 10$  pA

### Zerlegung des Clusters mithilfe der Sondenspitze

Um trotz der Limitierungen der Rastersondenmikroskopie mehr über den Aufbau der Cluster zu erfahren, wird die Sonde als Werkzeug zur Clusterzerlegung in kleinere Bausteine eingesetzt. Für den Fall, dass das Cluster aus mehreren schwach gebundenen Untereinheiten besteht, können diese Einheiten anschließend separat abgebildet und so auf den Aufbau des Clusters geschlossen werden. Die Sondenspitze kann dabei sowohl für Spannungspulse als auch zur Manipulation von Clusterbestandteilen eingesetzt werden.

Abbildung 5.9 zeigt den Zerlegungsprozess anhand eines einzelnen Clusters. Zu Beginn (a) wurde das Cluster im STM-Modus abgetastet. Dabei kam es während des Abbildens zu Manipulationen durch die Spitze, die sich in horizontalen Versetzungen (gestrichelte Linien) äußern.

Für die Anwendung des Spannungspulses wird das Objekt zunächst im geregelten STM-Modus bei  $U_{Gap} = 20$  mV und  $I = 4$  pA abgerastert. Anschließend wird die Messung kurz unterbrochen, um die Spitze im geregelten Modus zum Zentrum des Objekts zu verfahren und einen Spannungspuls von  $U = 3$  V mit einer Dauer von 500 ms zwischen Spitze und Molekül auszulösen. Die Messung wird anschließend fortgesetzt und ermöglicht es somit, die Auswirkungen des Spannungspulses auf die Struktur des Clusters direkt zu beobachten. Durch anschließende Manipulation beim Abbilden mit einem Stromsollwert von  $I = 200$  pA wird das Cluster in zwei Teile aufgespalten. Das Ergebnis dieses Prozesses ist in 5.9b in der STM-Topografie dargestellt. Das Aussehen des Clusters hat sich gewandelt. Statt einer wolkenartigen Struktur sind Bestandteile von BTPA-Molekülen zu erkennen. Besonders im unteren Bildausschnitt kann die hakenförmige Gestalt des m-Terphenyls wiedererkannt werden. Neben den beiden Molekülbestandteilen beobachtet man zusätzlich zwei runde Merkmale neben den Clusterbestandteilen, bei denen es sich wahrscheinlich um die abgespaltenen Brom-Atome handelt.

Die Energiebarriere zur Dissoziation der C-Br-Bindung auf Au(111) beträgt 1.02 eV [Bj6]. Dies deutet darauf hin, dass der Spannungspuls ausreichend war, um die beiden funktionalen Gruppen abzuspalten. Zwischen den Molekülen liegt noch ein Bereich mit großer scheinbarer Höhe vor (hier außerhalb der Farbskala und daher weiß dargestellt), da dort die Moleküle vermutlich noch überlappen. Um die Moleküle weiter zu separieren, wird der in (b) dargestellte Bildausschnitt erneut mit hohem Stromsollwert von  $I = 200$  pA und einer Gap-Spannung von  $U = 20$  mV abgerastert. Durch den hohen Sollwert ist die Distanz zwischen Spitze und Probe geringer, sodass die vermutlich nur schwach gebundenen Clusterbestandteile mit höherer Wahrscheinlichkeit manipuliert werden.

Nach diesem Abrastern wird der Bereich mit submolekularer Auflösung im geregelten STM-Modus abgebildet (c,d). Es liegen zwei größtenteils parallel zur Oberfläche

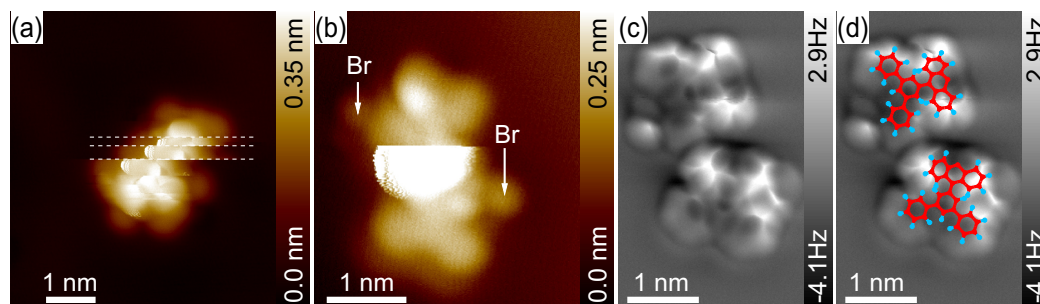


ABBILDUNG 5.9: Zerlegung des Clusters mithilfe der Sondenspitze.

- (a) Ausgangsform der geclusterten Moleküle. Das Cluster wurde während des Abbildens manipuliert (gestr. Linien)  
 (b) Cluster nach dem Anwenden von einem Spannungspuls und Manipulation  
 (c) Zerlegtes und separiertes Cluster  
 (d) Überlagerung von Molekülstrukturen der BTPA-Radikale

Abbildungsparameter: (a)  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 4 \text{ pA}$  (b)  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ pA}$

adsorbierte Moleküle vor. Bei diesen Strukturen handelt es sich um oberflächenstabilisierte Radikale, deren Merkmale den Radikalen auf der Cu(111)-Oberfläche ähneln (vgl. Abb. 5.4). Eine Überlagerung mit Molekülstrukturen von BTPA-Radikalen (d) zeigt eine genaue Übereinstimmung mit den abgebildeten Strukturen. Abseits der spitzeninduzierten Dehalogenierung haben keine weiteren intramolekularen Reaktionen stattgefunden. Bei den Molekülen im Cluster handelte es sich demnach um pristine BTPA-Moleküle.

Warum die Moleküle trotz der sechs Benzenringe und der damit verbundenen Van-der-Waals-Interaktion mit dem Substrat derartige Cluster bilden, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

Die hier gezeigten Cluster bleiben auch nach dem Erwärmen der Probe auf 75 K und 300 K bestehen. Eine andere Zusammensetzung der beobachteten Strukturen wurde nicht festgestellt.

Um zu untersuchen, inwiefern sich die Cluster bei der *thermischen* Dehalogenierung der Moleküle verändern, wird die Probe für 10 min auf eine Temperatur von ca. 520 K (250 °C) erwärmt. Bei dieser Temperatur wird erwartet, dass die C-Br-Bindung bereits dissoziiert ist und sich einzelne oberflächenstabilisierte Radikale ähnlich zu denen auf Cu(111) bilden. Nach dem Abkühlen der Probe wird diese bei  $T = 5.2 \text{ K}$  abgebildet. Die aus diesem Heizschritt resultierenden Strukturen sind in Abb. 5.10 dargestellt.

Trotz wahrscheinlicher Dehalogenierung bilden sich keine einzelnen oberflächenstabilisierten Radikale auf der Au(111)-Oberfläche, die man aufgrund der präferierten Bindung der Radikalstelle zu einem Oberflächen- oder Adatom erwarten würde. Stattdessen beobachtet man, vermutlich diffusionsgetrieben, die Formierung noch größerer Cluster.

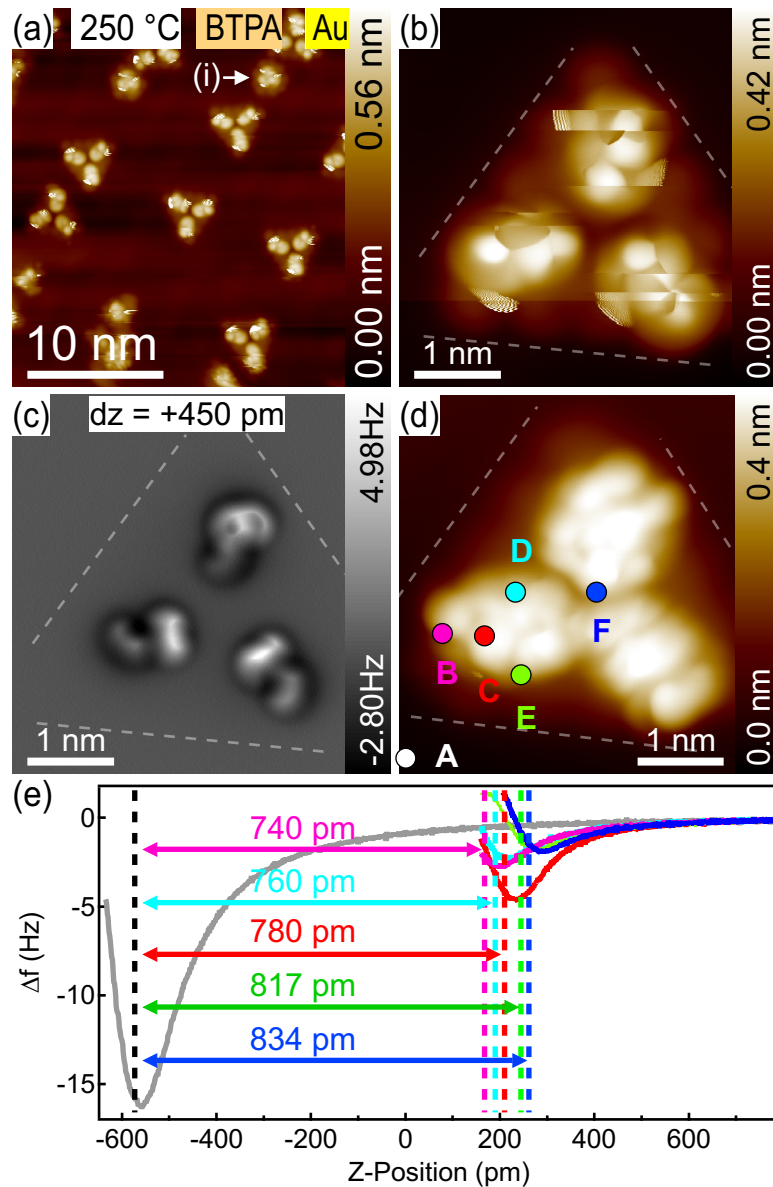


ABBILDUNG 5.10: Bildung von 3-Clustern ab 250 °C.

(a) Übersichtsbild über geclusterte Moleküle

(b) Detailansicht eines 3-Clusters im STM-Modus

(c) Detailansicht eines 3-Clusters im AFM-Modus bei konstanter Höhe

(d) Weiteres 3-Cluster und markierte Punkte, an denen  $df(z)$ -Spektroskopien durchgeführt wurden

(e) Spektroskopiekurven an den in (d) markierten Positionen

Abbildungsparameter: (a)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA (b)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA (c)  $dz = +450$  pm im Vgl. zu einem Referenzabstand bei  $U = 100$  mV und  $I = 10$  pA (d)  $U = 500$  mV,  $I = 6$  pA

Das Übersichtsbild in 5.10a zeigt, dass sich keine oberflächenstabilisierten Radikale, sondern erneut Cluster ausbilden. Neben einzelnen Clustern (i) beobachtet man größere Cluster mit drei hellen Merkmalen (ab hier: 3-Cluster), kleinere 2-Cluster und längere Ketten und Netzwerke aus Clustern (vgl. Anhang C.3). In keinem der sechs Übersichtsbilder zu je 25 nm x 25 nm beobachtet man einzelne oberflächenstabilisierte Radikale.

Eine Detailansicht eines im STM-Modus abgebildeten 3-Clusters ist in 5.10b gezeigt. Die Grundform dieses Clusters ist ein Dreieck (weiß gestrichelte Linien). Des Weiteren werden drei helle Merkmale abgebildet, die teils horizontale Versetzungen aufweisen, was auf eine Manipulation während des Abbildens hindeutet. Aus der STM-Aufnahme ist ebenso wie für die vorher besprochenen kleineren 1-Cluster nicht ersichtlich, wie viele Moleküle an der Bildung des Clusters beteiligt sind und welche Orientierung jeweils vorliegt. Zur weiteren Identifizierung wurde das Cluster im AFM-Modus bei konstanter Höhe abgerastert (5.10c). Diese Methode offenbart nur die obere Lage des Clusters. Es sind drei Merkmale zu erkennen, die sich jedoch nicht einem speziellen Molekül oder Molekülbestandteil zuordnen lassen können. Zudem wird ein Großteil des Clusters aufgrund tiefer liegender Bestandteile nicht abgebildet (vgl. gestrichelte Linien).

Ein weiteres 3-Cluster, das mit einer anderen Spitze abgerastert wurde, ist in 5.10d gezeigt. Zur Bestimmung der Adsorptionsgeometrie wurden dort analog zu 5.8  $df(z)$ -Spektroskopien auf dem Substrat und dem Cluster durchgeführt, um Adsorptionshöhen einzelner Bestandteile zu erfassen. Das 3-Cluster ist mit Adsorptionshöhen von 740 pm bis 834 pm durchschnittlich 100 pm höher als ein 1-Cluster und 535 pm höher als ein pristines BTPA-Molekül.

Thermisch lassen sich auf Au(111) keine oberflächenstabilisierten Radikale erzeugen. Um sicherzustellen, dass sich auf der Au(111)-Oberfläche dennoch auch *aus einzelnen pristinen Molekülen* oberflächenstabilisierte Radikale formen lassen, wird die STM-Spitze als Werkzeug zur Dehalogenierung eingesetzt.

### Dehalogenierung pristiner Moleküle mithilfe der Rastersondenspitze

Es ist bereits bekannt, dass sich einzelne 1-Cluster durch Spannungspulse und Spitzenmanipulationstechniken in oberflächenstabilisierte Radikale zerlegen lassen (vgl. Abb. 5.9). Nun soll festgestellt werden, ob auch einzelne pristine Moleküle nach der Dehalogenierung in den oberflächenstabilisierten Zustand übergehen oder eine Adsorptionskonformation annehmen, die den vorher beobachteten 1-Clustern oder 3-Clustern ähnelt oder deren Formierung begünstigt. Um die Diffusion auszuschließen, die zwangsläufig mit der Energiezufuhr durch Erwärmen auf 250 °C einhergeht, wird zu diesem Zweck die STM-Spitze als Werkzeug zur Dehalogenierung eingesetzt. Dazu wird diese zunächst oberhalb eines pristinen BTPA-Moleküls

platziert. Die Rückkopplungsschleife des STM-Modus wird anschließend deaktiviert, sodass die Spitze in konstantem Abstand oberhalb des Moleküls verbleibt. Bei gleichzeitiger kontinuierlicher Beobachtung des fließenden Stroms zwischen Spitze und Molekül wird die Spannung  $U_{Gap}$  zwischen Spitze und Probe ausgehend von 100 mV in Schritten von 100 mV erhöht. Eine plötzliche Änderung des Stroms ist ein Indikator für die Dehalogenierung, da sich die Geometrie des unter der Spitze befindlichen Moleküls ändert.

Ein solcher Vorgang ist in Abb. 5.11 dargestellt. Das einzelne pristine Molekül wird vorab im STM-Modus abgebildet und aufgrund der hohen Mobilität auf dem Substrat manipuliert (gestr. Linien). Die Spitze wird oberhalb des Moleküls platziert (Dreieck). Nach der beobachteten Stromänderung wird das Molekül erneut abgebildet (b). Man erkennt im STM-Modus eine veränderte Geometrie sowie ein rundes Merkmal neben dem Molekül, das dem abgespaltenem Brom zugeordnet werden kann.

Um die Geometrie eindeutig dem oberflächenstabilisierten Radikal zuzuordnen, wird dieses im STM-Modus bei zwei verschiedenen Stromsollwerten abgebildet, um einerseits die hochstehenden Ringe der Anthracen-Untereinheit (c) und andererseits die Phenylgruppen und den zentralen Benzenring der m-Terphenyl-Untereinheit (d) erkennen zu können. Wie schon für die beiden aus dem 1-Cluster entstandenen als auch für die auf Cu(111) analysierten Radikale ergeben sich Übereinstimmungen. Auch auf Au(111) biegt sich die Radikalstelle zur Ausbildung einer Bindung mit einem Oberflächenatom in Richtung des Substrats. Die äußeren Ringe der Anthraceneinheit scheinen sich vom Substrat weg zu biegen. Eine Überlagerung von nicht-optimierten Molekülstrukturen von BTPA-Radikalen (e,f) zeigt eine Übereinstimmung.

Das Experiment zeigt, dass oberflächenstabilisierte Radikale auf Au(111) existieren können. Dass diese bei der Radikalbildung durch Wärmezufuhr nicht beobachtet werden, lässt darauf schließen, dass auch für Radikale energetisch günstigere Konfigurationen in der Form der 3-Cluster zur Verfügung stehen, die vermutlich durch Diffusion entstehen. Der genaue Reaktionsweg vom 1-Cluster zum 3-Cluster bleibt dennoch verborgen.

### **Entstehung flacher Strukturen durch intramolekulare Reaktionen nach dem Erwärmen auf 690 K**

Trotz des Ausbleibens einzelner oberflächenstabilisierter Radikale ist es von Interesse, den weiteren Reaktionsweg der Moleküle auf dem Au(111)-Substrat zu verfolgen. Für diese Messreihe wurde dazu das Substrat für 20 min auf eine Temperatur von 690 K (ca. 417 °C) erwärmt und anschließend nach dem Abkühlen auf 5.2 K abgebildet.

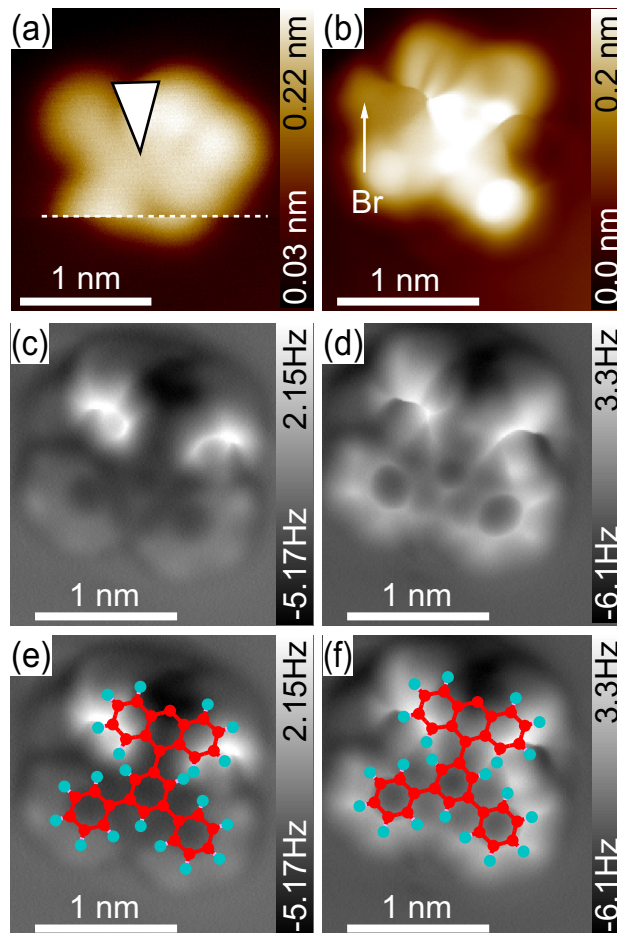


ABBILDUNG 5.11: Spitzeninduzierte Radikalbildung.

- (a) Pristines BTPA-Molekül mit Markierung der Position der STM-Spitze für die Dissoziation. Das Molekül wurde während des Abbildens manipuliert (gestr. Linien)  
 (b) Nach der Dissoziation der C-Br-Bindung. Brom befindet sich links neben dem Radikal.  
 (c) Submolekulare Abbildung des Radikals im STM-Modus bei niedrigem Stromsollwert.  
 (d) Submolekulare Abbildung des Radikals im STM-Modus bei hohem Stromsollwert.  
 (e,f) Überlagerung von Molekülstrukturen des BTPA-Radikals

Abbildungsparameter: (a) (b) (c)  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 80 \text{ pA}$  (d)  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 136 \text{ pA}$

Abbildung 5.12 zeigt sowohl Übersichtsbilder als auch submolekular aufgelöste Detailansichten von intramolekular reagierten Monomeren, Dimeren und Trimeren.

Sowohl in den dargestellten STM-Übersichten als auch in den übrigen acht Aufnahmen á 30 nm x 30 nm beobachtet man keine dreidimensionalen Cluster mehr, sondern überwiegend flache Strukturen mit einer scheinbaren Adsorptionshöhe von 300 pm. Keine dieser in der Topografie beobachteten Strukturen lässt aufgrund der Form darauf schließen, dass es sich dabei um eine durch Ullmann-Kupplung entstandene Struktur handelt.

Zu den Formationen, die im STM-Bild charakteristisch sind und mehrfach auftreten, zählen einzelne Moleküle (c), Dimere (d) und Trimere (e). Eine Detailansicht eines Monomers im AFM-Modus bei konstanter Höhe ist in Abb. 5.12c gezeigt. Aufgrund der gleichmäßigen Helligkeit der submolekularen Merkmale im Falschfarbenbild kann darauf geschlossen werden, dass das Molekül flach und parallel zur Goldoberfläche adsorbiert ist. Im Vergleich zum pristinen Molekül hat sich die chemische Struktur des Moleküls durch intramolekulare Reaktionen verändert. Man erkennt im oberen Bereich des Bildes die drei Benzenringe der Anthracen-Untereinheit. Die m-Terphenyleinheit ist nun nicht mehr symmetrisch um die Molekülhauptachse angeordnet, sondern gegen den Uhrzeigersinn gedreht und rechts der Molekülhauptachse des pristinen Moleküls. Der Grund für diese Verschiebungen sind intramolekulare Ringschließungsreaktionen unter Abspaltung von Wasserstoff. Zwischen der Anthracen- und der Terphenyl-Untereinheit bildet sich dadurch ein fünfzähliger Ring und ein Benzenring aus. Der vermutete Reaktionsweg von pristinem BTPA zur abgebildeten Struktur ist in Abb. 5.13 dargestellt.

Bei der dargestellten Struktur handelt es sich vermutlich nicht um ein oberflächenstabilisiertes Radikal. Die Anthracen-Untereinheit wird zum einen als ganzes parallel zur Oberfläche abgebildet und zum anderen erscheint die Radikalstelle eben und mit einer weißen Linie, was auf eine Absättigung der Radikalstelle mit Wasserstoff hindeutet. Dieser Wasserstoff kann entweder aus der Restgasatmosphäre der Vakuumanlage oder aus den Dehydrogenierungsreaktionen stammen.

Zur Verifizierung der Struktur ist in 5.12f eine nicht-optimierte Molekülstruktur des intramolekular reagierten BTPA-Moleküls überlagert. Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung.

Neben diesem Monomer wurde der in 5.12a markierte Dimer im AFM-Modus mit submolekularer Auflösung abgebildet. Dieses Bild ist in 5.12d dargestellt. Dieser Dimer ist nicht vollständig parallel zur Oberfläche adsorbiert. Bereits in der STM-Topografie (a) ist im Zentrum der Struktur ein kreisförmiger Bereich mit einer scheinbaren Höhe oberhalb von 300 pm (außerhalb der Farbskala) erkennbar. Die Art des Merkmals ist vergleichbar mit verwandten Studien zur Synthese von Cycloarenen, bei denen diese Art Merkmale geeigneten Benzenringen zugeordnet wurden, die um die Bindungsachse der  $\sigma$ -Bindung zu benachbarten Einheiten verdreht sind.

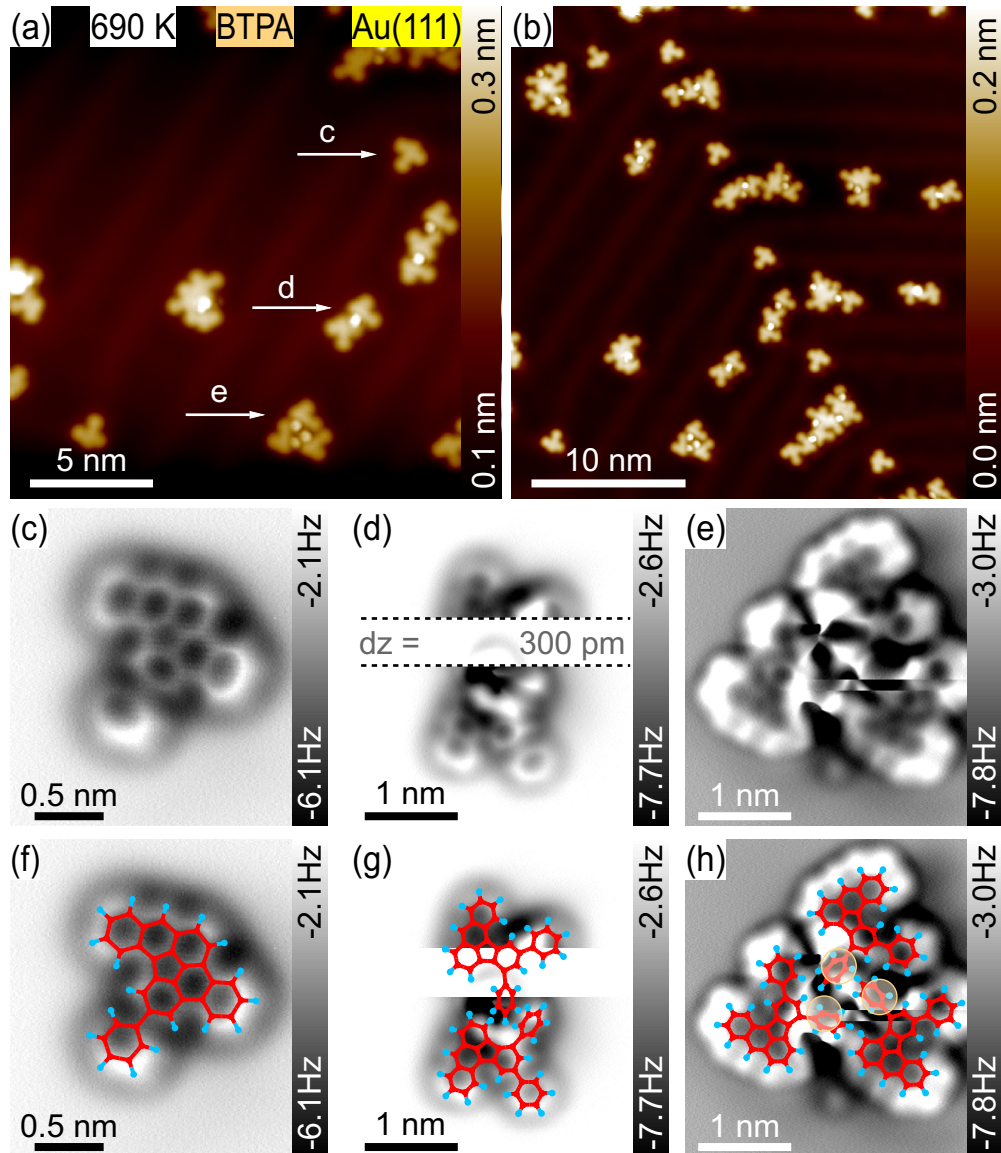


ABBILDUNG 5.12: Finale Produkte auf Au(111) nach dem Erwärmen auf  $T = 690$  K.

(a,b) STM-Übersichtsbilder

(c) Submolekulare Detailansicht eines einzelnen Produkts aus (a) im AFM-Modus

(d) Submolekulare Detailansicht eines Dimers im AFM-Modus

(e) Submolekulare Detailansicht eines Trimers im STM-Modus

(f-h) Überlagerung von Molekülstrukturen

Abbildungsparameter: (a,b)  $U = 50$  mV,  $I = 10$  pA (c)  $dz = 80$  pm im Vgl. zum Referenzabstand bei  $U = 9$  mV,  $I = 10$  pA (d)  $dz = 75$  pm im Vgl. zum Referenzabstand bei  $U = 9$  mV,  $I = 10$  pA. Im Zentrum erhöht auf  $dz = 300$  pm. (e)  $U = 9$  mV,  $I = 45$  pA

[Fan+19] Um die CO-Funktionalisierung der Sondenspitze während des Abrasterns nicht zu zerstören und dennoch große Teile des Dimers mit submolekularer Auflösung abzubilden, wurde der Bildausschnitt und Scanwinkel so gewählt, dass sich die nicht-planaren Bestandteile des Dimers im Zentrum befinden. Während des Abbildens wurde in diesem Bereich die Spitzen-Probe-Distanz um 225 pm auf 300 pm erhöht und nach dem Passieren dieses Bereichs wiederum auf die ursprüngliche Distanz von 75 pm zurückgesetzt. Dadurch können Teilbereiche beider Moleküle mit submolekularer Auflösung erfasst werden, was die anschließende Überlagerung von Molekülstrukturen ermöglicht.

Diese Überlagerungen sind in 5.12g dargestellt. Im unteren Bereich des Bildes konnten die drei Benzenringe der Anthraceneinheit sowie zwei Ringe der Terphenyleinheit abgebildet werden. Für die Anpassung der Molekülstruktur wurde eine nicht-optimierte Struktur gewählt, bei welcher sich bereits ein fünfzähliger Kohlenstoffring, nicht jedoch der zusätzliche Benzenring ausgebildet hat. Diese Struktur zeigte die größte Übereinstimmung mit dem sichtbaren Ringsystem. Im oberen Bereich des Bildes können lediglich zwei Ringe der Anthracen-Einheit und Teile eines Rings der Terphenyleinheit abgebildet werden. Dies erschwert eine eindeutige Zuordnung der Molekülstruktur. Es wird - analog zum unteren Molekül - von einer Struktur ausgegangen, bei der sich bereits ein fünfzähliger Ring, aber noch kein Benzenring ausgebildet hat.

Mögliche Ursachen für die Dimerbildung können  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen bzw. Dispersionsinteraktionen zwischen parallel zueinander angeordneten achsenversetzten aromatischen Ringen darstellen.

Daneben beobachtet man Trimere, deren Detailansicht in 5.12e abgebildet ist. In der Topografie erscheint der Trimer mit drei hellen Merkmalen im Zentrum. In diesem Fall wurde der Trimer im abstandsgeregelten Rastertunnelmodus abgebildet. Die Anwendung des abstandsgeregelten Modus' gestaltete sich hier in der technischen Umsetzung einfacher als die Abstandsänderung im Zentrum der Struktur im AFM-Modus. Die Abbildung mit submolekularer Auflösung und die Überlagerung von Molekülstrukturen bestätigt, dass es sich bei dieser Struktur tatsächlich um einen Trimer aus BTPA-Molekülen handelt. Für jeden Bestandteil kann die vollständige Anthracen-Einheit sowie zwei Benzenringe der Terphenyleinheit eindeutig abgebildet werden. Aufgrund der Merkmale in der STM-Topografie wird davon ausgegangen, dass die im Zentrum befindlichen Phenylgruppen nicht-planar adsorbieren (vgl. [Fan+19] und [Zho+19]). Die Nichtplanarität ist in den überlagerten Molekülstrukturen berücksichtigt.

Zusätzlich zu den Molekülstrukturen sind in 5.12h die Positionen der hellen Merkmale aus dem gleichzeitig aufgezeichneten Topografiekanal mit beigeen Kreisen markiert. Die Positionen der Kreise stimmen mit den freiäugig angepassten Molekülstrukturen überein. Dies stützt die Annahme, dass es sich bei diesen Merkmalen

um nichtplanare Benzenringe handelt.

Wie auch bei den Dimeren kann die Formierung durch  $\pi - \pi$ -Wechselwirkungen zwischen Benzenringen in T-Anordnung oder andere nicht-kovalente Wechselwirkungen hervorgerufen sein.

Insgesamt zeigt sich anhand der submolekular aufgelösten finalen Strukturen, dass in den beobachteten Fällen immer intramolekulare Wechselwirkungen stattgefunden haben. Dadurch bildet sich ein größeres und strukturell weniger flexibles Molekülgerüst aus. Die geringere Flexibilität und das größere Ringsystem könnten Grund dafür sein, dass nach dem Erwärmen auf 690 K kaum noch dreidimensionale Cluster beobachtet werden. Zum einen bewirkt ein größeres, planares Ringsystem größere Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Oberfläche, zum anderen schränkt die geringere Flexibilität der Untereinheiten die Formierung gestapelter Molekülarrangements ein.

Ebenso verhindert die durch intramolekulare Ringschließungen verursachte Planarisierung der Moleküle die Bildung von organometallischen Intermediaten oder gar C-C-gebundene BTPA-Dimere durch eine Ullmannreaktion. Im planaren Zustand ist die sterische Hinderung durch die Peri-Wasserstoffatome zu groß. Ähnliches beobachtet man für Dibromoanthracen (DBA), bei dem aufgrund des Fehlens der zweiten Anthraceneinheit keine Verbiegung oder Verdrehung der Anthraceneinheit stattfindet, was die Ullmann-Reaktion unterbindet. [Koc13]

Ebenso ändert sich der Reaktionsweg bei Substitution der funktionalen Gruppe im für die GNR-Synthese standardmäßig eingesetzten Bianthracen-Molekül mit Chlor. Der Reaktionsweg von Dichlorobianthracen (DCBA) unterscheidet sich von jenem von DBBA dahingehend, dass aufgrund der stärkeren C-Cl-Bindung die Cyclodehydrogenierung vor der C-Cl-Aktivierung stattfindet. Wenn somit die Reihenfolge der Reaktion umgekehrt ist, kann die Radikalpolymerisation nur zwischen planaren Spezies erfolgen, die flach auf der Oberfläche liegen. In diesem Fall wird das radikalische Kohlenstoffatom von zwei Periwasserstoffen flankiert, die es dem Radikal aus sterischen Gründen erschweren, sich einem anderen Molekül - insbesondere einem anderen Radikal - zu nähern. [Jac+16] Selbiges Prinzip gilt nach der Planarisierung auch für das hier eingesetzte BTPA-Molekül.

Abbildung 5.13 zeigt den vermuteten Reaktionsweg des BTPA-Moleküls vom pristinen Zustand zum finalen Zustand, der nach dem Erwärmen auf 250 °C beobachtet wurde. Der erste und letzte Zustand wurde anhand einzelner Moleküle direkt beobachtet, der Intermediatzustand (b) nur indirekt durch Überlagerung in Dimer- und Trimerstrukturen (vgl. 5.12). Im pristinen Zustand (a) ist die planare Adsorptionsgeometrie aufgrund der Wasserstoffatome sterisch gehindert (rot markiert). Dem entgegen wirkt die Van-der-Waals-Wechselwirkung des Ringsystems mit der Oberfläche. Diese beiden Einflüsse rufen eine mechanische Spannung innerhalb des Moleküls hervor, was die Energiebarriere zur Dissoziation der rot markierten

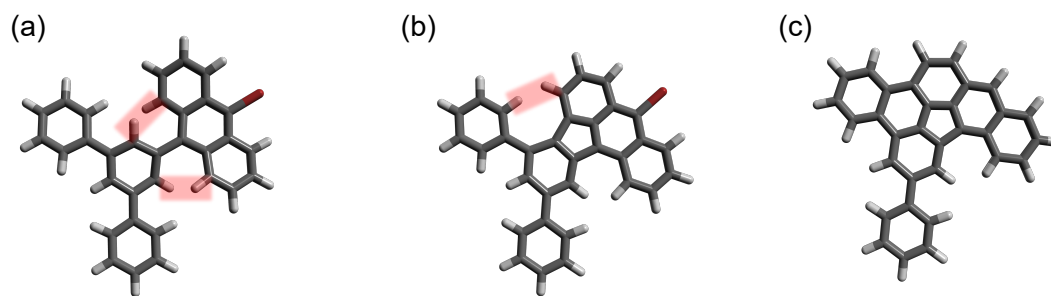


ABBILDUNG 5.13: Vermuteter Reaktionsweg des BTPA-Moleküls bei der Cyclodehydrogenierung.

(a) Pristines BTPA-Molekül

(b) Zwischenzustand nach der ersten Ringschließung unter Ausbildung eines fünfzähligen Rings.

(c) Endzustand nach weiterer Ringschließung unter Ausbildung eines sechszähligen Rings.

Rote Flächen: Elektrostatische Abstoßungseffekte durch gebundene Wasserstoffatome

C-H-Bindungen im Vergleich zu den übrigen C-H-Bindungen reduziert. Bei hinreichender Energiezufuhr werden diese Bindungen zuerst dissoziiert. Selbiges Prinzip findet auch bei der Planarisierung von polymerisierten DBBA-Molekülen hin zu flachen Graphen-Nanobändern Anwendung. [Cai+10] Die Dehydrogenierung kann entweder rechts oder links der Molekülhauptachse stattfinden. Durch diese Reaktion bildet sich innerhalb des Moleküls ein fünfzähliger Ring aus und die Geometrie des Moleküls ändert sich. Dadurch kann sich in einem zweiten Schritt in einer weiteren Dehydrogenierungsreaktion ein Benzenring ausbilden, der schließlich zur finalen Struktur (c) führt.

### 5.3 Substitution der Funktionalisierung: Reaktionsweg von ITPA auf Münzmetallsubstraten

Für das Dissoziieren der C-Br-Bindung ist auf dem Au(111)-Substrat eine hohe Temperatur von 200 °C - 250 °C nötig. Die vorigen Experimente haben gezeigt, dass sich bei dieser Temperatur keine oberflächenstabilisierten Radikale, sondern noch größere Cluster gebildet haben. Es ist daher durchaus möglich, dass sich diese Cluster nicht ausschließlich aufgrund der C-Br-Dissoziation, sondern auch aufgrund von Nebenreaktionen in Anbetracht der hohen Temperatur gebildet haben. Die dreidimensionale Struktur dieser Cluster verhinderte eine genauere Strukturanalyse.

Um die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktionen wie Dehydrogenierungen zu verringern, wurde Brom als funktionale Gruppe des BTPA-Moleküls in einer Substitutionsreaktion mit Iod ersetzt. Die Substitutionsreaktion wurde an der Justus-Liebig-Universität Gießen in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann A. Wegner durchgeführt.

Der Vorteil der Substitution liegt in der niedrigeren Energiebarriere für die Dissoziation der C-I-Bindung. Diese ist mit 710 meV auf Au(111) rund 310 meV geringer als

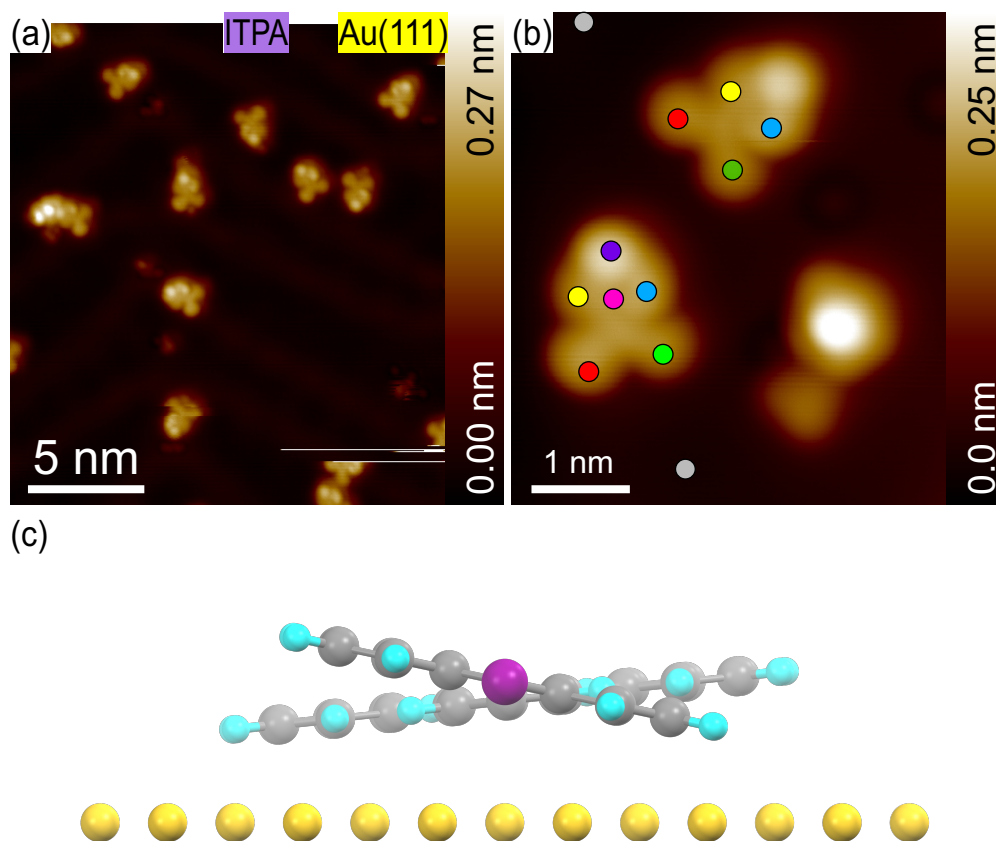


ABBILDUNG 5.14: Adsorption von pristinen ITPA-Molekülen auf Au(111).

(a) Übersichtsaufnahme

(b) Detailansicht zweier Monomere mit überlagerten Markierungen für Spektroskopiepositionen

(c) Aus Spektroskopiekurven erhaltenes Kugelstabmodell von ITPA auf Au(111)

Abbildungsparameter: (a)  $U = 50$  mV,  $I = 4$  pA, (b)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA

für die Br-Aktivierung auf dem gleichen Substrat. Für die beiden anderen Münzmetalle ergeben sich um 290 meV (Ag) und 260 meV (Cu) geringere Energiebarrieren zur Dissoziation. [Bj6] Dies führt dazu, dass die Dehalogenierung auf der Au(111)-Oberfläche schon bei Temperaturen von 200 K bis 250 K einsetzt, also 220 K bis 270 K unterhalb der C-Br-Aktivierungstemperatur. [Bj6] Falls somit Nebenreaktionen oder Diffusionsprozesse mit hoher Aktivierungsenergie zur Bildung der Cluster nach der C-Br-Aktivierung bei 250 °C geführt hätten, ergäbe sich durch die Funktionalisierung des Vorproduktes mit Iod eine höhere Temperaturmarge zwischen der Dehalogenierung und dem Clusterformierungsprozess.

Im Folgenden wird das durch Substitution entstandene 9-Iodo-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene mit ITPA abgekürzt.

Zur Sicherstellung ähnlicher Reaktionsbedingungen soll zunächst die Adsorption pristiner Moleküle auf Au(111) untersucht werden. Abbildung 5.14 zeigt die

Adsorption und qualitative Adsorptionsgeometrie pristiner ITPA-Moleküle auf einer Au(111)-Oberfläche. Zur Abscheidung auf der Oberfläche wurde die Substanz in Glastiegel gefüllt und in vier Versuchen für 2 min auf Temperaturen zwischen 165 °C und 175 °C erhitzt, um eine Bedeckung von 75 Molekülen pro 50 nm x 50 nm Probenfläche zu erhalten.

In den STM-Topografien (a,b) zeigt sich eine ähnliche Form und Adsorptionsgeometrie im Vergleich zu BTPA (vgl. Abb. 5.7). Im Vergleich wird die Iodgruppe des ITPA scheinbar höher als die Bromgruppe des BTPA abgebildet, was sich in helleren Farben im Falschfarbenbild äußert. Die unterschiedlichen scheinbaren Adsorptionsdistanzen sind hinreichend bekannt. [Tsc+20; Laf+12] Es handelt sich beim aufgedampften Molekül also um ITPA. Neben ITPA findet man vereinzelt (25 pro 50 nm x 50 nm Probenfläche) kleinere Adsorbate, die nicht näher identifiziert werden können.

Analog zu BTPA wird auch die dreidimensionale Adsorptionsgeometrie des pristinen Moleküls mit  $df(z)$ -Spektroskopien untersucht. Dafür wurden zwei nebeneinander adsorbierte Moleküle ausgewählt (5.14b) Die Positionen der Spektroskopien auf den Molekülen und dem Substrat durch farbige Kreise gekennzeichnet. Für die Spektroskopiekurven siehe C.4. Da kein vollständiger 3D-Spektroskopiedatensatz der Moleküle vorliegt, kann auch hier nur die absolute Lage der Molekül-Untereinheiten zueinander, nicht jedoch die genaue Position jedes Atoms des Moleküls extrahiert werden. Für jedes der beiden Moleküle wurden daher für das Erstellen des Molekülmodells die Neigungswinkel der Anthracen-Untereinheit (gelbe und hellblaue Kreise) und der Terphenyl-Einheit (rote und grüne Kreise) bestimmt. Zusätzlich ist bekannt, dass in beiden Fällen die Adsorptionshöhe der tiefer gelegenen Phenylgruppe (grün) 15 pm bis 40 pm unterhalb der geneigten Anthraceneinheit (gelb) liegt.

Das aus den Spektroskopiekurven resultierende Molekülmodell ist in 5.14c im Vergleich zum Au(111)-Substrat dargestellt. Beide spektroskopierte Moleküle weisen eine Neigung der Anthracen-Einheit um 11° zur Substratebene auf. Die Terphenyleinheit ist in entgegengesetzte Richtung um 6° zur Substratebene geneigt. Der Diederwinkel zwischen den beiden Untereinheiten beträgt demnach 17°. Für auf Au(111)-Oberflächen adsorbierte DBBA-Moleküle beträgt der Diederwinkel zwischen den Anthracen-Einheiten circa 80°. [Ma+19; Koc13]

Insgesamt gilt für XTPA (X = I,Br) auf Au(111) im Vergleich zu DBBA, dass aufgrund der Substitution einer Anthracen-Einheit mit einem Terphenyl die intramolekulare sterische Hinderung geringer ausfällt. Dadurch verringert sich ebenfalls der Diederwinkel und das Molekül adsorbiert flacher als DBBA. Durch den im Vergleich kleinen Diederwinkel ist für pristine Moleküle auch die intermolekulare sterische Hinderung aufgrund der Peri-Wasserstoffe der Anthraceneinheit erhöht.

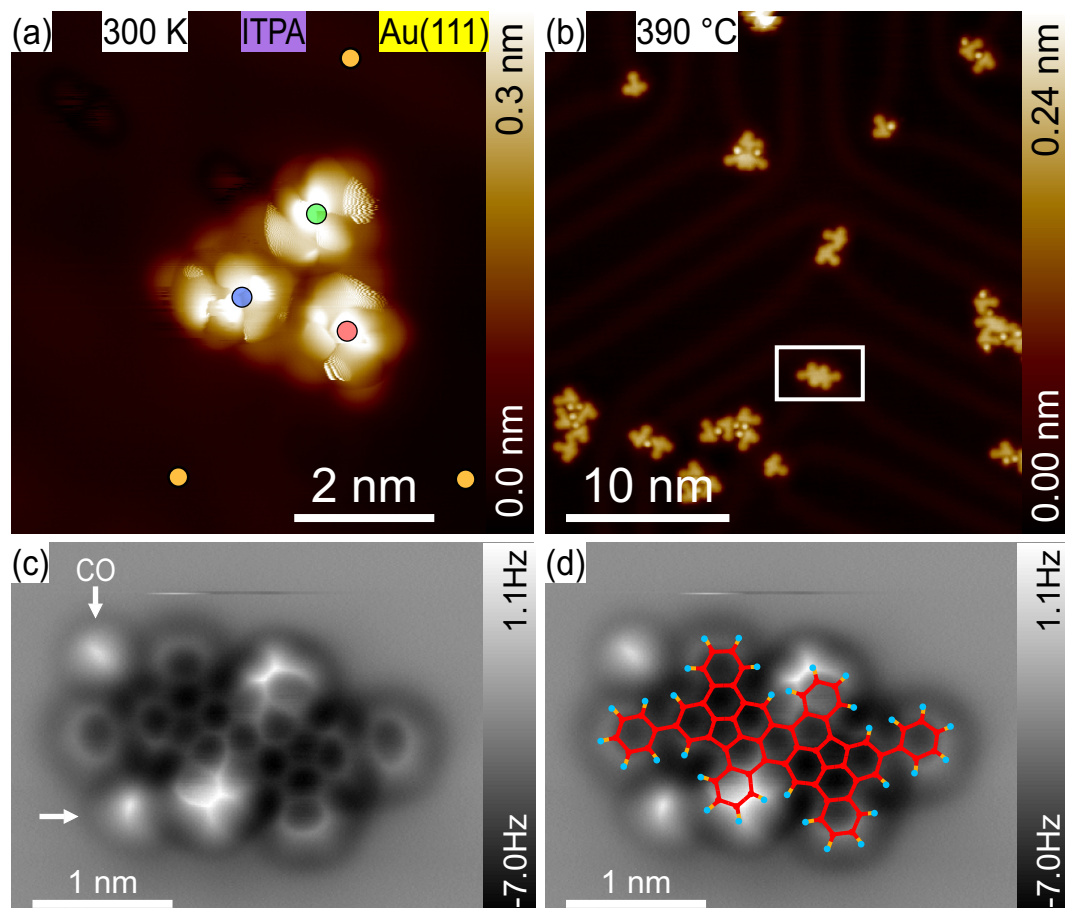


ABBILDUNG 5.15: Ausschnitte des Reaktionswegs von ITPA auf Au(111).

(a) STM-Übersicht nach der C-I-Aktivierung bei  $T = 300 \text{ K}$

(b) STM-Übersicht nach dem Erwärmen auf  $T = 390 \text{ °C}$

(c) Submolekular aufgelöster Dimer im AFM-Modus

(d) Überlagerte Molekülstruktur

Abbildungsparameter: (a)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$ , (c)  $dz = 30 \text{ pm}$  im Vgl. zum Referenzabstand bei  $U = 20 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$ .

Zur Untersuchung des Reaktionswegs von ITPA wird die Probe sukzessive auf Temperaturen bis 390 °C erwärmt. Im ersten Schritt wird die Probe für 10 min auf 50 K erwärmt. Es bilden sich Cluster, teilweise liegen noch pristine Moleküle vor (5 Moleküle aus 3 Übersichten á 30 nm x 30 nm).

Ausschnitte aus dem Reaktionsweg nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur (300 K) und 390 °C sind in Abb. 5.15 dargestellt. Nach dem Erwärmen auf 300 K beobachtet man fast ausschließlich 3-Cluster (19 Strukturen aus 8 Übersichten á 30nm x 30 nm), einzelne teils flache ITPA-Moleküle (2 Strukturen) und kreisförmige Merkmale, die vermutlich dem abgespalteten Iod zuzuordnen sind (vgl. Anhang C.5). Dessen Bindungsenergie beträgt auf dem Au(111)-Substrat 2.76 eV. [Bj6]

Eines der 3-Cluster ist in Abb. 5.15a gezeigt. Dessen Erscheinungsbild in der STM-Topografie ist zu jener von BTPA-Clustern nahezu identisch (vgl. Abb. 5.10) Die mittlere Adsorptionshöhe wurde anhand der drei hervortretenden Merkmale durch  $df(z)$ -Spektroskopien gemittelt (vgl. Anhang C.6). Sie beträgt  $821 \pm 36$  pm und ist damit ähnlich zu der Höhe der von BTPA ausgehenden 3-Cluster ( $786 \pm 48$  pm).

Zur weiteren Beobachtung des Reaktionsverlaufes wird die Probe weiter sukzessive auf Temperaturen bis ca. 660 K (390 °C) erwärmt. Die dreidimensional adsorbierten Cluster bleiben auch nach dem Erwärmen der Probe auf 100 °C und 300 °C bestehen. Neben isolierten 3-Clustern beobachtet man auch kettenförmige Anordnungen von Clustern.

Wie bereits für das BTPA-Molekül beobachtet, verschwinden die Cluster nach dem Erwärmen auf 390 °C fast vollständig. Abbildung 5.15b-d zeigt ein Übersichtsbild und die submolekular aufgelöste Molekülstruktur eines Produkts, das aus zwei kovalent gebundenen Untereinheiten besteht. Insgesamt wurden 16 STM-Übersichtsbilder á 30 nm x 30 nm aufgenommen.

Die finalen Strukturen sind ähnlich zu denen des BTPA-Moleküls. Man beobachtet einzelne flache intramolekular reagierte Monomere, Dimere, Trimere und größere Inseln. Viele der beobachteten Strukturen weisen dieselben hellen Merkmale auf, die zuvor bereits gedrehten Benzenringen zugeordnet wurde.

In der in 5.15b gezeigten Topografie ist eine Struktur markiert, die innerhalb der 16 Übersichtsbilder einmalig als isolierte Struktur auftritt und augenscheinlich einem durch Ullmannkupplung entstandenem Dimer ähnelt. Daher wurde die Molekülstruktur mit atomarer Auflösung im AFM-Modus bei konstanter Höhe abgebildet (c,d). Das Molekül adsorbiert überwiegend flach, sodass das gesamte Ringsystem aufgelöst werden kann. Es handelt sich um zwei aus ITPA hervorgehende kovalent gebundene Moleküle. Im Zentrum der gebundenen Struktur ist je ein Benzenring der Anthraceneinheit vom Substrat weg gebogen. Außerhalb des Moleküls werden zwei helle Kreise abgebildet, bei denen es sich wahrscheinlich um CO-Moleküle handelt.

Die Überlagerung einer nicht-optimierten Molekülstruktur des Systems ist in (d) abgebildet und zeigt eine Übereinstimmung mit dem Ringsystem. Aus der überlagerten Struktur ergibt sich, dass die Verbiegung der jeweiligen Anthracen-Einheiten aus der sterischen Hinderung der Wasserstoffterminierungen resultiert. Des Weiteren haben bereits intramolekulare Ringschließungen durch Dehydrogenierungsreaktionen stattgefunden. Es handelt sich dabei um dieselben Reaktionen, die bereits für BTPA-Moleküle beobachtet und hergeleitet wurden (vgl. Abb. 5.12 und 5.13). Auch handelt es sich bei der hier gezeigten Struktur nicht um ein reines Produkt der Ullmann-Kupplungsreaktion. Die beiden Molekülbestandteile sind nicht ausschließlich kovalent an der jeweiligen Radikalstelle gebunden, sondern versetzt. Es haben zur Bindungsformierung noch zusätzliche Dehydrogenierungsreaktionen der Anthraceneinheiten stattgefunden, die zur Ringschließung unter Ausbildung eines sechszähligen Ringes geführt haben.

Sowohl für das iodierter als auch das bromierte Vorprodukt bilden sich die 3-Cluster jeweils nach dem Erwärmen auf diejenige Temperatur aus, bei denen die C-X-Aktivierung (X = Br,I) erwartet wird. Somit scheint die Aktivierung der Halogen-gruppe für die Bildung der 3-Cluster ausschlaggebend zu sein. Trotz deutlich geringerer Aktivierungstemperatur für die Dissoziation der C-I-Bindung und der sehr geringen Bedeckung bilden sich auf der Au(111)-Oberfläche überwiegend 3-Cluster aus. Die im Vergleich geringe Temperatur von 300 K macht Nebenreaktionen (bspw. C-H-Aktivierung) äußerst unwahrscheinlich. Das Verschwinden der Cluster und die Bildung flacher Strukturen bei höheren Temperaturen ist somit wahrscheinlich durch Cyclodehydrogenierung bedingt.

### Reaktionsweg von ITPA auf einer Ag(111)-Oberfläche

Auch für das mit Iod substituierte Vorprodukt beobachtet man trotz deutlich niedriger Substrattemperaturen zur C-I-Aktivierung anstelle einzelner oberflächenstabilisierter Radikale ebenfalls Cluster. Diese treten unabhängig von der funktionalen Gruppe bereits nach der Diffusion durch Tempern des Substrats auf 50 K auf. Größere 3-Cluster und Ketten treten auch für das mit Iod funktionalisierte Molekül beim Tempern auf Raumtemperatur auf.

Die Ursachen der Clusterbildung auf der chemisch nahezu inerten Au(111)-Oberfläche können unterschiedlicher Natur sein. Einerseits könnten sich einzelne Moleküle durch Diffusion begegnen, anschließend übereinander stapeln und dabei ihre chemische Struktur wahren. Das Stapeln kann aufgrund der geringen Molekül-Substrat-Interaktion begünstigt sein. Andererseits könnten sich die Moleküle in eine aufrecht stehende Geometrie begeben, wie es des öfteren beim Filmwachstum organischer Moleküle beobachtet wird. Experimente mit PTCDA-Molekülen auf Ag(111)-Oberflächen zeigten zudem, dass einmal mit der Spitze aufgerichtete PTCDA-Moleküle anschließend in jener Position verbleiben können. [Esa+18]

Möglicherweise kann die Clusterbildung durch Wahl eines reaktiveren Substrats erschwert oder unterdrückt werden. Als Mittelweg zwischen dem nahezu inerten Au(111)- und dem reaktiven Cu(111)-Substrat kann die Ag(111)-Oberfläche dienen. [Jia+16b; LTS14] Dort könnte die Clusterbildung durch stärkere Van-der-Waals-Interaktion des Ringsystems mit der Oberfläche ungünstiger werden. Gleichzeitig sind die oberflächenstabilisierten Radikale ausreichend mobil.

Abbildung 5.16 zeigt den Reaktionsweg des ITPA-Moleküls auf einer Ag(111)-Oberfläche (a-c) und eine Auswahl finaler Produkte nach dem Tempern der Probe auf 300 °C und 390 °C (d-f). Im initialen Zustand (a) beobachtet man einzelne pristine ITPA-Moleküle sowie bereits kleinere Cluster und während des Abrasterns manipulierte Moleküle.

Die C-I-Bindung auf Ag(111) dissoziiert bereits ab einer Temperatur von 150 K (vgl. Kapitel 4). Nach dem Erwärmen der Probe auf 150 K beobachtet man die Bildung von Inseln aus Clustern. In 6 STM-Übersichtsaufnahmen á 35 nm x 35 nm zeigt sich die Ausbildung von Clustern unterschiedlichen Aussehens und größere Inseln. Beispielhaft für die auftretenden Strukturen sind in 5.16b eine solche Insel und kleinere Cluster gezeigt. Zwischen den hellen Merkmalen der Cluster befinden sich runde Objekte, bei denen es sich wahrscheinlich um abgespaltetes Iod handelt. Man beobachtet keine einzelnen oberflächenstabilisierten Radikale. Sukzessive Heizschritte auf 230 K und 300 K verändern die Zusammensetzung der beobachteten Strukturen nicht.

Das Tempern auf 100 °C resultiert in der Bildung von Clustern mit zweizähliger Symmetrie der hellen Clustermerkmale (5.16c) sowie in Inselbildung mit hexagonaler Symmetrie der hellen Clustermerkmale (vgl. Anhang C.7). Nach dem Erwärmen auf 200 °C und 250 °C beobachtet man erneut die 3-Cluster mit identischen Merkmalen, wie sie auch für ITPA und BTPA auf Au(111) beobachtet wurden (vgl. Anhang C.8).

Finale Produkte ergeben sich erst nach dem Erwärmen auf 300 °C und 390 °C. Dabei sinkt die Oberflächenbedeckung deutlich auf 7 Cluster pro 50 nm x 50 nm Probenfläche. Womöglich sind einige der Moleküle bei dieser Temperatur desorbiert. Eine Übersicht über die submolekular aufgelösten finalen Produkte ist in 5.16d-f dargestellt.

Die in 5.16d gezeigte Struktur besteht aus 11 Kohlenstoffringen und kann daher nicht aus einem einzelnen IPTA-Molekül hervorgegangen sein. Es besteht die Möglichkeit, dass diese Struktur aus einem ITPA-Molekül und einer Anthraceneinheit unter Abspaltung von Wasserstoff entstanden ist.

Der in 5.16e,f gezeigte Dimer besteht aus zwei kovalent gebundenen Molekülen. Die Struktur ist jedoch nicht in einer Ullmann-Reaktion, sondern aufgrund zusätzlicher Dehydrogenierungsreaktionen entstanden. Die in f überlagerten Molekülstrukturen zeigen, dass sich zwischen den ursprünglichen ITPA-Molekülen ein fünfzähliger Ring im Zuge einer Dehydrogenierungsreaktion ausgebildet hat. Die Temperatur

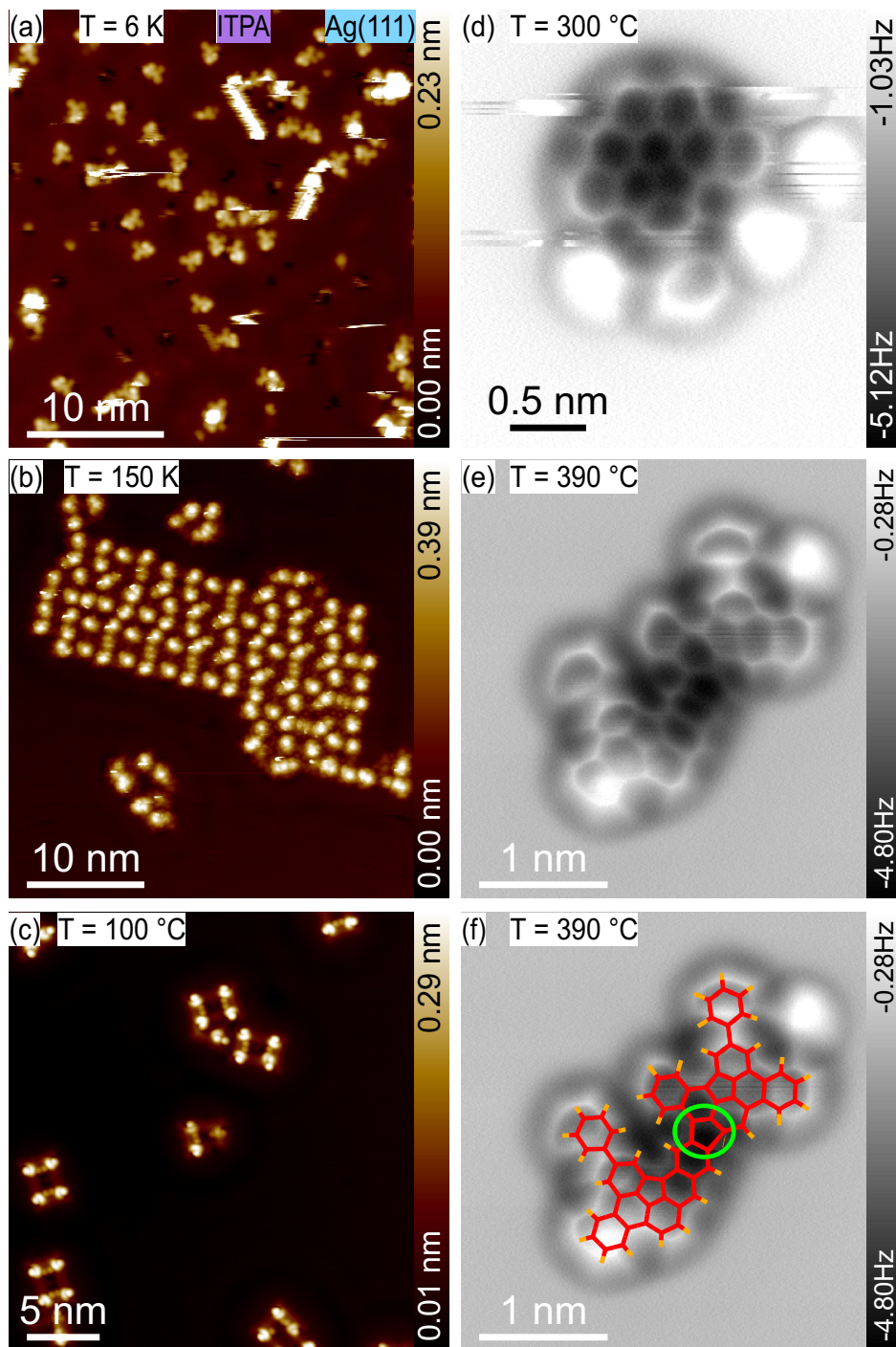


ABBILDUNG 5.16: Ausschnitte des Reaktionswegs von ITPA auf einer Ag(111)-Oberfläche.

- (a) STM-Übersichtsaufnahme nach der Molekülabscheidung bei  $T = 6$  K.  
 (b) Geclusterte Moleküle nach dem Erwärmen des Substrats auf  $T = 150$  K.  
 (c) Kleinere Molekülcluster nach dem Erwärmen der Probe auf  $T = 100$  °C.  
 (d) Submolekular aufgelöstes Produkt nach dem Erwärmen auf  $T = 300$  °C.  
 (e) Submolekular aufgelöster Dimer nach dem Erwärmen auf  $T = 390$  °C.  
 (f) Jeweils einzeln überlagerte Molekülstrukturen von zwei cyclodehydrogenierten ITPA-Molekülen. Vermutete kovalente Bindungen manuell hinzugefügt (grün umkreist)

Abbildungsparameter: (a-c)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA, (d,e)  $dz = -10$  pm im Vgl. zum Referenzabstand bei  $U = 20$  mV,  $I = 10$  pA.

von 390 °C ist auf Ag(111) demnach zu hoch, da hier bereits Dehydrogenierungsreaktionen der äußeren Wasserstoffe der Moleküle einsetzen.

## 5.4 Kreuzkupplung von ITPA und IBrTP auf Cu(111)

In keinem der bisher beobachteten Fälle wurde die Ausbildung von XTPA-Dimeren ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) in einer Ullmannreaktion beobachtet. Der maßgeblichste Hinderungsgrund für die Ullmannreaktion scheint die Bildung der dreidimensionalen Cluster darzustellen, die bereits mit der Diffusion der Moleküle einsetzt. Die Dehalogenierung durch Tempern der Probe resultierte für BTPA auf Au(111) sowie für ITPA auf Au(111) und Ag(111) in der Bildung noch größerer dreidimensionaler Cluster statt einzelner oberflächenstabilisierter Radikale. Lediglich für BTPA auf Cu(111) beobachtete man bei niedriger Bedeckung neben Clustern oberflächenstabilisierte Radikale (vgl. Abb. 5.4 und C.2).

Da zudem die Bildung von XTPA-Homodimeren in einer Ullmannreaktion aufgrund des im Vergleich zu DBBA deutlich kleineren Diederwinkels von 17° unterdrückt ist (vgl. Abb. 5.5), kann erneut ein Kreuzkupplungsversuch bei höherer Bedeckung und gleichzeitiger Erwärmung der jeweils pristinen Moleküle unternommen werden.

Für die Kreuzkupplungsreaktion auf Cu(111) wird ITPA und 3-bromo-4"-iodo-*p*-terphenyl (auch *IparaBrmeta*-TP, IBrTP, Struktur siehe A.1) bei einer Substrattemperatur von max. 7 K abgeschieden. Aufgrund der Flexibilität der  $\sigma$ -Bindung zwischen den Phenylgruppen und dem Benzenring könnte die durch Wasserstoffterminierungen hervorgerufene sterische Hinderung durch Rotation der äußeren Phenylgruppen reduziert werden und somit eine Kreuzkupplung mit ITPA gelingen.

Anschließend wird die Probe sukzessive auf bis zu 250 °C erwärmt. Das gleichzeitige Aufwärmen beider Reaktionspartner von Beginn an soll die Wahrscheinlichkeit für die Bildung organometallischer Kreuzintermediate gegenüber der Clusterbildung von ITPA erhöhen.

Abbildung 5.17 zeigt STM-Übersichtsbilder der resultierenden Strukturen nach dem Erwärmen auf eine Temperatur von 150 K für 10 min. Bei dieser Temperatur ist die C-I-Bindung bereits dissoziiert (Im Folgenden als IBrTP\* bezeichnet). Dadurch bilden sich vereinzelt organometallische IBrTP\*-Cu-IBrTP\*-Intermediate (blau gestrichelt). Die C-Br-Bindung wurde bei der Temperatur noch nicht gespalten, was an der hakenförmigen Struktur der IBrTP\*-Moleküle erkennbar ist. Dadurch bilden sich größere Inseln halogengebundener IBrTP\*-Strukturen nebst Anlagerungen von Iod-Atomen. Ähnliche Anordnungen wurden auch für DBA-Intermediate beobachtet. [Par+11] Zudem beobachtet man einzelne oberflächenstabilisierte ITPA-Radikale (rot) und ITPA-Cluster (weiße Merkmale außerhalb der Farbskala). Die ITPA-Cluster und der Reaktionsweg von ITPA auf Cu(111) bei hoher Bedeckung sind im Anhang unter C.9, C.10 und C.11 genauer beschrieben.

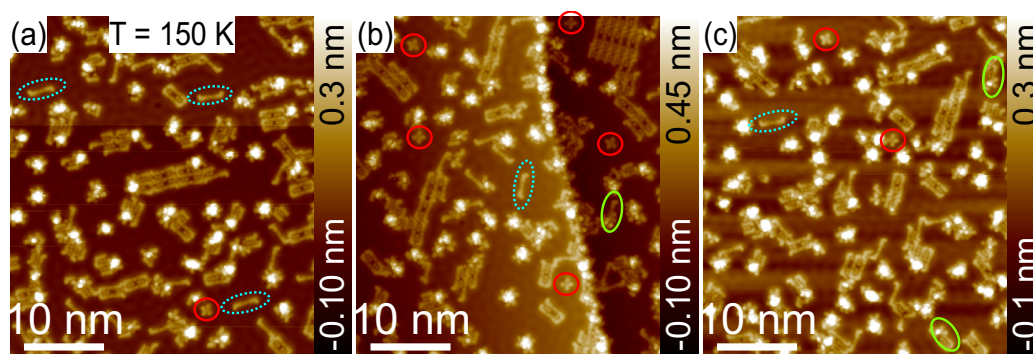


ABBILDUNG 5.17: Resultierende Strukturen auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf  $T = 150$  K. (a-c) STM-Übersichten. Blau gestrichelt: organometallische IBrTP\*-Cu-IBrTP\*-Intermediate, Rot: Isolierte oberflächenstabilisierte ITPA-Radikale, Grün: Mögliche organometallische Kreuzintermediate

Abbildungsparameter: (a-c)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA

Mögliche Kreuzintermediate sind grün markiert. Trotz hoher Bedeckung finden sich nach dem Erwärmen auf 150 K lediglich drei Strukturen, die aufgrund ihrer Form in der STM-Topografie auf Kreuzintermediate schließen lassen. Die Hypothese, dass das Erwärmen beider Reaktionspartner simultan anstelle einer sequentiellen Vorgehensweise die Ausbeute an Kreuzintermediaten erhöhen würde, hat sich nicht bestätigt.

Für vergleichbare Studien, wo die Schritte der Ullmannreaktion anhand von Bromotriphenylen auf Cu(111) nachvollzogen wurden, traten organometallische Intermediate im Temperaturbereich zwischen 180 K und 660 K auf, kovalent gebundene Bis-Triphenylenstrukturen ab 500 K. [Zin+17] Um den gemeinsamen Reaktionsweg von ITPA und IBrTP auf Cu(111) weiter zu beobachten, wurde die Probe zunächst für 20 min auf 100 °C (ca. 370 K) erwärmt und anschließend bei 5.2 K abgebildet.

Die daraus resultierenden Strukturen sind in Abb. 5.18 dargestellt. Bei dieser Temperatur ist die C-Br-Bindung des ursprünglichen IBrTP dissoziiert. [Zin+17] In der STM-Topografie äußert sich dies durch die nicht mehr hakenförmige Struktur der IBrTP-Moleküle. Stattdessen bilden sich Ketten organometallischer IBrTP-Intermediate (in 5.18a exemplarisch blau markiert). Neben diesen Ketten beobachtet man ITPA-Strukturen mit dreizähliger Symmetrie (12 Strukturen in einem STM-Bild  $\hat{a}$  30nm x 30 nm). Diese weisen Ähnlichkeiten zu den auf Au(111) beobachteten Trimeren intramolekular reagierter BTPA-Strukturen auf (vgl. Abb. 5.12a,e,h). Teilweise ordnen sich diese Trimere in größeren regelmäßigen Inseln an (roter Kreis).

Für ITPA-Moleküle dominieren bei dieser Temperatur die eben genannten Inseln und Cluster, sodass nur sehr vereinzelt Strukturen auftreten, die in der STM-Topografie auf ein Kreuzintermediat schließen lassen. Eines dieser Kreuzintermediate wurde mit submolekularer Auflösung im geregelten Rastertunnelmodus abgebildet und ist in Abb. 5.18b,c dargestellt. Im Frequenzverschiebungsbild (b) werden

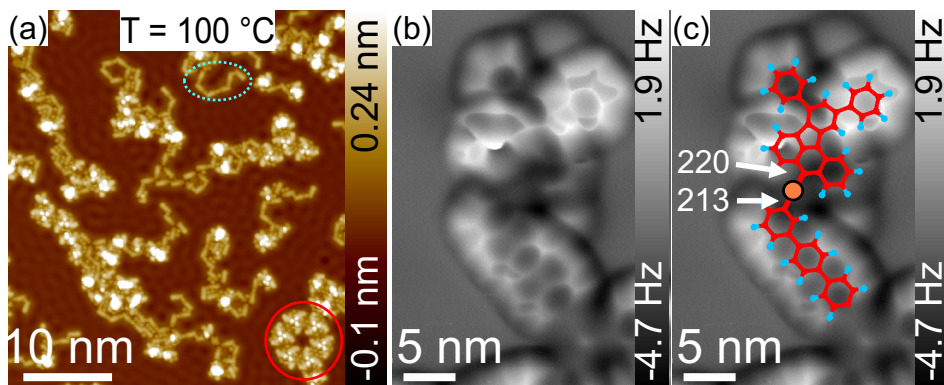


ABBILDUNG 5.18: Kreuzkupplungsintermediate zwischen ITPA und IBrTP auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf  $T = 100\text{ °C}$ .

(a) STM-Übersicht. Blau gestrichelt: organometallische IBrTP-Cu-IBrTP-Intermediate, Rot: Regelmäßig angeordnete ITPA-Cluster.

(b) Submolekular aufgelöstes Kreuzkupplungsintermediat zwischen ITPA (oben) und IBrTP (unten) im STM-Modus.

(c) Überlagerte Molekülstrukturen (rot, blau), Cu-Adatom (orange) und Bindungslängen (in pm).

Abbildungsparameter: (a)  $U = 100\text{ mV}$ ,  $I = 10\text{ pA}$ , (b,c)  $U = 7\text{ mV}$ ,  $I = 70\text{ pA}$ .

für das obere Molekül die beiden äußeren Ringe sowie ein Teil des mittleren Ringes der Terphenyl-Untereinheit sowie ein Ring der Anthraceneinheit aufgelöst. Die überhellten Merkmale und Verzerrungen lassen darauf schließen, dass Teile des Moleküls nicht-planar adsorbiert sind. Im unteren Teil des Bildes werden die drei Ringe des Terphenyls abgebildet. Der obere Ring ist mit der an der *meta*-Position befindlichen Radikalstelle in Richtung des Substrats geneigt, weshalb dieser im Frequenzverschiebungsbild nur halbseitig abgebildet wird.

Zur Bestimmung der Bindungslängen sind in 5.18c Molekülstrukturen überlagert. Für das obere Molekül liefert die ITPA-Struktur, bei der bereits durch Cyclodehydrogenierung ein fünfzähliger Ring ausgebildet wurde, die beste Übereinstimmung mit der gemessenen Struktur per freiaugigem Abgleich. Für das Terphenylmolekül wird die Struktur eines Biradikals angenommen. Unter der Annahme, dass beide Radikale durch dasselbe Oberflächenatom stabilisiert werden, ergeben sich C-Cu-Abstände von 220 pm und 213 pm. Diese Längen sprechen für eine organometallische Bindung. Berichtete Bindungslängen der C-Cu-Bindung in C-Cu-C-Arrangements betragen 195 pm bis 211 pm. [Zin+17; Wan+11]

Nach dem Tempern der Probe auf  $100\text{ °C}$  wurden in den fünf STM-Übersichtsbildern á  $40\text{ nm} \times 40\text{ nm}$  keine Strukturen entdeckt, die auf ein Produkt der Ullmannkupplung zwischen den beiden Molekülspezies hindeuteten. Daher wurde die Probe sukzessive weiter auf  $150\text{ °C}$ ,  $200\text{ °C}$  und  $250\text{ °C}$  erwärmt. Aufgrund der für nur ITPA auf Cu(111) durchgeführten Studie ist bekannt, dass sich ab  $300\text{ °C}$  Ketten und Nanographen aufgrund Dehydrogenierungsreaktionen bilden (vgl. Anhang C.11). Daher wurde in diesem Fall die Probe nicht auf höhere Temperaturen als  $250\text{ °C}$  erwärmt.

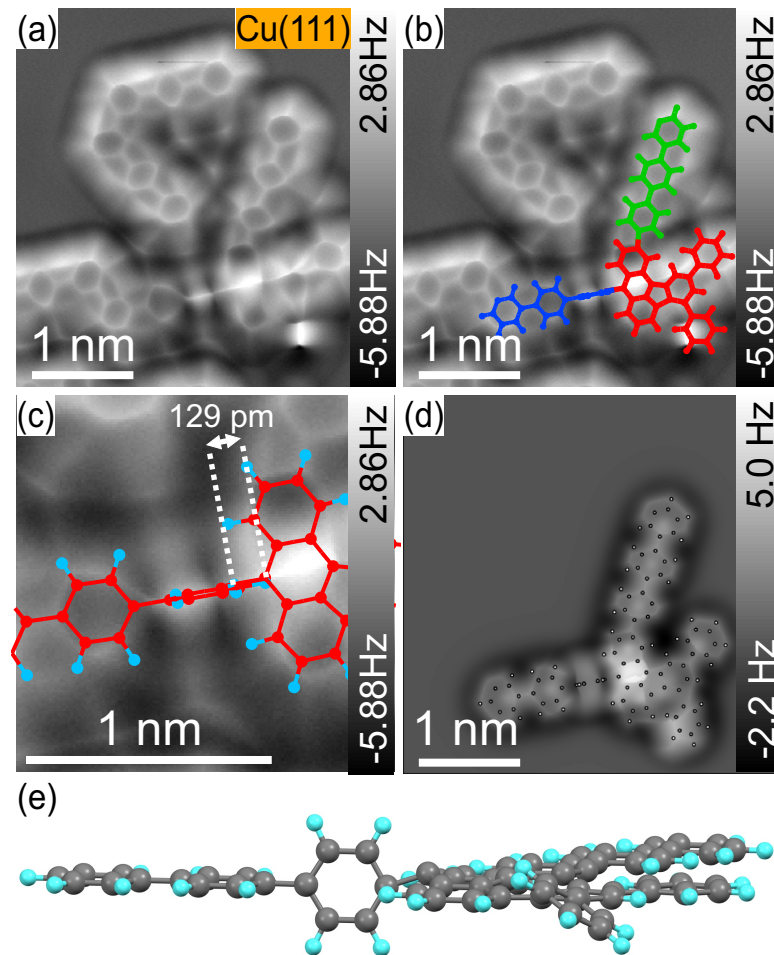


ABBILDUNG 5.19: Kreuzgekuppeltes Produkt unter Ausbildung von C-C-Bindungen zwischen ITPA und IBrTP auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf  $T = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .  
 (a) Submolekular aufgelöstes Übersichtsbild  
 (b) Überlagerung von Molekülstrukturen  
 (c) Detailansicht der Bindung zwischen den in (b) rot und blau markierten Molekülen  
 (d) Simuliertes AFM-Bild ausgehend von den überlagerten Strukturen in (b)  
 (e) 3D-Ansicht der extrahierten Struktur zur Eingabe in die AFM-Simulation

Abbildungsparameter: (a-c)  $U = 20\text{ mV}$ ,  $I = 10\text{ pA}$  (d)  $dz = 610\text{ pm}$

Abbildung 5.19 zeigt einen submolekular aufgelösten Bildbereich nach dem Erwärmen der Probe auf 250 °C. Im oberen linken Bereich des Bildes beobachtet man kovalent an den jeweiligen *meta*-Positionen gebundenes Bis-Terphenyl. Im unteren Bildbereich sind sowohl Terphenyl- als auch Anthracen-Einheiten zu erkennen, die kovalent gebunden scheinen. Das ursprüngliche ITPA-Molekül befindet sich am unteren rechten Bildrand. Im Gegensatz zu den übrigen abgebildeten Strukturen sind bei diesem Molekül nicht alle Bestandteile aufgrund einer nicht-planaren Adsorption abbildbar.

Die visuelle Anpassung von Molekülstrukturen ist in 5.19b gezeigt. Das Terphenylmolekül (grün) ist flach adsorbiert und an der ursprünglich mit Iod funktionalisierten *para*-Position kovalent an das ursprüngliche ITPA-Molekül (rot) gebunden. An diesem Molekül ist die C-H-Bindung an dieser Position aufgrund der Erwärmung auf 250 °C dissoziiert worden. Diese Dissoziationsreaktionen mindern die Effektivität und Selektivität der Ullmannkupplung, da sich so unkontrolliert Radikalstellen ausbilden und sich dadurch größere Netzwerke bilden, deren Geometrie nicht kontrolliert werden kann. Für das ursprüngliche ITPA-Molekül wurde eine Molekülstruktur angepasst, bei der sich bereits durch Cyclodehydrogenierung ein fünfzähliger Kohlenstoffring ausgebildet hat, da dort die größte Übereinstimmung mit der abgebildeten Struktur erzielt wurde. Die untere Phenylgruppe der Terphenyleinheit adsorbiert aufgrund sterischer Hinderung nicht-planar, was sich im Frequenzverschiebungsbild in einem weiß erscheinendem Balken widerspiegelt. Zudem erscheint das Zentrum der Antraceneinheit ebenfalls nicht-planar, sondern erhöht. Ein möglicher Grund könnte eine mechanische Spannung innerhalb des Moleküls aufgrund der Ausbildung des fünfzähligen Rings sein. Dessen Kohlenstoffatome ordnen sich bevorzugt in einer nicht-planaren Konformation an. Ebenso könnte die vermutete kovalente Bindung der ursprünglichen iodfunktionalisierten Position zum benachbarten Terphenyl (blau) ausschlaggebend für die Erhöhung sein. Die kovalente Bindung entsteht vermutlich dadurch, dass der äußere Benzenring um die  $\sigma$ -Bindung zum benachbarten Benzenring rotiert und damit die sterische Hinderung zwischen den Wasserstoffterminierungen des Benzenringes und den Peri-Wasserstoffen des Anthracens verringert. Im Frequenzverschiebungsbild erscheint an der vermuteten Position des Benzenrings keine ringförmige Struktur, sondern ein helles ovales Merkmal.

Eine Detailansicht der Kreuzkupplung zwischen dem rot und blau markierten Molekül ist in 5.19c abgebildet. Dort sind ebenfalls Molekülstrukturen überlagert. Die Bindungslänge zwischen den beteiligten Kohlenstoffatomen beider Moleküle beträgt  $(129 \pm 30)$  pm und ist damit im Bereich einfacher kovalenter C-C-Bindungen von 154 pm. [San52; MDB00; Noaa]

Zur Verifizierung der in a-c beobachteten Merkmale wurde eine AFM-Simulation mithilfe des *Probe-Particle-Models* durchgeführt. Dazu wurden die Atompositionen der in b überlagerten Strukturen wie abgebildet extrahiert. Zudem wurde das

Zentrum der Anthraceneinheit um 40 pm erhöht und der Benzenring der *meta*-Terphenyleinheit um 45° im Uhrzeigersinn um die  $\sigma$ -Bindung zum Rest rotiert (vgl. 5.19e). Das Ergebnis der Simulation ist in 5.19d dargestellt.

Das Ergebnis der Simulation spiegelt sowohl den vermuteten gedrehten Ring des IBr-Terphenyls, den gedrehten Ring der *m*-Terphenyleinheit des ITPA als auch die Erhöhung der Anthraceneinheit wieder. Die vermutete Geometrie der kreuzgekuppelten Struktur ist damit denkbar.

Insgesamt zeigt sich, dass sich der Ertrag an kreuzgekuppelten Strukturen auf wenige Exemplare beschränkt und in den beobachteten Fällen die ursprüngliche chemische Struktur durch Cyclodehydrogenierungsreaktionen verändert wurde. Trotz der vermeintlich höheren Flexibilität des IBr-Terphenylmoleküls um die Molekülhauptachse und der dadurch vermuteten niedrigeren sterischen Hinderung gelang es nicht, die beiden Molekülspezies so zu koppeln, dass ein individueller Dimer entsteht.

## 5.5 Kreuzkupplung von ITPA und ITP auf Cu(111)

Für das zweite Kreuzkupplungsexperiment wurde ITPA und 2-Iodotriphenylen auf einer Cu(111)-Oberfläche abgeschieden und sukzessive getempert. Abbildung 5.20 zeigt die STM-Topografie, das submolekular aufgelöste Frequenzverschiebungsbild, Detailansichten und Simulationen der resultierenden Strukturen nach dem Tempern der Probe auf 200 °C. In der STM-Topografie (a) ist für die beiden rechten Strukturen zwischen den beiden jeweiligen Molekülen ein Kreis abgebildet, der einem Cu-Adatom zugeordnet werden kann (weiße Pfeile). [Ebe+19] Eine detaillierte Übersicht über die resultierenden Strukturen ist im submolekular aufgelösten Frequenzverschiebungsbild (b) zu sehen. Man erkennt ein einzelnes Triphenylenmolekül (i), ein Kreuzintermediat aus einem Triphenylen- und einem ITPA-Molekül (ii), 2-(3,5-diphenylphenyl)triphenylene (iii), *cis*-bis-triphenylen (iv) und ein organometallisches *trans*-Triphenylen-Intermediat (v). Für die organometallischen Strukturen (ii, v) beobachtet man im Frequenzverschiebungsbild einerseits, dass die Radikalstellen aufgrund der Verbiegung in Richtung des Adatoms nicht vollständig abgebildet werden kann und andererseits zwischen den Einheiten im Topografiekanal ein helles Merkmal, das jenem Adatom zugeordnet werden kann.

Das in (b, ii) gezeigte Kreuzintermediat ist in (c) in einer Detailansicht bei einem um 15 pA höheren Stromsollwert und dadurch kleinerem Spitze-Probe-Abstand zu sehen. Für das Triphenylenmolekül (oben) kann das gesamte Ringsystem mit submolekularer Auflösung abgebildet werden. Für das ITPA-Molekül (unten) können aufgrund der nicht-planaren Adsorption nicht alle Ringe aufgelöst werden. Im Bild zu erkennen ist der rechte und zentrale Teil der Anthracen-Einheit. Der linke Teil kann nicht abgebildet werden. Im Zentrum des Moleküls wird sowohl der durch Cyclodehydrogenierung entstandene fünfzählige Ring als auch der mittlere Ring

der *meta*-Terphenyleinheit abgebildet. Ebenso wird die rechte Phenylgruppe der Terphenyleinheit abgebildet. Die linke Phenylgruppe scheint nicht-planar (vgl. 5.20e). Zur Bestimmung der Bindungslängen der vermuteten organometallischen Bindung werden beide Moleküle mit nicht-optimierten Molekülstrukturen überlagert (d). In diesem Fall wurden die Strukturen von dehalogeniertem Iodotriphenylen und ITPA\* nach der ersten Ringschließungsreaktion gewählt. Zudem wurde für ITPA\* angenommen, dass eine der Phenylgruppen der Terphenyleinheit um ca. 45° zum Substrat gedreht adsorbiert, um der sterischen Hinderung durch die benachbarte Anthraceneinheit zu entgehen (vgl. 5.20f). Die Bindungslänge zwischen den jeweiligen Radikalstellen wurde aus den angepassten Molekülstrukturen bestimmt und beträgt ca. 420 pm. Diese Bindungslänge ist im Einklang mit vorangegangenen Studien zu organometallischen Bindungen mit C-Cu-C-Abständen von 390 pm bzw. 422 pm. [Zin+17; Lac17; Wan+11]

Zur Verifizierung der Vermutung, dass einer der Phenylgruppen der Terphenyleinheit um die  $\sigma$ -Bindung zum benachbarten Ring gedreht ist, ist in 5.20e eine AFM-Simulation der vermuteten Molekülstruktur aus (d) abgebildet. Dabei wurde die linke Gruppe der Terphenyleinheit um 45° gedreht. Aufgrund der Drehung des Rings ergibt sich im Frequenzverschiebungsbild eine Linie, die durch einen Bereich höherer Frequenzverschiebung umschlossen ist. Dieses Merkmal findet sich auch in den experimentell gewonnenen Bildern wieder.

Neben den Intermediaten beobachtet man nach dem Tempern auf 200 °C auch Heterostrukturen, die kürzere Distanzen zwischen den Reaktionspartnern aufweisen und damit auf kovalent gebundene Strukturen hindeuten. Solche Produkte sind in Abb. 5.21 dargestellt. In beiden Fällen (a-c und d-f) sind in der STM-Topografie Überhöhungen im Signal zu erkennen. Im ersten Fall zeigt das submolekular aufgelöste Frequenzverschiebungsbild, dass nicht das gesamte Ringsystem aufgelöst werden kann. Zur Struktur- und Bindungscharakterisierung werden nicht-optimierte Molekülmodelle auf das Bild angepasst. Dabei ergibt sich für den oberen Teil der Struktur die beste Übereinstimmung mit dem Molekülmodell eines zweifach cyclodehydrogenierten ITPA-Moleküls. Der untere Teil der Struktur wurde mit einem Triphenylenmolekül angepasst. Dessen Struktur ist im Frequenzverschiebungsbild jedoch nicht vollständig erfasst, sondern erscheint gekippt. Die Analyse der Struktur in (c) ergibt, dass sich anscheinend eine kovalente C-C-Bindung zwischen den Radikalstellen der ursprünglichen Moleküle ausgebildet hat. Deren Bindungslänge beträgt ca. 180 pm. Aufgrund der nicht-kollinearen Bindungsgeometrie (schwarze Pfeile) zwischen den beiden Molekülen muss davon ausgegangen werden, dass eine weitere Cyclodehydrogenierungsreaktion die Ausbildung eines fünfzähligen Kohlenstoffringes zwischen beiden Reaktionspartnern hervorgerufen hat (roter Pfeil). Womöglich verursachen die beiden fünfzähligen Ringe Verspannungen im Molekül, insbesondere in der Anthracen-Untereinheit, die dessen planare Adsorption verhindern.

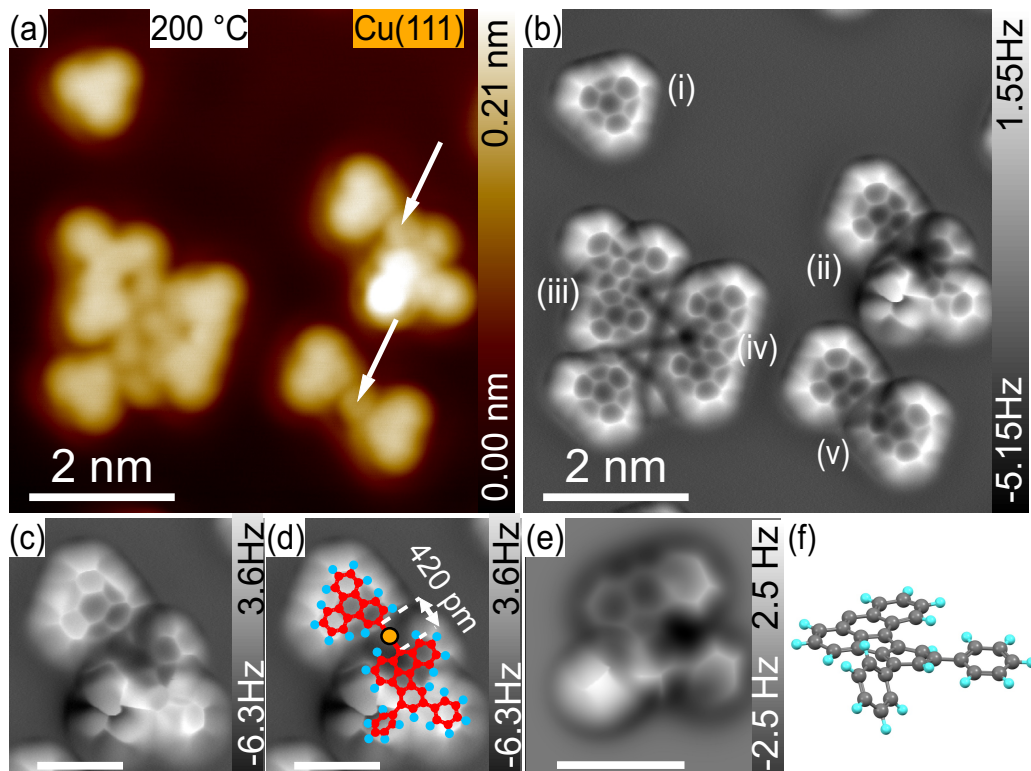


ABBILDUNG 5.20: Resultierende Strukturen zwischen ITPA und ITP auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf 200 °C.

- (a) STM-Übersichtsbild
- (b) Frequenzverschiebungsbild im geregelten Rastertunnelmodus
- (c) Detailansicht des Kreuzintermediates aus (b, ii)
- (d) Überlagerung von Molekülstrukturen und Bindungslängenbestimmung
- (e) AFM-Simulation
- (f) 3D-Kugelstabmodell der vermuteten Adsorptionsstruktur

Abbildungsparameter: (a)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$  (b)  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$  (c,d)  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 35 \text{ pA}$

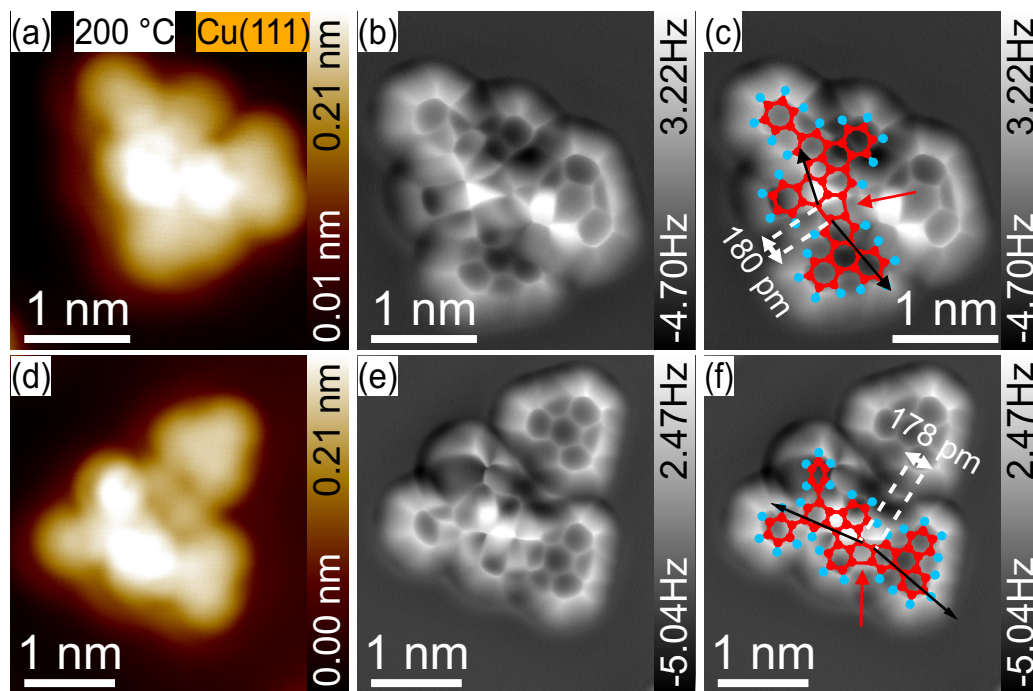


ABBILDUNG 5.21: Heterodimere nach dem Tempern auf 200 °C.

- (a) STM-Topografie
- (b) Frequenzverschiebungsbild im Rastertunnelmodus
- (c) Überlagerung von Molekülstrukturen
- (d) STM-Topografie
- (e) Frequenzverschiebungsbild im Rastertunnelmodus
- (f) Überlagerung von Molekülstrukturen

Abbildungsparameter: (a,d)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$  (b,c,e,f)  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 20 \text{ pA}$

Im zweiten gezeigten Beispiel (d-f) findet sich eine ähnliche Konfiguration. Im Frequenzverschiebungsbild (e) erkennt man lediglich einen der beiden Phenylreste der Terphenyleinheit. Der andere Phenylrest scheint, wie vorher bereits beschrieben, nicht-planar. Analog zum ersten Beispiel können auch in diesem Fall die Ringe der Anthraceneinheit aufgrund der nicht-planaren Adsorption nicht aufgelöst werden. Die Überlagerung von Molekülstrukturen ist in f dargestellt. In diesem Fall wurde für das ITPA-Molekül aufgrund des gedrehten Phenylrestes diejenige Struktur gewählt, bei der lediglich eine Cyclodehydrogenierungsreaktion stattgefunden hat. Auch in diesem Fall hat sich vermutlich neben der kovalenten Bindung zwischen den Radikalstellen ein weiterer fünfzähliger Ring zwischen den Molekülen ausgebildet (roter Pfeil). Die Bindungslänge der kovalenten Bindung beträgt ca. 178 pm.

Für ITPA und Iodotriphenylen konnte in keinem der untersuchten Fälle ein aus einer Ullmannreaktion entstandenes kreuzgekuppeltes Produkt nachgewiesen werden. Aufgrund der im Vergleich zu IBr-TP starrereren Struktur und größeren Planarität des Iodotriphenylens verhindert die sterische Hinderung der gebundenen Wasserstoffatome eine Kreuzkupplung beider Moleküle. Dennoch wurden vereinzelt Kreuzintermediate beobachtet. Die im Intermediatzustand um ca. 240 pm größere Separation der Moleküle verringert den Abstoßungseffekt der gegenüberliegenden Wasserstoffatome. Dennoch gilt für das beobachtete Kreuzintermediat, dass das ursprüngliche IPTA-Molekül bereits in der chemischen Struktur durch Cyclodehydrogenierungsreaktionen verändert worden war.

Die Beobachtungen lassen auch den Schluss zu, dass während des Temperns zuerst eine Ullmannkupplung stattgefunden hat und sich anschließend durch Cyclodehydrogenierung der fünfzählige Ring am ITPA-Molekül ausgebildet hat. Durch eine noch feinschrittigere Anpassung der Substrattemperatur oder durch Wahl eines alternativen Substrats könnte sich somit dennoch zukünftig eine Kreuzkupplung realisieren lassen.

## 5.6 Zusammenfassung von Kapitel 5

Für ein besseres Verständnis der Relevanz der 3D-Adsorptionskonfiguration auf Oberflächensyntheseprozesse wurde 9-X-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene (X = Br, I) auf drei verschiedenen Münzmetallsubstraten mithilfe der Rastersondenmikroskopie und der Rastersondenmanipulation untersucht.

Das BTPA-Molekül wurde zunächst auf einer Cu(111)-Oberfläche abgeschieden und dessen Adsorptionsstruktur mithilfe von Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie sowie durch Vergleich mit AFM-Simulationen bestimmt. Trotz sterischer Hinderung zwischen den Untereinheiten des Moleküls ist dessen Adsorption durch den Effekt bestimmt, dass die Anthracen- und Terphenyl-Untereinheiten aufgrund von Van-der-Waals-Wechselwirkungen so parallel wie möglich zur flachen Cu(111)-Oberfläche adsorbieren. Das zusätzliche Abscheiden von BrITP-Molekülen und das anschließende Erwärmen auf bis zu 250 K förderte weder Kreuzintermediate noch BTPA\*-Cu-BTPA\*-Intermediate zu Tage.

Zur Untersuchung des Effekts des Substrats auf die Adsorptionsstruktur und den Reaktionsweg des Moleküls wurde dieses anschließend auf einer im Vergleich weniger reaktiven Au(111)-Oberfläche untersucht. Mithilfe von Frequenzverschiebungsspektroskopien wurde zunächst ein dreidimensionales Modell des pristinen Moleküls entwickelt. Es zeigt sich, dass die strukturelle Modifikation des BTPA im Vergleich zum standardmäßig eingesetzten DBBA-Molekül einen um 63° geringeren Diederwinkel von ca. 17° zur Folge hat. Sukzessives Erwärmen der Au(111)-Probe auf Temperaturen bis zu 690 K zeigten, dass das Molekül entgegen der Erwartung weder organometallische Intermediate noch oberflächenstabilisierte Radikale ausbildet. Stattdessen bevorzugt dieses Molekül bereits ab Temperaturen von 50 K die Bildung dreidimensional gestapelter oder aufgerichteter Molekülcluster, die mit klassischer Rastersondenmikroskopie unzugänglich sind.

Um die Struktur der Cluster dennoch zu entschlüsseln, wurde die Rastersondenspitze als Werkzeug eingesetzt, um diese Cluster in kleinere Bestandteile zu zerlegen und jene Untereinheiten mit submolekularer Auflösung zu charakterisieren. Es zeigte sich, dass die Cluster tatsächlich aus mehreren gestapelten oder aufgerichteten Molekülen bestehen.

Durch die Erwärmung der Probe auf 200 °C wurde die C-Br-Bindung der Moleküle dissoziiert. Anstelle von oberflächenstabilisierten Radikalen oder organometallischen Intermediaten formten sich noch größere und höhere Cluster. Erst das Erwärmen der Probe auf ca. 415 °C bewirkte die Transformation der dreidimensionalen Cluster hin zu überwiegend planar adsorbierten Strukturen. Alle submolekular aufgelösten Strukturen zeigten eine durch Cyclodehydrogenierungsreaktionen veränderte chemische Struktur, die vermutlich für die planare Adsorption ursächlich ist. Es wurden keine durch Ullmannkupplung entstandenen Dimere beobachtet.

Um auszuschließen, dass die Bildung der noch größeren Cluster nach dem Dissoziieren der C-Br-Bindung bei 200 °C womöglich durch andere bei dieser Temperatur stattfindenden Reaktionen ausgelöst wird, wurde eine Vergleichsstudie mit iodfunktionalisiertem Vorprodukt (ITPA) durchgeführt. Dessen Funktionalisierung wird bereits bei Temperaturen von 200 K bis 250 K unterhalb der bromfunktionalisierten Vorprodukte aktiviert. Trotz deutlich niedriger C-I-Aktivierungsbarriere zeigte sich auf der Au(111)-Oberfläche ein ähnlicher Reaktionsweg wie für das bromfunktionalisierte Molekül. Ebenso wurden bei der Erwärmung auf 690 K keine durch Ullmannkupplung entstandenen Dimere beobachtet.

Die wahrscheinlichsten Ursachen der unterdrückten Ullmannkupplung sind zum einen der deutlich kleinere Diederwinkel von 17°, der zu gering ist, um eine intermolekulare Abstoßung durch die Peri-Wasserstoffatome zu verhindern. Andererseits geht durch die 3D-Adsorption der Cluster ein wichtiger Faktor der Oberflächensynthese, die Begrenzung der Moleküle auf eine zweidimensionale Ebene, verloren. Die Reaktion ist dadurch weniger kontrollierbar.

Die dadurch hervorgerufene größere Abstoßung der XTPA-Moleküle untereinander wurde in einem abschließenden Experiment ausgenutzt, um eine Kreuzkupplung zwischen ITPA und einem entlang der Hauptachse flexiblen IBr-TP-Molekül auf einem Cu(111)-Substrat zu erwirken. Die Kreuzkupplung gelang nur in einem Einzelfall und nur unter Ausbildung weiterer kovalenter Bindungen zu einem weiteren Molekül. Zudem bewirkte die hohe Substrattemperatur von 250 °C zusätzliche intramolekulare Ringschließungsreaktionen. Es ist aber auch denkbar, dass zuerst eine Ullmannkupplung und anschließend die Ringschließungsreaktion stattgefunden hat.

Ein Vergleichsexperiment mit ITPA und Iodotriphenylen zeigte, dass dort in keinem der beobachteten Fälle eine Kreuzkupplung unter der Ausbildung einer kovalenten Bindung zwischen den Radikalstellen möglich war. Parallel verlaufende Cyclo-dehydrogenierungsreaktionen formten in beiden detailliert beobachteten Fällen fünfzählige Ringe zwischen den Molekülen. Daneben wurde ein Kreuzintermediat beobachtet. Gründe für das Ausbleiben der Kreuzkupplung war hier vermutlich die größere Steifigkeit und Planarität des Iodotriphenylens und die dadurch hervorgerufene größere intermolekulare Repulsion.



## Kapitel 6

# Gesamtzusammenfassung und Ausblick

Das Fazit des ersten Teils dieser Arbeit lautet, dass die Selbstassemblierung auf Oberflächen durch die Eigenschaften und Funktionalisierung des Vorproduktes sowie durch die Eigenschaften des Substrats bestimmt wird. Durch den Vergleich von 2-Iodotriphenylen auf zwei unterschiedlich reaktiven Metallsubstraten und die erstmalige Untersuchung mithilfe submolekularer Rastersondentechniken konnten neue und genauere Erkenntnisse über den Einfluss der Oberflächenmerkmale auf die Adsorption, Diffusion und Selbstassemblierung der Moleküle gewonnen werden. Insbesondere wurde gezeigt, dass die Bildung von vierfach symmetrischen Tetrameren auf dreifach symmetrischen fcc(111)-Substraten sowohl von der Stärke des  $\sigma$ -Loches als auch von der Molekül-Substrat-Interaktionsstärke und der Gitterkonstante abhängt. Durch die systematische Auswertung der selbstassemblierten Strukturen in Abhängigkeit der maximalen Substrattemperatur konnte die Dynamik des Selbstassemblierungsprozesses erfasst werden. Dabei wurde ebenso die obere Grenze der Energiebarriere der Trimerbildung auf Ag(111) mit 45 meV bis 65 meV abgeschätzt. Vergleichsmessungen bei unterschiedlich großen Substratbedeckungen offenbarten zudem eine weitere Stellschraube für den Ausgang der Selbstassemblierung.

Hier verbleibt die interessante Frage, wie sehr das verwendete Halogen im Vergleich zur starken Interaktion zwischen Molekül und Substrat die Bildung von Tetrameren auf Cu(111) beeinflusst. Um dies zu untersuchen, könnte das Experiment erneut mit Bromotriphenylen durchgeführt werden, da dessen  $\sigma$ -Loch auf Cu(111) weniger stark geschwächt wird. Br-Br-Bindungen sind auf Cu(111) zudem bevorzugter als I-I-Bindungen. Durch diese Untersuchung könnte man in Zukunft herausfinden, welche Anteile die beiden Faktoren -  $\sigma$ -Lochstärke und Interaktion mit dem Substrat - an der Bildung von Tetrameren haben.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Einfluss der 3D-Adsorptionskonfiguration auf Oberflächensyntheseprozesse mithilfe von Rastersondenmikroskopie und Rastersondenmanipulation untersucht. Die Studie anhand von 9-X-10-(1,1':3',1''-terphenyl-5'-yl)anthracene (X = Br, I) auf Münzmetallsubstraten hat gezeigt, dass die strukturelle Modifikation im Vergleich zum standardmäßig eingesetzten DBBA-Molekül einen um 63° geringeren Diederwinkel von ca. 17° zur Folge hat. Bei Erwärmung der

Probe auf Temperaturen bis zu 690 K wurde festgestellt, dass das XTPA-Molekül überwiegend keine organometallischen Intermediate oder oberflächenstabilisierten Radikale ausbildet, sondern bereits ab Temperaturen von 50 K die Bildung dreidimensionaler Molekülcluster bevorzugt. Mit Hilfe der Rastersondenspitze konnte der Aufbau der Cluster entschlüsselt werden. In einem abschließenden Experiment wurde eine Kreuzkupplung zwischen ITPA und einem flexiblen IBr-TP-Molekül auf einem Cu(111)-Substrat durchgeführt. Dies gelang nur in einem Einzelfall und unter der Ausbildung weiterer kovalenter Bindungen zu einem weiteren Molekül. Zusätzlich wurden durch die hohe Substrattemperatur von 250 °C intramolekulare Ringschließungsreaktionen ausgelöst. Ein Vergleichsexperiment mit ITPA und Iodotriphenylen zeigte, dass dort keine Kreuzkupplung unter der Ausbildung einer kovalenten Bindung möglich war. Ursächlich dafür ist vermutlich die größere Steifigkeit und Planarität des Iodotriphenylens, was eine größere intermolekulare Repulsion verursachte.

Dennoch legen die Ergebnisse des Kreuzkupplungsexperiments von ITPA und IBrTP nahe, dass während des Erwärmens der Probe zunächst eine Ullmannkupplung stattgefunden haben könnte und *anschließend* durch Cyclodehydrogenierung der fünfzählige Ring am ITPA-Molekül gebildet wurde. Mit einer noch präziseren Anpassung der Substrattemperatur oder durch die Wahl eines anderen Substrats könnte sich in Zukunft die Möglichkeit einer gezielten Kreuzkupplung ergeben.

## Anhang A

### Chemische Strukturen

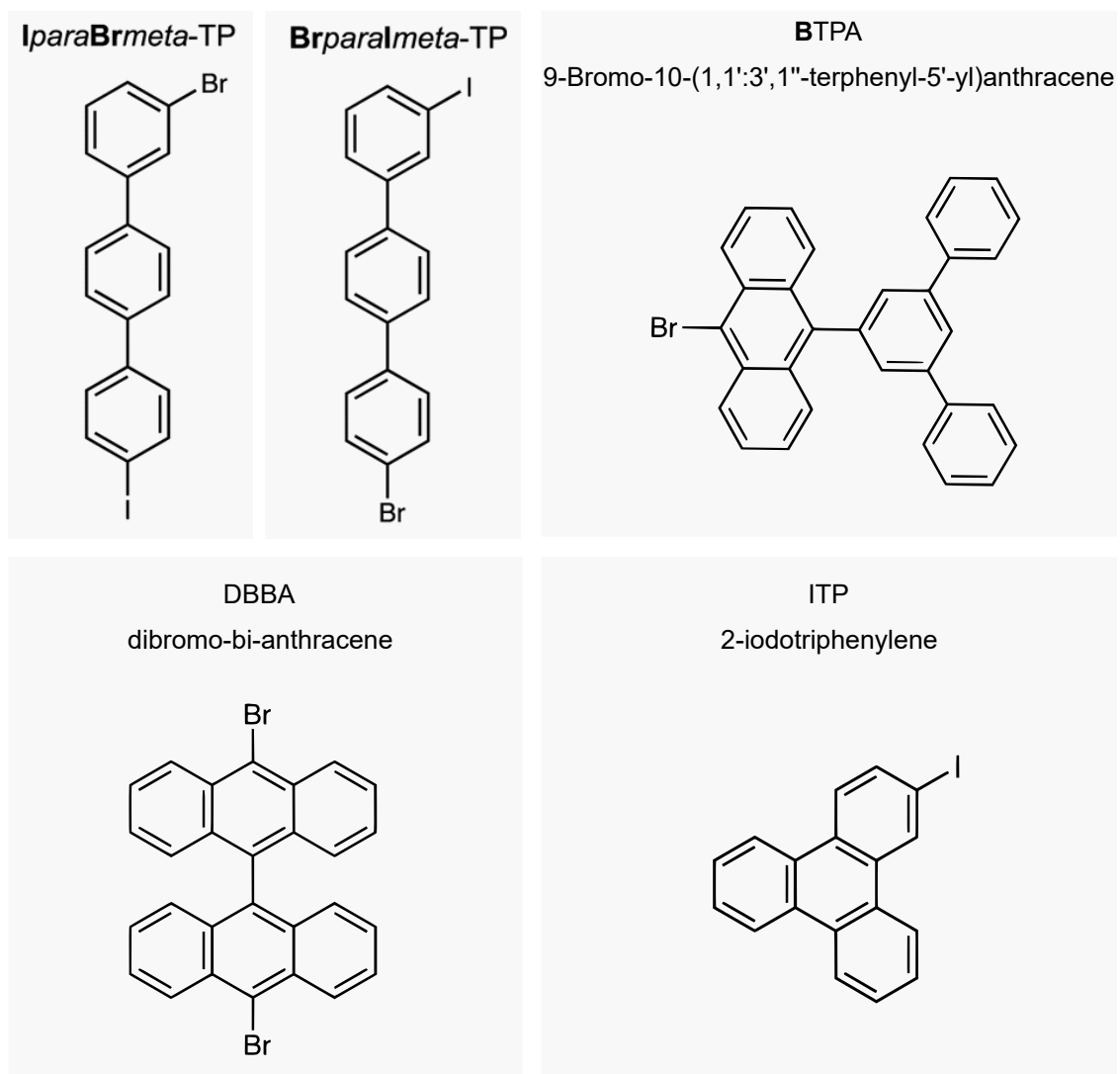


ABBILDUNG A.1: Übersicht über die chemischen Strukturen der in dieser Thesis behandelten Moleküle



## Anhang B

# Ergänzende Dokumentation zur Selbstassemblierung von ITP

### Halbautomatische Klassifizierung selbstassemblierter Cluster

Für die Erstellung der Statistik über selbstassemblierte Cluster kam ein eigens entwickelte Software zum Einsatz, die per Bilderkennung die Cluster anhand Form und Größe nach Monomeren, Dimeren, Trimeren, 3+1-Strukturen und Tetrameren klassifiziert und im Bild markiert. Die Erkennung erfolgt halbautomatisch. Die von der Software ausgegebenen Klassifizierungen werden manuell korrigiert. [Abbildung B.1](#) zeigt anhand eines STM-Übersichtsbildes auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf 65 K die Funktionsweise der Software.

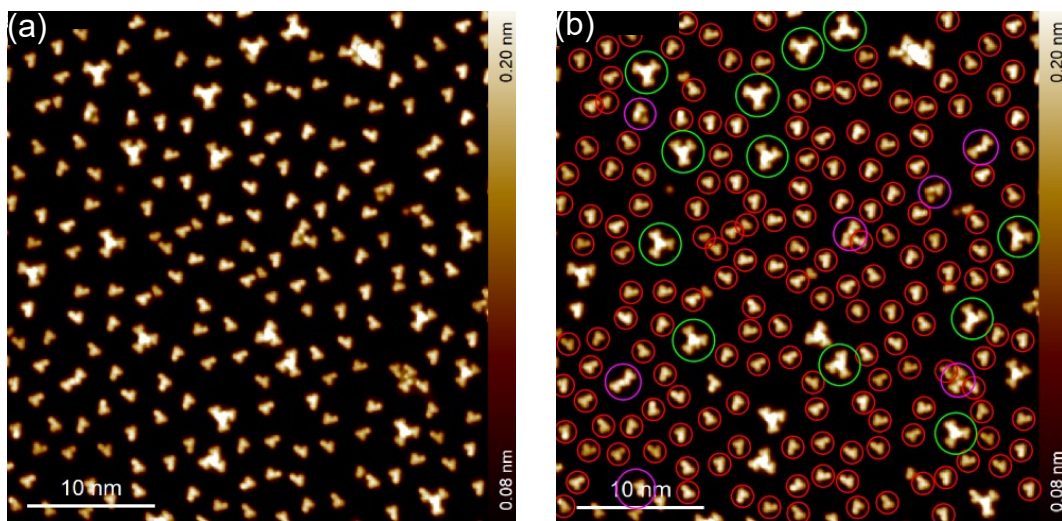


ABBILDUNG B.1: STM-Übersichten zur halbautomatischen Klassifizierung von selbstassemblierten ITP-Strukturen  
(a) Mit CO-funktionalisierter Spitze aufgenommene STM-Topografie auf einer Cu(111)-Oberfläche  
(b) Durch Software erstellte Klassifizierung der selbstassemblierten Cluster. Rot: Monomere, Violett: Dimere, Grün: Trimere

Abbildungsparameter:  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$ ,  $T_{max} = 65 \text{ K}$ , Bedeckung: 356 Monomere je  $50 \text{ nm} \times 50 \text{ nm}$

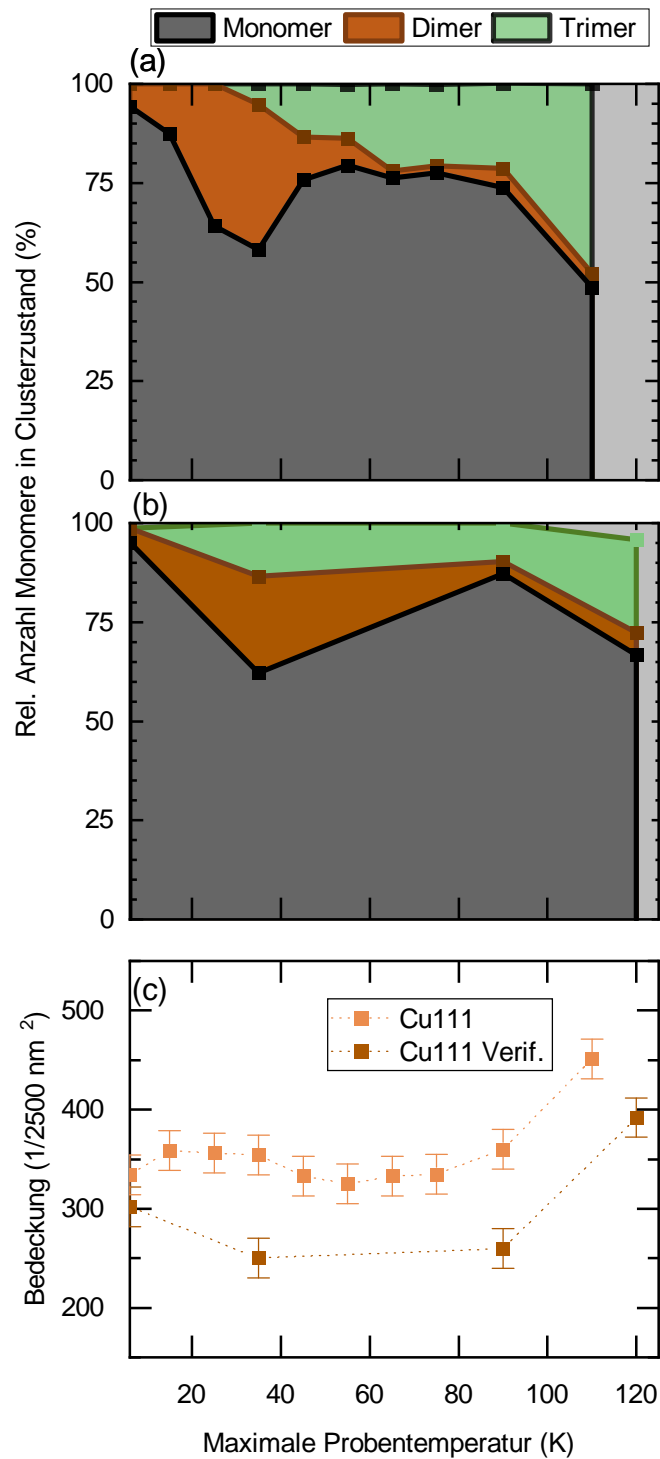


ABBILDUNG B.2: Vergleichsstudie zur Selbstassemblierung auf Cu(111) bei niedrigerer Bedeckung.

(a) Ursprüngliche Messreihe auf Cu(111)

(b) Vergleichsstudie

(c) Vergleich der Substratbedeckungen

Parameter: N = 834

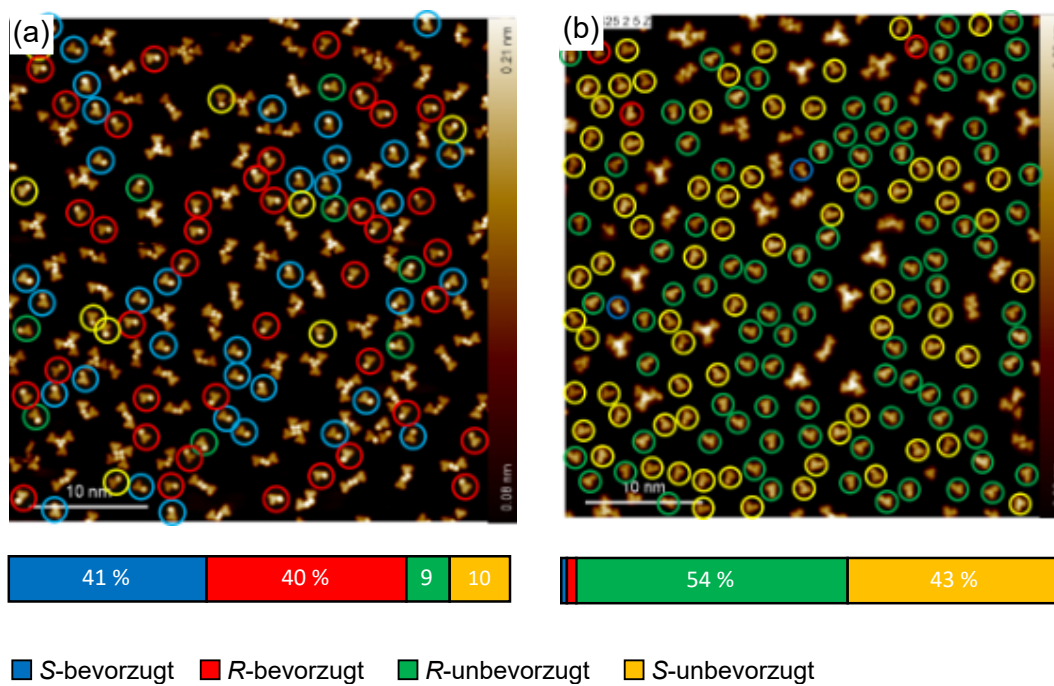


ABBILDUNG B.3: STM-Übersichten der Adsorptionskonfiguration von Monomeren.

(a) Ag(111)

(b) Cu(111)

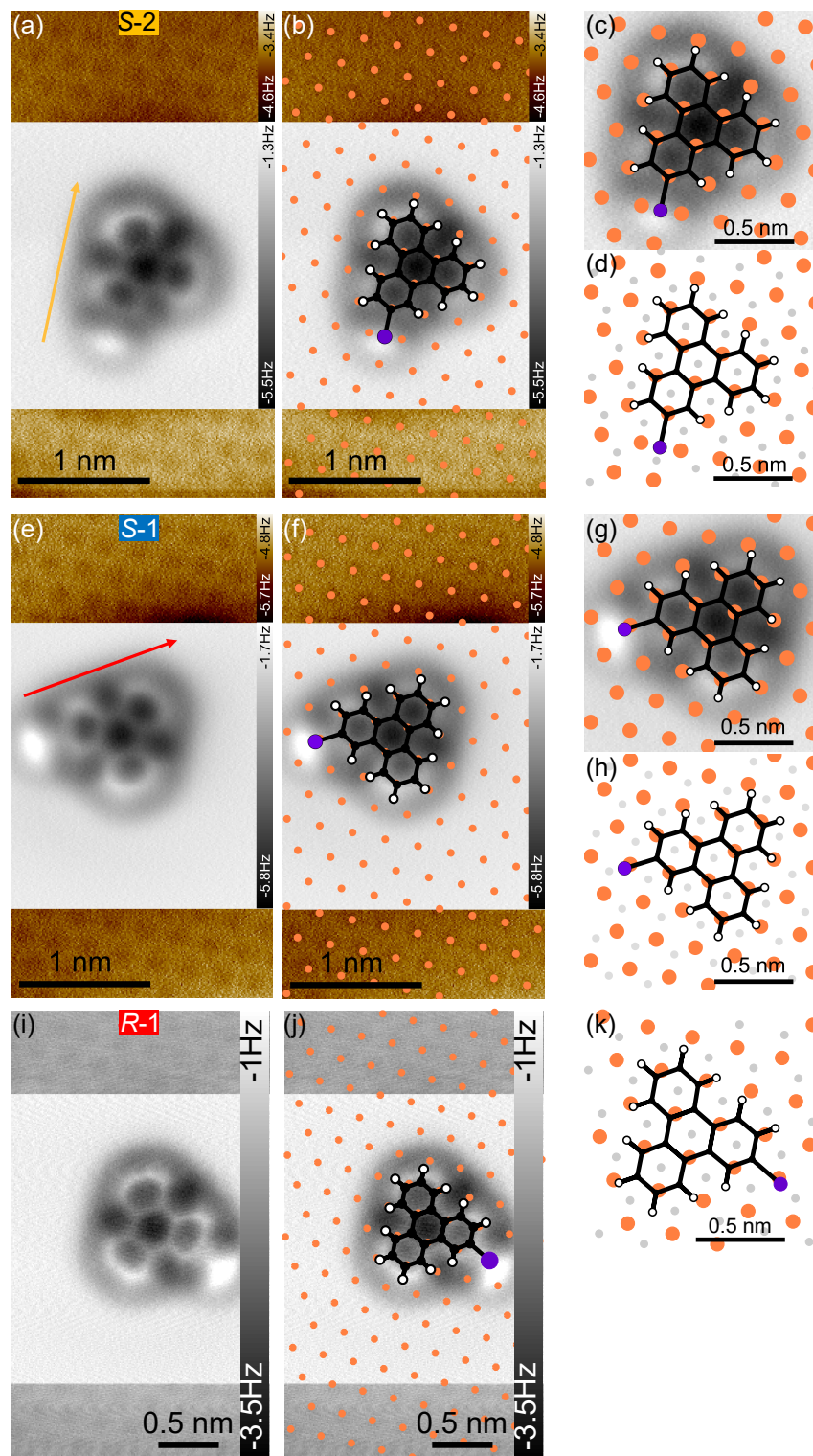


ABBILDUNG B.4: Atomar präzise Adsorptionskonfiguration von Monomeren auf Cu(111)

(a-d) Präferierte Adsorption eines S-ITP

(e-h) Unpräferierte Adsorption eines S-ITP

(i-k) Unpräferierte Adsorption eines R-ITP

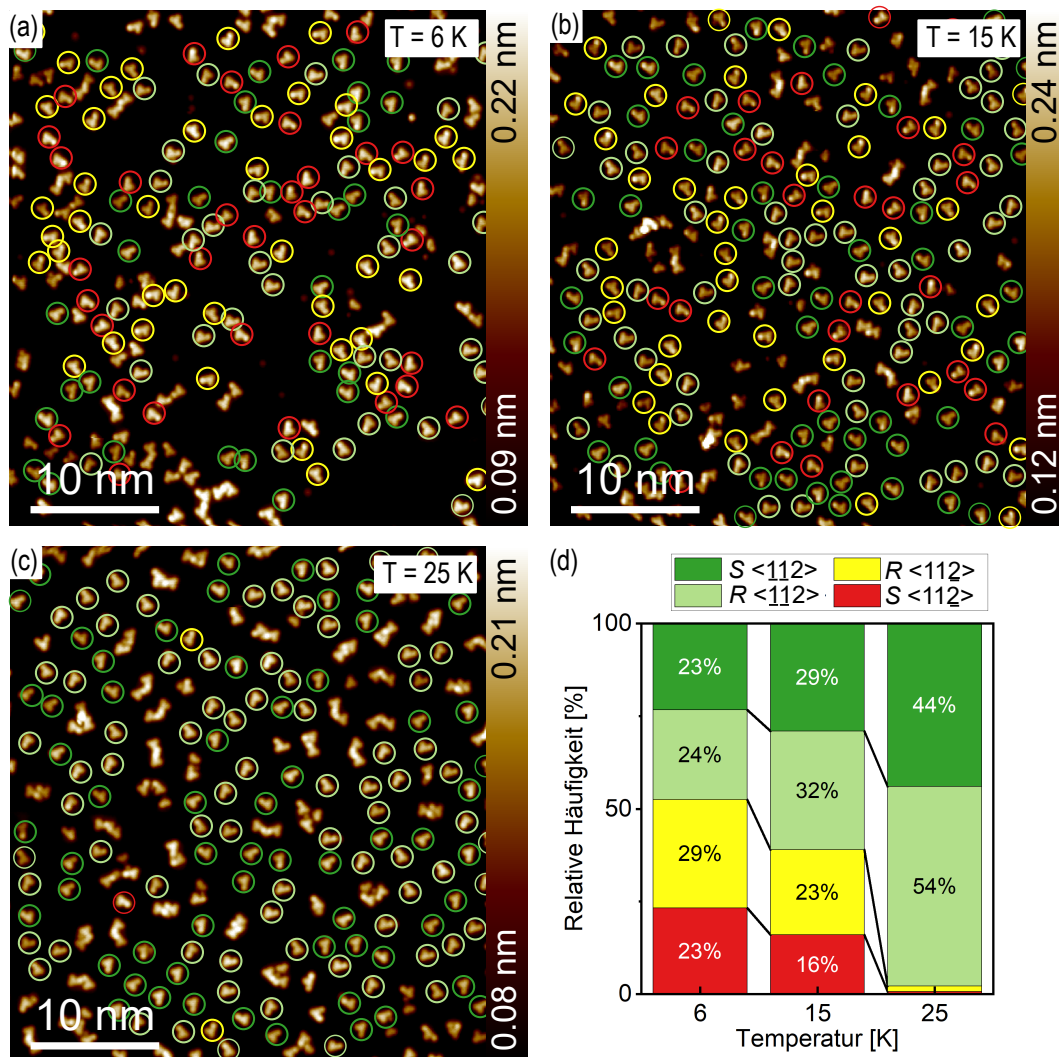


ABBILDUNG B.5: Einrasten der ITP-Monomere auf Cu(111)

(a-c) STM-Übersichtsaufnahmen mit CO-funktionalisierter Spitze zwischen  $T = 6$  K und  $T = 25$  K

(d) Relative Häufigkeit der vier beobachteten Monomerkonfigurationen in Abhängigkeit der maximalen Substrattemperatur.

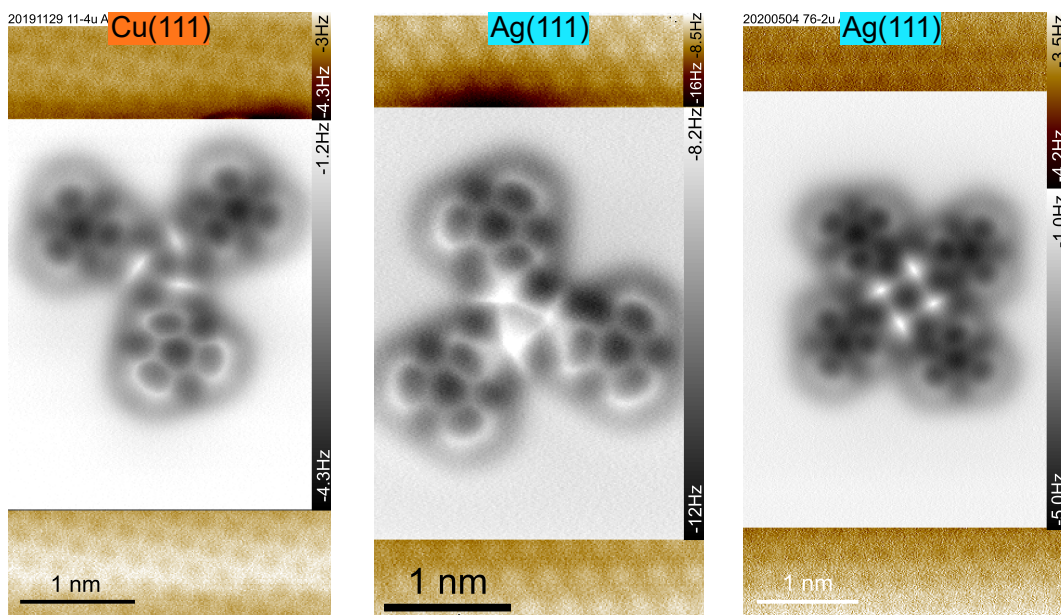


ABBILDUNG B.6: Rohdaten der atomaren Adsorptionsgeometrie selbstassemblierter Strukturen

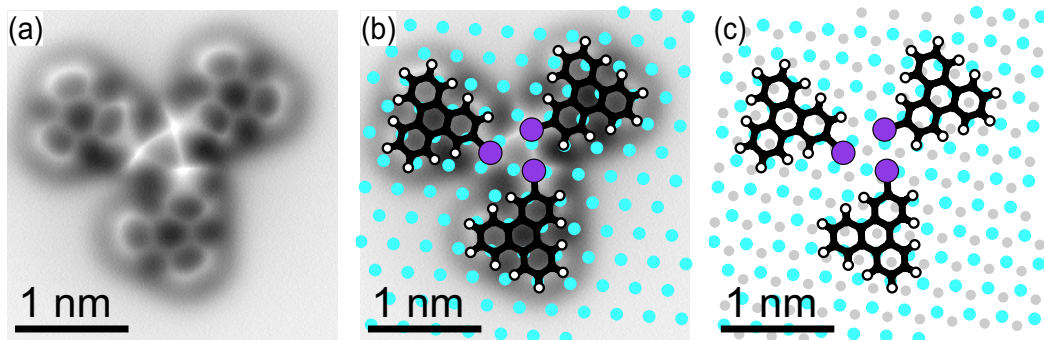


ABBILDUNG B.7: Weitere atomar aufgelöste Adsorptionsgeometrie eines Trimers auf Ag(111)

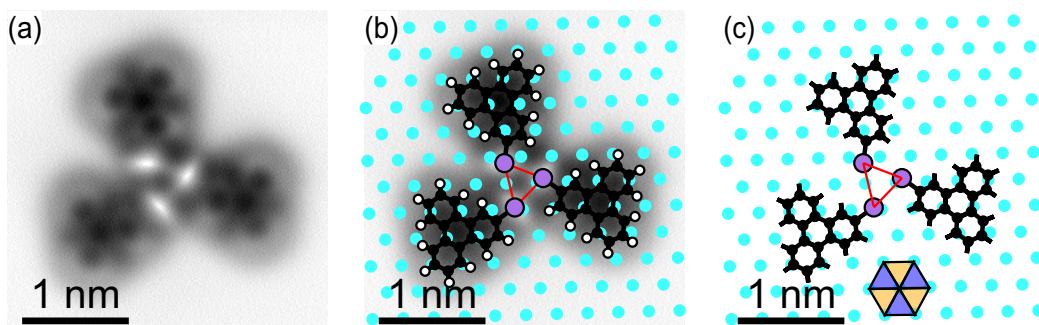


ABBILDUNG B.8: Weitere atomar aufgelöste Adsorptionsgeometrie eines Trimers auf Ag(111)

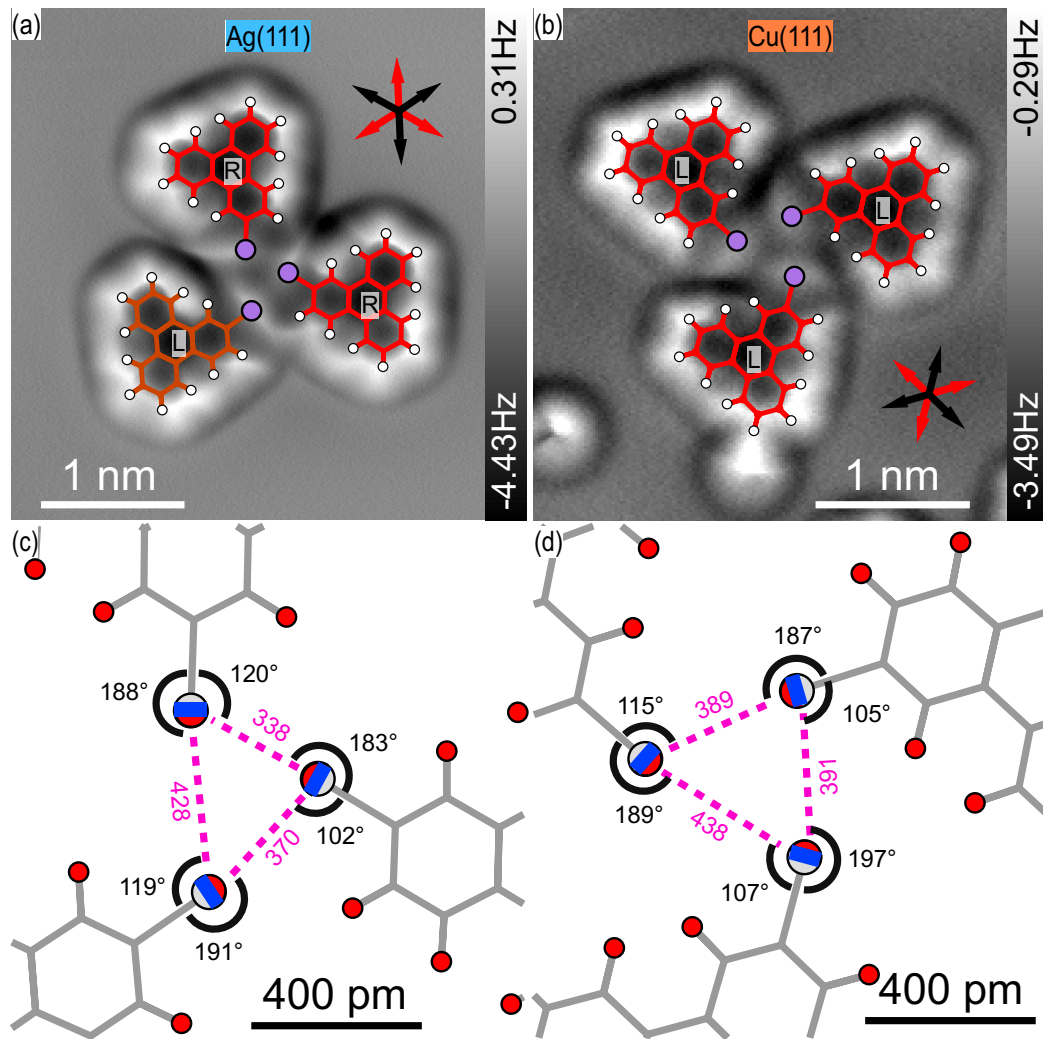


ABBILDUNG B.9: Weitere Trimerkonfigurationen auf Ag(111) und Cu(111)

## B.1 HT-Trimere auf Ag(111)

Bei HT-Trimeren auf Ag(111) beobachtet man immer eine Form, bei der sich zwischen zwei Molekülen eine Wasserstoffbrückenbindung ausbildet (Abb. B.10a). Trotz der zusätzlichen Abstoßung benachbarter Wasserstoffatome (rote Kreise) und der ungünstigeren Adsorptionsposition ist dieses Cluster stabil. Ein anderer denkbarer gedrehter Trimer ist in B.10b dargestellt. Hierbei ist das rotierte Molekül mit entgegengesetzter Händigkeit adsorbiert. Die Halogenbindungsparameter bleiben dadurch unverändert. Im Gegensatz zum beobachteten Trimer ergibt sich keine sterische Hinderung durch eng beieinander positionierte Wasserstoffatome. Es ergibt sich jedoch auch geometrisch kein Ansatzpunkt für die Annahme einer Wasserstoffbrückenbindung zwischen benachbarten Molekülen. Womöglich ist diese Struktur damit nicht stabil und wird nicht beobachtet. Ein weiterer Grund für das Ausbleiben der Beobachtung eines in B.10b gezeigten Trimers ist die leicht unterschiedliche Adsorptionskonfiguration des gedrehten Moleküls in beiden Fällen. Unterschiedliche Molekül-Substrat-Wechselwirkungen können zu verschiedenen Adsorptionsenergien führen und die Bildung spezifischer Konfigurationen erschweren.

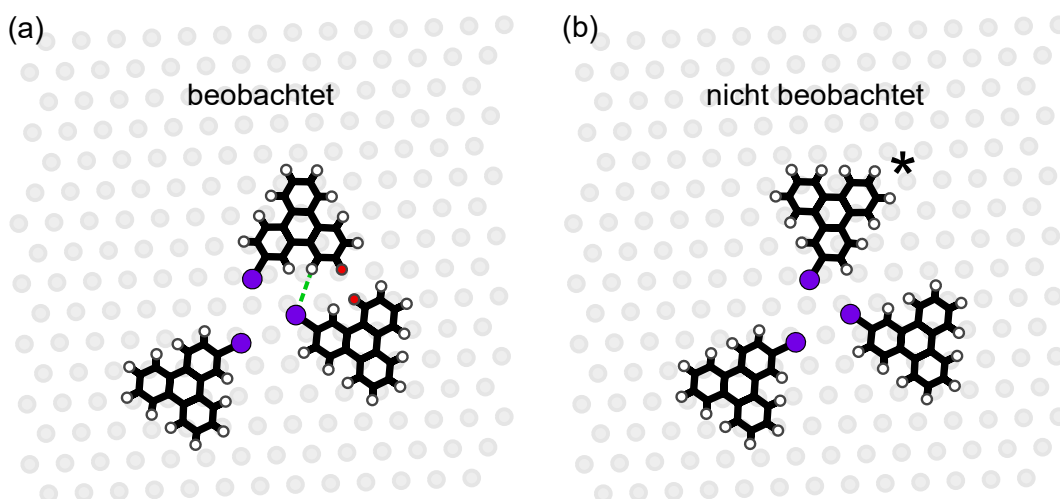


ABBILDUNG B.10: Gedrehte Trimere auf Ag(111)

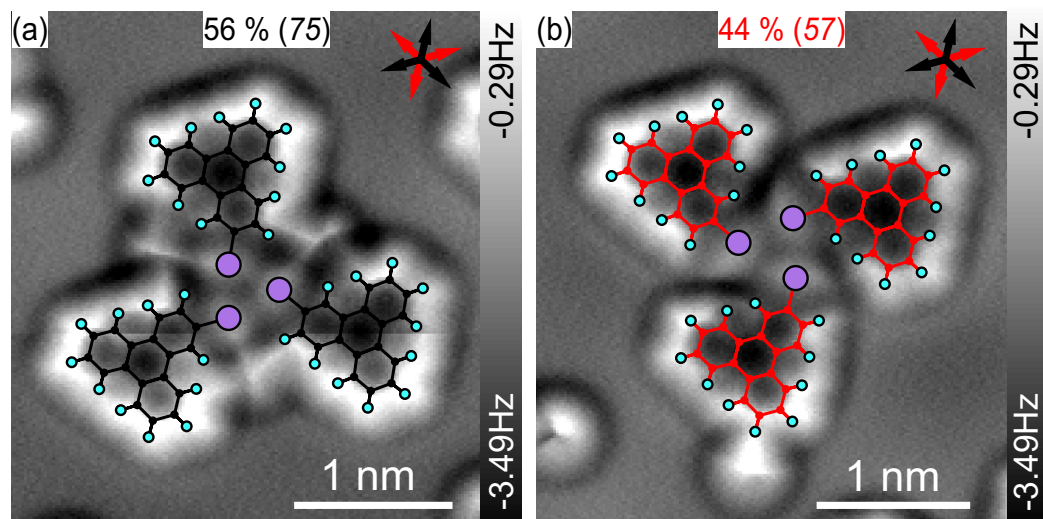


ABBILDUNG B.11: Gedrehte Trimere auf Ag(111)

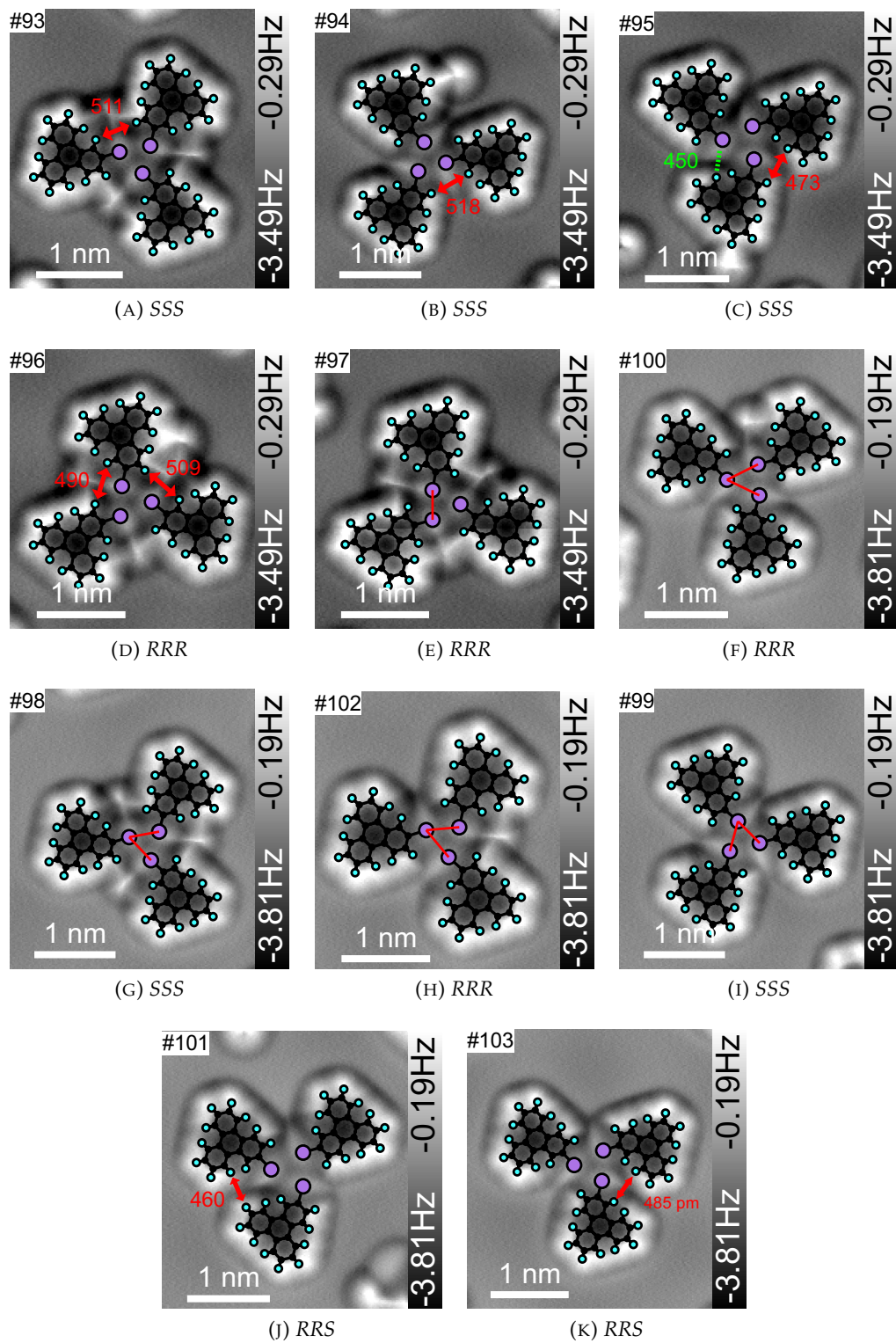


ABBILDUNG B.12: Weitere Trimerkonfigurationen auf Cu(111)

## B.2 Warum Trimere auf Ag(111) rotieren müssen

Die Gitterparameter von Cu(111) und Ag(111) unterscheiden sich deutlich (vgl. Tabelle 2.1). Für die Bildung von Trimeren spielt sowohl die intermolekulare Wechselwirkung - hier hauptsächlich durch Halogenbindung vermittelt - als auch die Adsorption der Moleküle auf der Oberfläche (Molekül-Substrat-Wechselwirkung) eine Rolle. Diese Größen hängen gegenseitig voneinander ab. Beispielsweise kann eine ideale Ausrichtung der Halogene im  $90^\circ$ -Winkel auf einem hexagonalen Substrat eine deutlich ungünstigere Adsorptionsenergie zur Folge haben.

Abb. B.13 zeigt modellhaft anhand von auf Ag(111) adsorbierten Trimeren, warum die azimutalen Adsorptionswinkel der beteiligten Moleküle von denen der isolierten Monomere abweichen. Alle dort gezeigten Moleküle sind so auf dem Substrat eingerastet, wie es für einzelne präferierte (a,b) und unpräferierte (c) Monomere beobachtet wurde.

Im ersten dargestellten Fall (a) sind alle Moleküle so wie präferierte Monomere adsorbiert. Violette Linien zwischen den Halogenen deuten die Wirkrichtung des  $\sigma$ -Loches an. In diesem Fall sind die Halogene nicht auf benachbarte Halogene ausgerichtet und somit eine attraktive Wechselwirkung unwahrscheinlich.

Im zweiten Fall (b) sind die Moleküle ebenfalls wie präferierte Monomere eingerastet. Durch den größeren intermolekularen Abstand sind dort die  $\sigma$ -Löcher auf benachbarte Halogene ausgerichtet. Allerdings ist hierbei die Bindungslänge vermutlich zu groß für eine stabile Bindung.

Im dritten Fall (c) sind die Moleküle wie unpräferierte Monomere eingerastet. Ähnlich zum ersten Fall (a) sind die  $\sigma$ -Löcher nicht auf benachbarte Halogene ausgerichtet und eine stabile Bindung damit unwahrscheinlich.

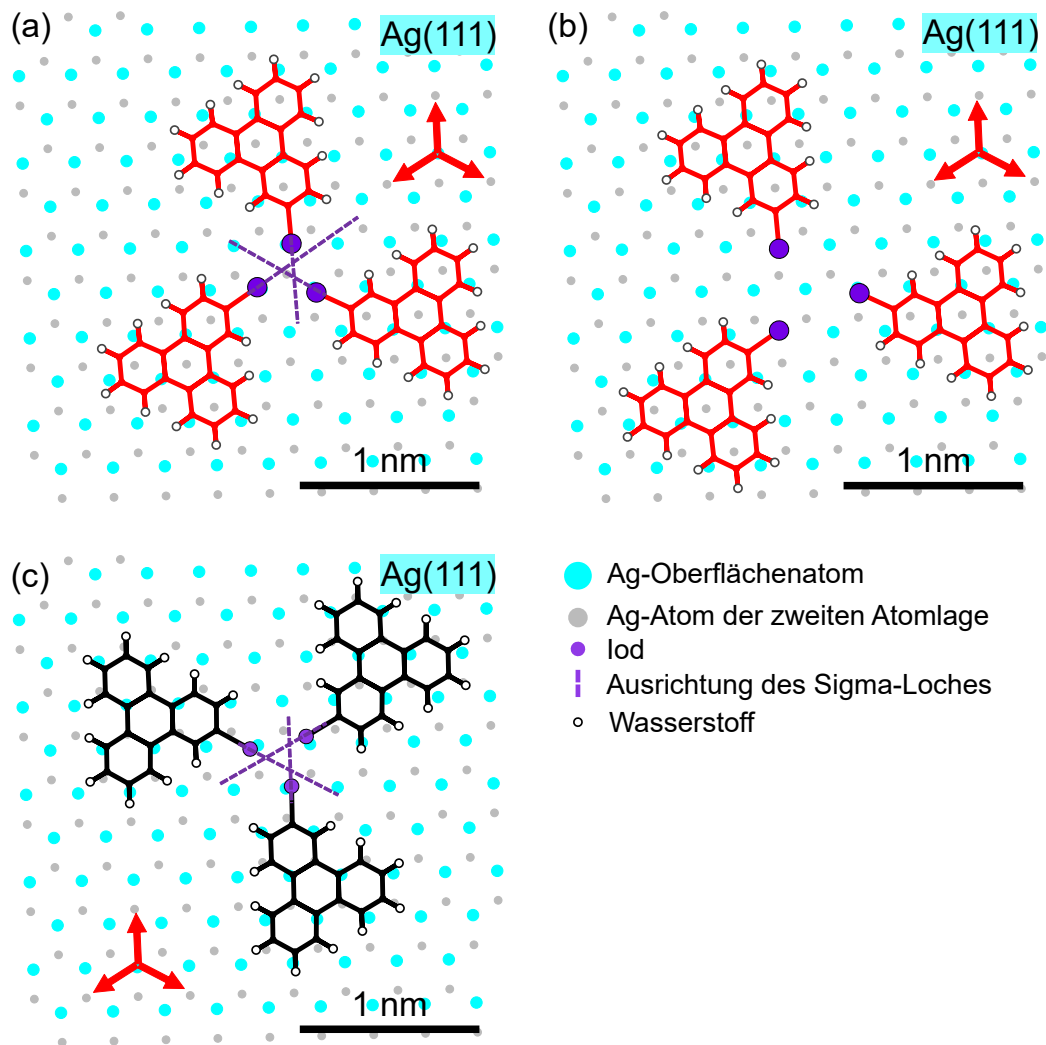


ABBILDUNG B.13: Warum Trimere auf Ag(111) rotieren müssen.

(a) Drei parallel zur  $\langle 112 \rangle$ -Achse eingerastete bevorzugte Monomere.  $\sigma$ -Löcher nicht auf benachbarte Halogene ausgerichtet.

(b) Drei parallel zur  $\langle \bar{1}12 \rangle$ -Achse eingerastete bevorzugte Monomere. Abstand zwischen Halogenen zu groß

(c) Drei antiparallel zur  $\langle 112 \rangle$ -Achse eingerastete unbenutzte Monomere.  $\sigma$ -Löcher nicht auf benachbarte Halogene ausgerichtet.



## **Anhang C**

# **Ergänzende Dokumentation zur BTPA / ITPA**

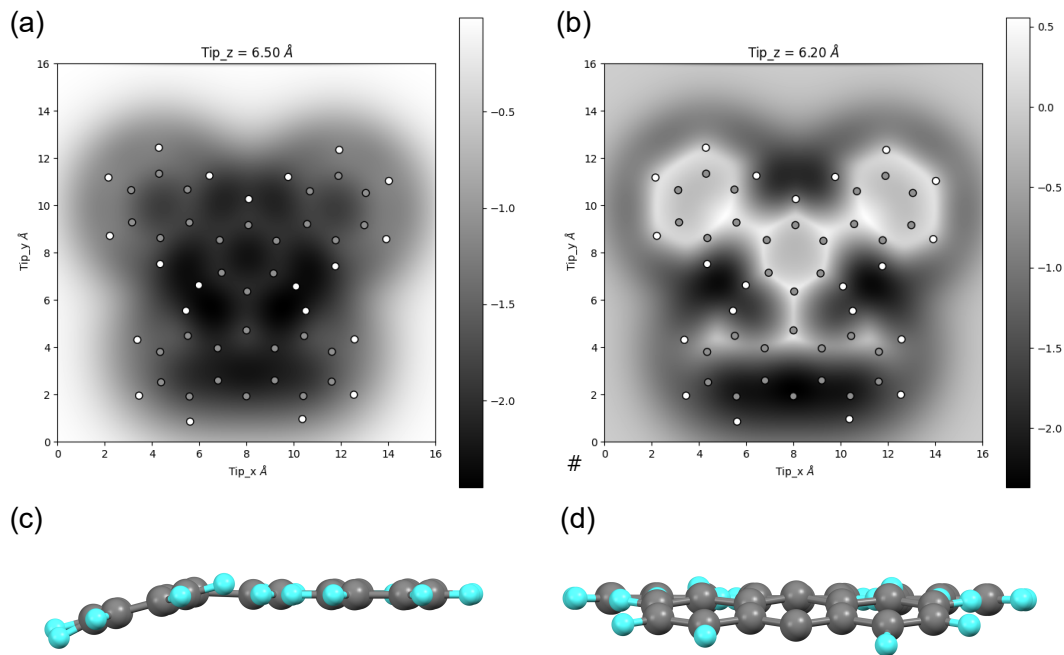


ABBILDUNG C.1: AFM-Simulationen des BTPA-Radikals für eine einheitlich zum Substrat geneigte Anthraceneinheit

(a) Abbildungsabstand von 650 pm

(b) Abbildungsabstand von 620 pm

(c,d) 3D-Ansichten des Kugelstabmodells

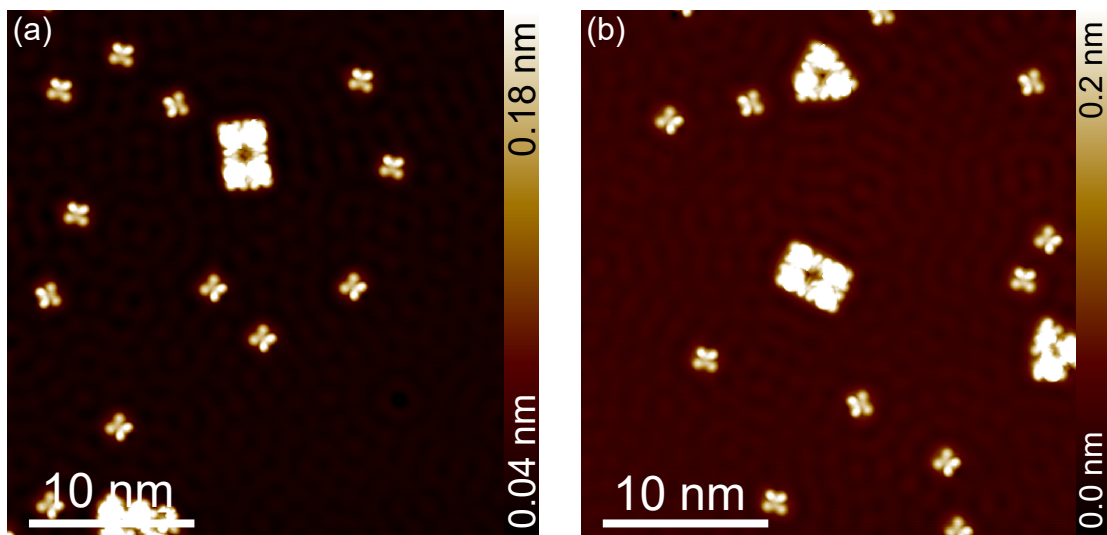


ABBILDUNG C.2: Weitere STM-Übersichtsbilder von BTPA auf Cu(111) nach dem Tempern bei 300 K für 10 min. Neben einzelnen oberflächenstabilisierten Radikalen findet man Cluster von Molekülen.

Abbildungsparameter: (a,b)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$

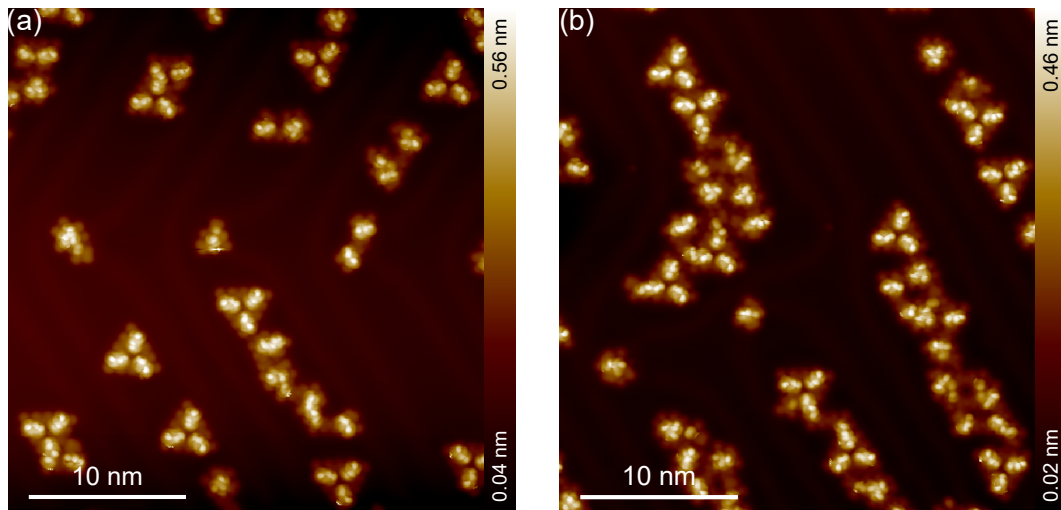


ABBILDUNG C.3: Weitere STM-Übersichtsbilder für BTPA nach Tempern auf 250 °C

Abbildungsparameter:  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$

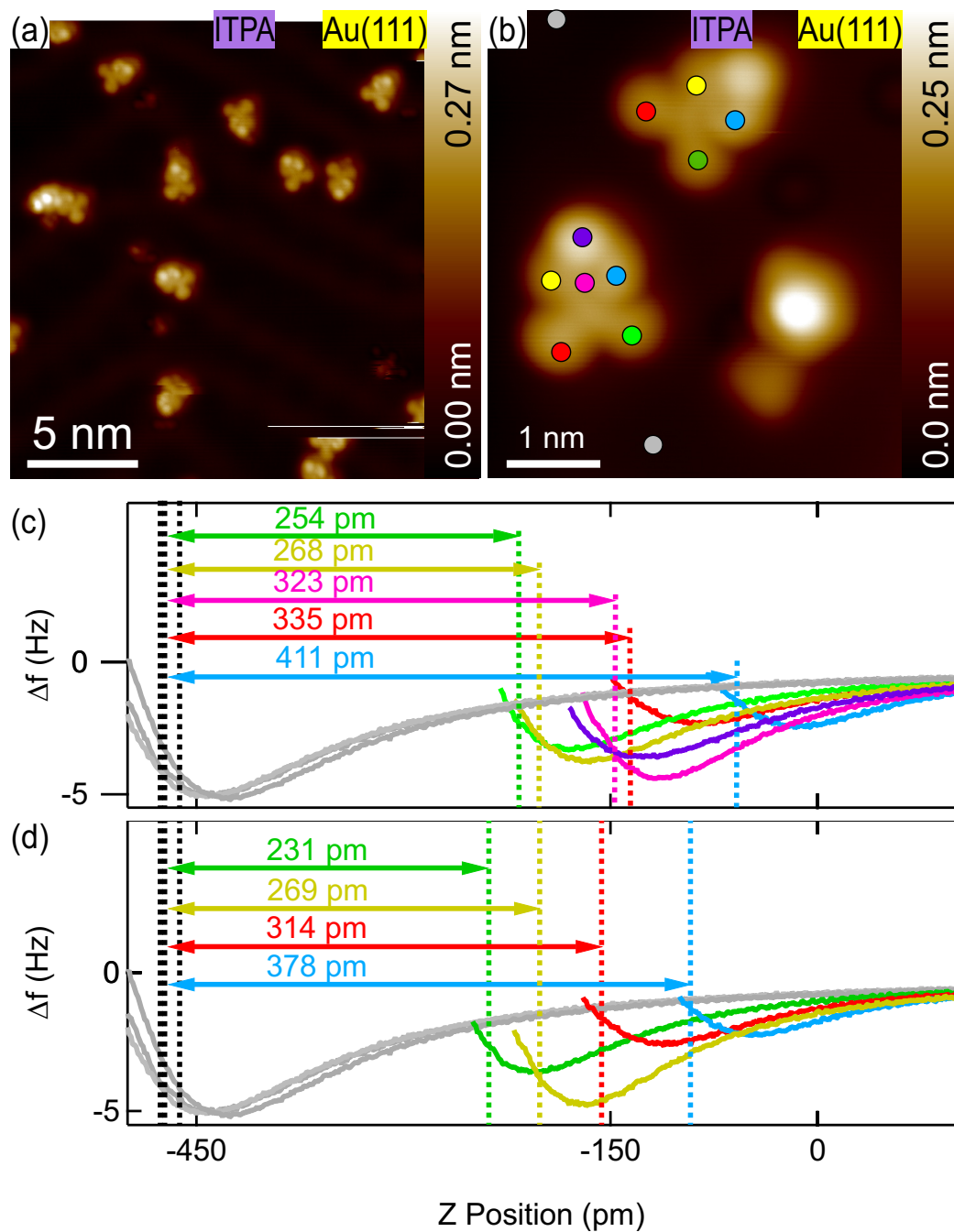


ABBILDUNG C.4: Spektroskopiekurven zur Adsorptionshöhenbestimmung von ITPA auf Au(111)

(a) STM-Übersichtsbild

(b) Detailansicht zweier ITPA-Monomere

(c)  $\Delta f(z)$ -Spektroskopiekurven des linken Moleküls aus (b)

(d)  $\Delta f(z)$ -Spektroskopiekurven des rechten Moleküls aus (b)

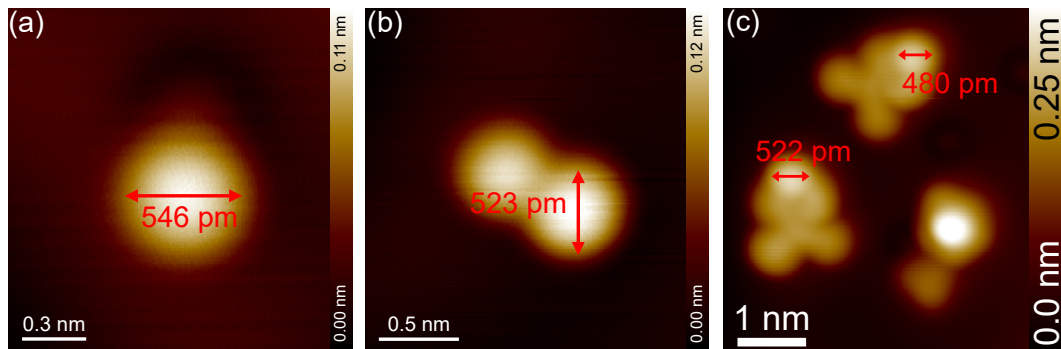


ABBILDUNG C.5: STM-Aufnahmen von Iod auf Au(111)

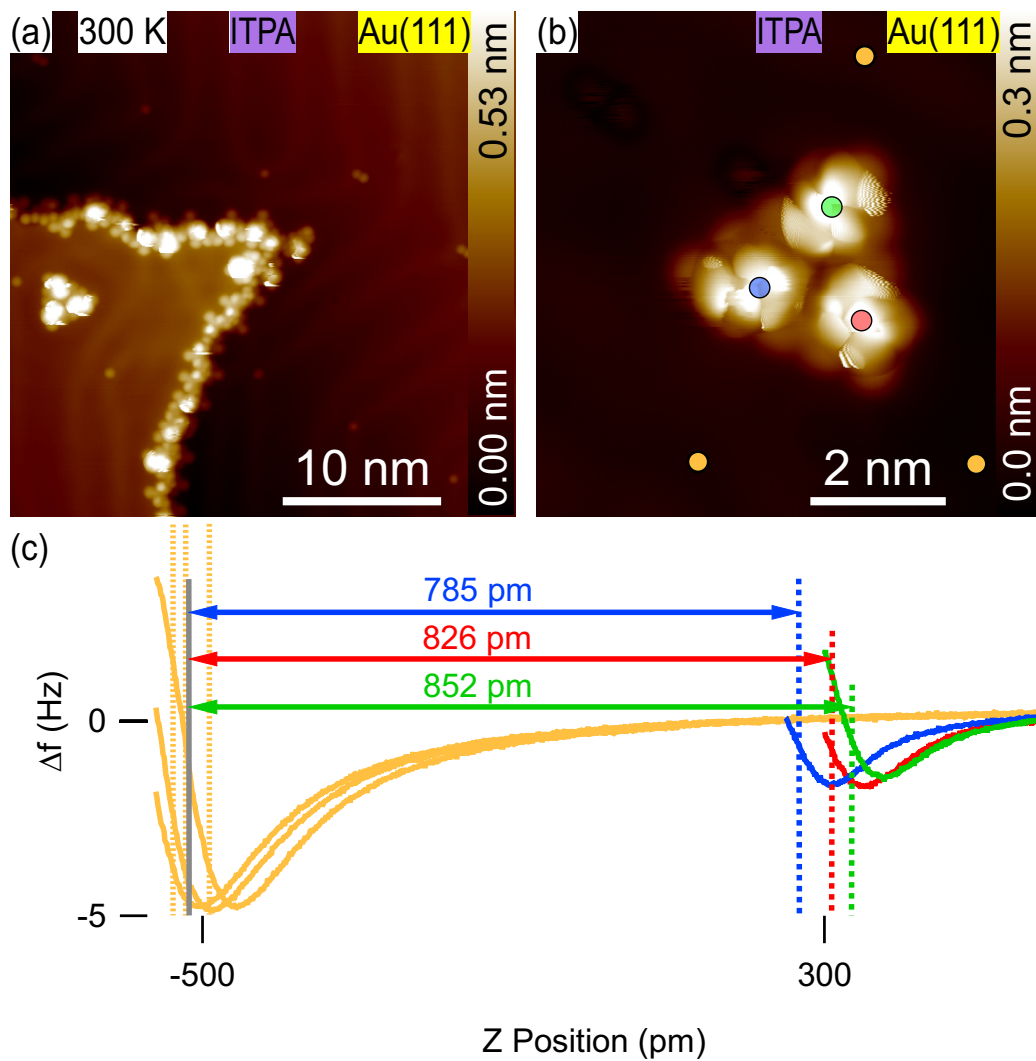


ABBILDUNG C.6: Spektroskopien des 3-Clusters von ITPA-Molekülen auf Au(111)

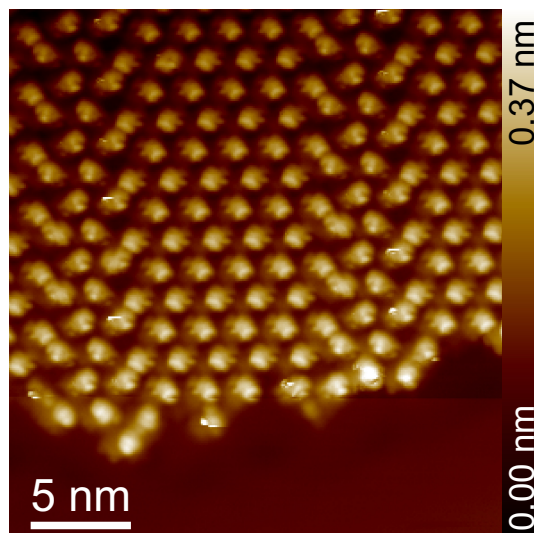


ABBILDUNG C.7: Inseln mit hexagonaler Symmetrie der Clustermerkmale auf Ag(111) nach Tempern auf 100 °C

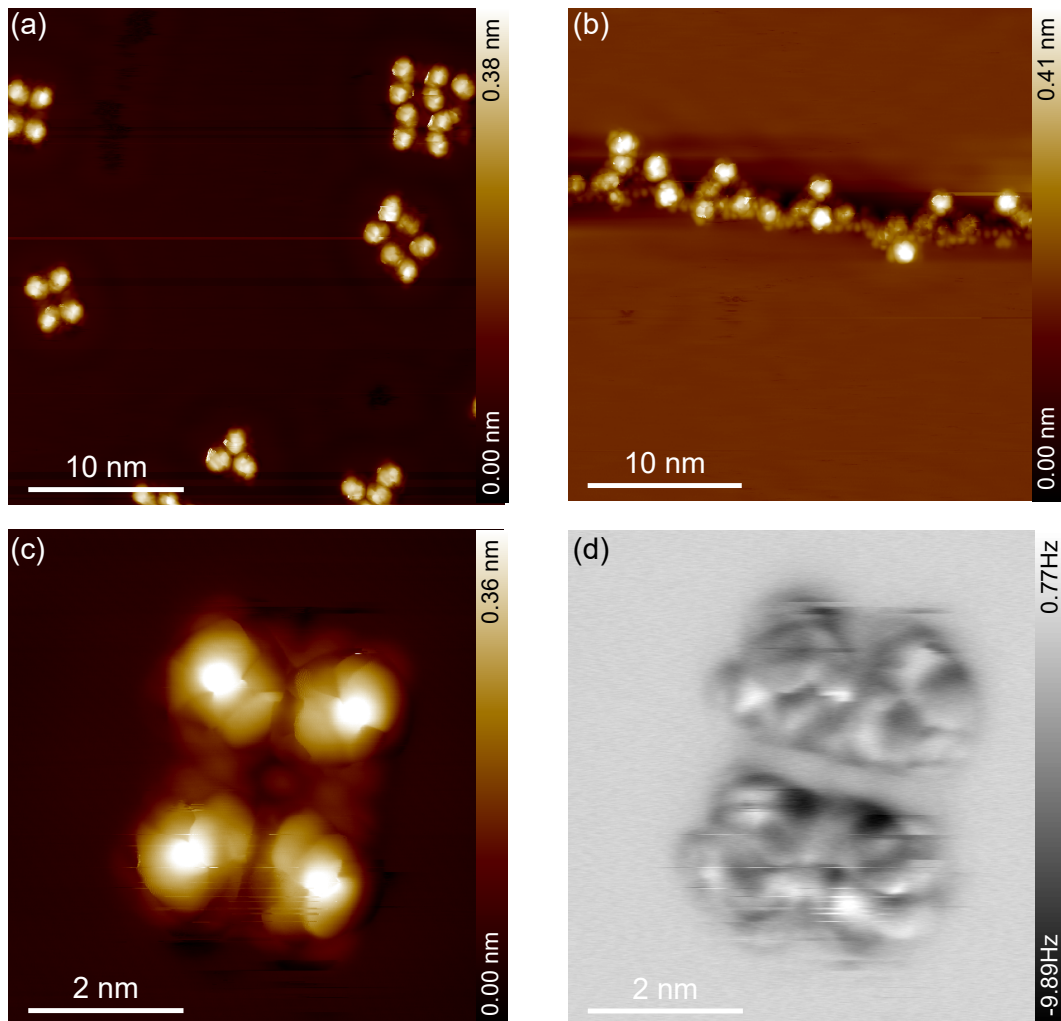


ABBILDUNG C.8: Clusterbildung von ITPA-Molekülen auf dem Ag(111)-Substrat nach dem Tempern auf 200 °C

- (a) STM-Übersichtsaufnahme auf einer Terrasse
- (b) STM-Übersichtsaufnahme entlang einer horizontalen Stufenkante
- (c) STM-Detailansicht
- (d) Frequenzverschiebungskanal der STM-Aufnahme in (c)

Abbildungsparameter: (a-d)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA

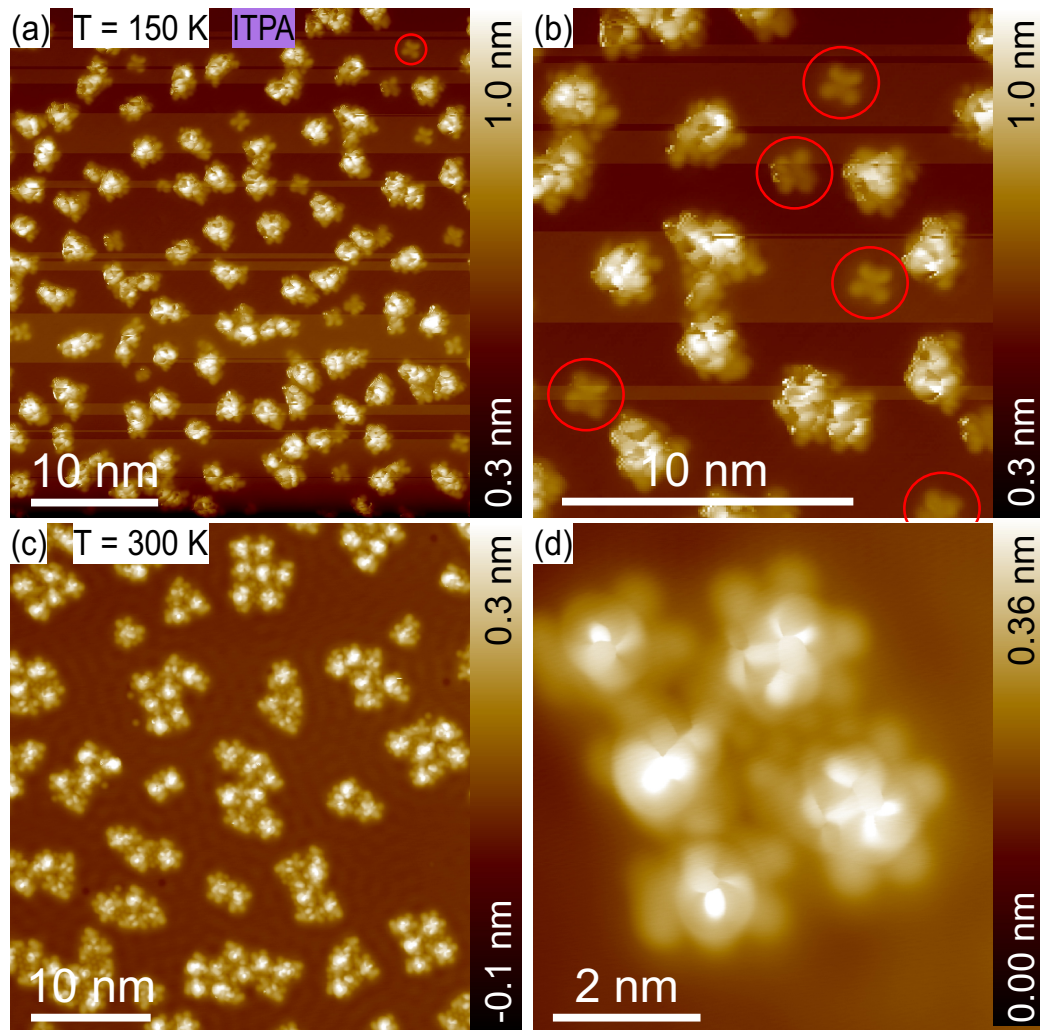


ABBILDUNG C.9: Reaktionsweg von ITPA auf Cu(111) bis 300 K.

- (a) STM-Übersicht nach der Dissoziation der C-I-Bindung durch Erwärmen auf  $T = 150$  K  
 (b) Detailansicht von (a). Rote Kreise: Oberflächenstabilisierte Radikale  
 (c) STM-Übersicht nach dem Erwärmen auf  $T = 300$  K  
 (d) Detailansicht mehrerer Molekülcluster

Abbildungsparameter: (a-c)  $U = 500$  mV,  $I = 5$  pA, (d)  $U = 100$  mV,  $I = 10$  pA

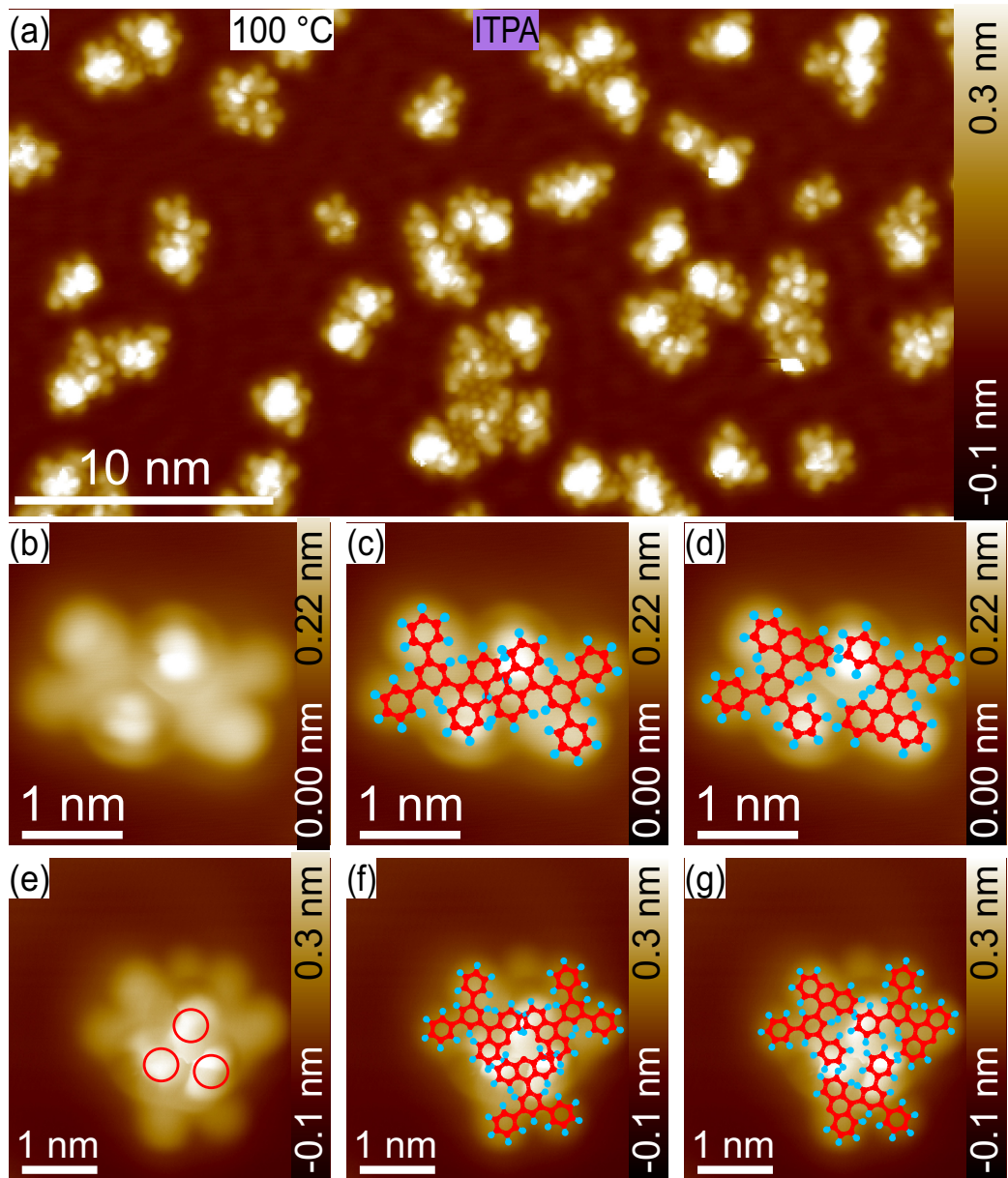


ABBILDUNG C.10: Resultierende ITPA-Strukturen auf Cu(111) nach dem Erwärmen auf 100 °C

(a) Übersichtsbild nach dem Erwärmen auf 100 °C

(b-d) Dimer-ähnliche Struktur und vermutete Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle

(e-g) Trimer-ähnliche Struktur und vermutete Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle

Abbildungsparameter: (a-g)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$

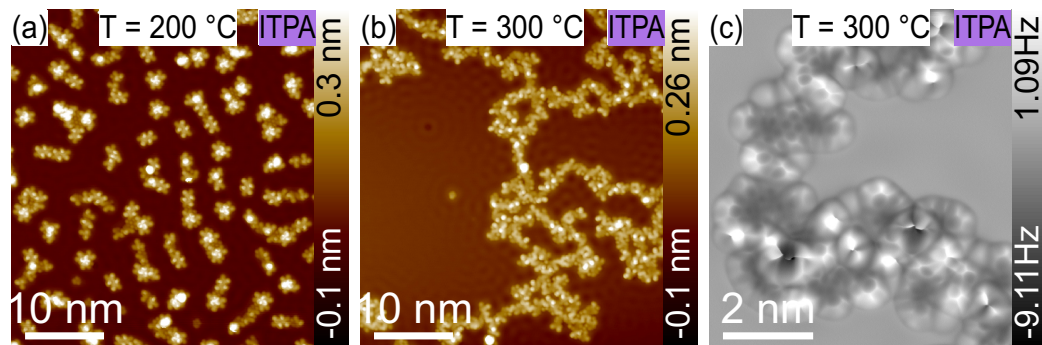


ABBILDUNG C.11: Resultierende ITPA-Strukturen auf Cu(111) je nach dem Erwärmen auf 200 °C und 300 °C

(a) STM-Übersichtsbild nach dem Erwärmen auf 200 °C

(a) STM-Übersichtsbild nach dem Erwärmen auf 300 °C

(a) AFM-Übersichtsbild nach dem Erwärmen auf 300 °C

Abbildungsparameter: (a,b)  $U = 100 \text{ mV}$ ,  $I = 10 \text{ pA}$ , (c)  $U = 7 \text{ mV}$ ,  $I = 2 \text{ pA}$

## Literatur

- [AJM19] Maryam Abyazisani, Vishakya Jayalatharachchi und Jennifer MacLeod. „2.14 - Directed On-Surface Growth of Covalently-Bonded Molecular Nanostructures“. en. In: *Comprehensive Nanoscience and Nanotechnology (Second Edition)*. Hrsg. von David L. Andrews, Robert H. Lipson und Thomas Nann. Oxford: Academic Press, Jan. 2019, S. 299–326. DOI: [10.1016/B978-0-12-803581-8.09239-0](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09239-0).
- [Alb+98] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne u. a. „Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity“. en. In: *Journal of Applied Physics* 69.2 (Juni 1998), S. 668. DOI: [10.1063/1.347347](https://doi.org/10.1063/1.347347).
- [AMS12] T. Aida, E. W. Meijer und S. I. Stupp. „Functional Supramolecular Polymers“. In: *Science* 335.6070 (Feb. 2012). Publisher: American Association for the Advancement of Science, S. 813–817. DOI: [10.1126/science.1205962](https://doi.org/10.1126/science.1205962).
- [AP16] Autumn School on Correlated Electrons und Eva Pavarini, Hrsg. *Quantum materials: experiments and theory lecture notes of the Autumn School on Correlated Electrons 2016*. en. OCLC: 1188044194. 2016.
- [AR58] A. L. Allred und E. G. Rochow. „A scale of electronegativity based on electrostatic force“. en. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 5.4 (Jan. 1958), S. 264–268. DOI: [10.1016/0022-1902\(58\)80003-2](https://doi.org/10.1016/0022-1902(58)80003-2).
- [Auf+04] Pascal Auffinger, Franklin A. Hays, Eric Westhof u. a. „Halogen bonds in biological molecules“. eng. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 101.48 (Nov. 2004), S. 16789–16794. DOI: [10.1073/pnas.0407607101](https://doi.org/10.1073/pnas.0407607101).
- [Bar61] J. Bardeen. „Tunnelling from a Many-Particle Point of View“. In: *Physical Review Letters - PHYS REV LETT* 6 (Jan. 1961), S. 57–59. DOI: [10.1103/PhysRevLett.6.57](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.6.57).
- [Ben+13] Patrick B. Bennett, Zahra Pedramrazi, Ali Madani u. a. „Bottom-up graphene nanoribbon field-effect transistors“. In: *Applied Physics Letters* 103.25 (Dez. 2013), S. 253114. DOI: [10.1063/1.4855116](https://doi.org/10.1063/1.4855116).
- [BHS13a] Jonas Björk, Felix Hanke und Sven Stafström. „Mechanisms of Halogen-Based Covalent Self-Assembly on Metal Surfaces“. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.15 (Apr. 2013), S. 5768–5775. DOI: [10.1021/ja400304b](https://doi.org/10.1021/ja400304b).

- [Bie+10] Marco Bieri, Manh-Thuong Nguyen, Oliver Gröning u. a. „Two-Dimensional Polymer Formation on Surfaces: Insight into the Roles of Precursor Mobility and Reactivity“. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.46 (Nov. 2010), S. 16669–16676. DOI: [10.1021/ja107947z](https://doi.org/10.1021/ja107947z).
- [Bj6] J. Björk. „Reaction mechanisms for on-surface synthesis of covalent nanostructures“. en. In: 28.8 (Feb. 2016), S. 083002. DOI: [10.1088/0953-8984/28/8/083002](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/8/083002).
- [BMR97] L. Bartels, G. Meyer und K.-H. Rieder. „Controlled vertical manipulation of single CO molecules with the scanning tunneling microscope: A route to chemical contrast“. In: *Applied Physics Letters* 71.2 (Juli 1997), S. 213–215. DOI: [10.1063/1.119503](https://doi.org/10.1063/1.119503).
- [BP13] Barbara Bankiewicz und Marcin Palusiak. „The shape of the halogen atom - Anisotropy of electron distribution and its dependence on basis set and method used“. In: *Structural Chemistry* 24 (Aug. 2013). DOI: [10.1007/s11224-012-0157-1](https://doi.org/10.1007/s11224-012-0157-1).
- [BQG86] G. Binnig, C. F. Quate und Ch. Gerber. „Atomic Force Microscope“. In: *Physical Review Letters* 56.9 (März 1986), S. 930–933. DOI: [10.1103/PhysRevLett.56.930](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930).
- [BR86] G Binnig und H Rohrer. „Scanning Tunneling Microscopy“. In: *IBM J. Res. Dev.* 30.4 (Juli 1986), S. 355–369.
- [Bro+12] C. Bronner, F. Leyssner, S. Stremlau u. a. „Electronic structure of a subnanometer wide bottom-up fabricated graphene nanoribbon: End states, band gap, and dispersion“. In: *Physical Review B* 86.8 (Aug. 2012). Publisher: American Physical Society, S. 085444. DOI: [10.1103/PhysRevB.86.085444](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.085444).
- [Bro+18] Christopher Bronner, Rebecca A. Durr, Daniel J. Rizzo u. a. „Hierarchical On-Surface Synthesis of Graphene Nanoribbon Heterojunctions“. In: *ACS Nano* 12.3 (März 2018), S. 2193–2200. DOI: [10.1021/acsnano.7b08658](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b08658).
- [Buc+11a] Florian Buchner, Jie Xiao, Elisabeth Zillner u. a. „Diffusion, Rotation, and Surface Chemical Bond of Individual 2H-Tetraphenylporphyrin Molecules on Cu(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.49 (Dez. 2011). Publisher: American Chemical Society, S. 24172–24177. DOI: [10.1021/jp206675u](https://doi.org/10.1021/jp206675u).
- [Bui+09] Thai Thanh Thu Bui, Slimane Dahaoui, Claude Lecomte u. a. „The Nature of Halogen-Halogen Interactions: A Model Derived from Experimental Charge-Density Analysis“. de. In: *Angewandte Chemie* 121.21 (2009). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/ange.200805739>, S. 3896–3899. DOI: [10.1002/ange.200805739](https://doi.org/10.1002/ange.200805739).

- [Cai+10] Jinming Cai, Pascal Ruffieux, Rached Jaafar u. a. „Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons“. en. In: *Nature* 466.7305 (Juli 2010), S. 470–473. DOI: [10.1038/nature09211](https://doi.org/10.1038/nature09211).
- [Cav+16] Gabriella Cavallo, Pierangelo Metrangolo, Roberto Milani u. a. „The Halogen Bond“. In: *Chemical Reviews* 116.4 (Feb. 2016), S. 2478–2601. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00484](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00484).
- [CBB19] Laure-Elie Carloni, C. Grazia Bezzu und Davide Bonifazi. „Patterning Porous Networks through Self-Assembly of Programmed Biomacromolecules“. en. In: *Chemistry – A European Journal* 25.71 (2019). eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.201902576>, S. 16179–16200. DOI: [10.1002/chem.201902576](https://doi.org/10.1002/chem.201902576).
- [CCSO18] Martina Corso, Eduard Carbonell-Sanromà und Dimas G. de Oteyza. „Bottom-Up Fabrication of Atomically Precise Graphene Nanoribbons“. en. In: *On-Surface Synthesis II*. Hrsg. von Dimas G. de Oteyza und Celia Rogero. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 113–152. DOI: [10.1007/978-3-319-75810-7\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75810-7_6).
- [Che07a] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. en\_US. Oxford University Press, 2007.
- [Che07b] C. Julian Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy: Second Edition*. eng. Oxford: Oxford University Press, 2007. DOI: [10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001](https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199211500.001.0001).
- [Chu+11] Kyung-Hoon Chung, Jihun Park, Kye Yeop Kim u. a. „Polymorphic porous supramolecular networks mediated by halogen bonds on Ag(111)“. en. In: *Chemical Communications* 47.41 (Okt. 2011), S. 11492–11494. DOI: [10.1039/C1CC14679C](https://doi.org/10.1039/C1CC14679C).
- [Cla+07] Timothy Clark, Matthias Hennemann, Jane S. Murray u. a. „Halogen bonding: the sigma-hole. Proceedings of "Modeling interactions in biomolecules II", Prague, September 5th-9th, 2005“. eng. In: *Journal of Molecular Modeling* 13.2 (Feb. 2007), S. 291–296. DOI: [10.1007/s00894-006-0130-2](https://doi.org/10.1007/s00894-006-0130-2).
- [CLE93] M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler. „Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas“. en. In: *Nature* 363.6429 (Juni 1993). Number: 6429 Publisher: Nature Publishing Group, S. 524–527. DOI: [10.1038/363524a0](https://doi.org/10.1038/363524a0).
- [CO19] Sylvain Clair und Dimas G. de Oteyza. „Controlling a Chemical Coupling Reaction on a Surface: Tools and Strategies for On-Surface Synthesis“. In: *Chemical Reviews* 119.7 (Apr. 2019), S. 4717–4776. DOI: [10.1021/acs.chemrev.8b00601](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00601).
- [CSX18] Liangliang Cai, Qiang Sun und Wei Xu. „Dehydrogenative and Dehalogenative Homocoupling Reactions of C–X Groups on Metal Surfaces“.

- en. In: *On-Surface Synthesis II*. Hrsg. von Dimas G. de Oteyza und Celia Rogero. *Advances in Atom and Single Molecule Machines*. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 63–81. DOI: [10.1007/978-3-319-75810-7\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75810-7_4).
- [Dai08] John Daintith. „Lennard-Jones Potential“. en. In: *A Dictionary of Chemistry*. Hrsg. von John Daintith. Oxford University Press, 2008.
- [Dai+16] Jingya Dai, Qitang Fan, Tao Wang u. a. „The role of the substrate structure in the on-surface synthesis of organometallic and covalent oligophenylene chains“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 18.30 (2016). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 20627–20634.
- [Des+13] Gautam R. Desiraju, P. Shing Ho, Lars Kloo u. a. „Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013)“. en. In: *Pure and Applied Chemistry* 85.8 (Juli 2013), S. 1711–1713. DOI: [10.1351/PAC-REC-12-05-10](https://doi.org/10.1351/PAC-REC-12-05-10).
- [Des95] Gautam R. Desiraju. „Supramolecular Synthons in Crystal Engineering—A New Organic Synthesis“. en. In: *Angewandte Chemie International Edition in English* 34.21 (1995), S. 2311–2327. DOI: [10.1002/anie.199523111](https://doi.org/10.1002/anie.199523111).
- [DG+16] Marco Di Giovannantonio, Massimo Tomellini, Josh Lipton-Duffin u. a. „Mechanistic Picture and Kinetic Analysis of Surface-Confined Ullmann Polymerization“. In: *Journal of the American Chemical Society* 138.51 (Dez. 2016), S. 16696–16702. DOI: [10.1021/jacs.6b09728](https://doi.org/10.1021/jacs.6b09728).
- [DJB21] Daniel A. Decato, Eric A. John und Orion B. Berryman. „Halogen Bonding: An Introduction“. en. In: *Halogen Bonding in Solution*. Section: 1 \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/9783527825738.ch1>. John Wiley & Sons, Ltd, 2021, S. 1–41. DOI: [10.1002/9783527825738.ch1](https://doi.org/10.1002/9783527825738.ch1).
- [DRPFG21] Justyna Dominikowska, Agnieszka J. Rybarczyk-Pirek und Célia Fonseca Guerra. „Lack of Cooperativity in the Triangular X<sub>3</sub> Halogen-Bonded Synthons?“ In: *Crystal Growth & Design* 21.1 (Jan. 2021). Publisher: American Chemical Society, S. 597–607. DOI: [10.1021/acs.cgd.0c01410](https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c01410).
- [Ebe+19] Daniel Ebeling, Qigang Zhong, Tobias Schlöder u. a. „Adsorption Structure of Mono- and Diradicals on a Cu(111) Surface: Chemoselective Dehalogenation of 4-Bromo-3-iodo-p-terphenyl“. In: *ACS Nano* 13.1 (Jan. 2019), S. 324–336. DOI: [10.1021/acsnano.8b06283](https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06283).
- [Eic+08] M. Eichberger, M. Marschall, J. Reichert u. a. „Dimerization Boosts One-Dimensional Mobility of Conformationally Adapted Porphyrins on a Hexagonal Surface Atomic Lattice“. In: *Nano Letters* 8.12 (Dez. 2008). Publisher: American Chemical Society, S. 4608–4613. DOI: [10.1021/nl802995u](https://doi.org/10.1021/nl802995u).

- [Eic+14b] Johanna Eichhorn, Thomas Strunskus, Atena Rastgoo-Lahrood u. a. „On-surface Ullmann polymerization *via* intermediate organometallic networks on Ag(111)“. In: *Chem. Commun.* 50.57 (2014). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 7680–7682.
- [Eic18] J. Eichhorn. „Strategies for Improving the Structural Quality of Covalent Networks in On-Surface Ullmann Coupling“. en. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Hrsg. von Klaus Wandelt. Oxford: Elsevier, Jan. 2018, S. 406–413. DOI: [10.1016/B978-0-12-409547-2.13112-9](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13112-9).
- [EJG16] Antonio M. Echavarren, Ning Jiao und Vladimir Gevorgyan. „Coinage metals in organic synthesis“. en. In: *Chemical Society Reviews* 45.16 (Aug. 2016). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 4445–4447. DOI: [10.1039/C6CS90072K](https://doi.org/10.1039/C6CS90072K).
- [Ell+16] Michael Ellner, Niko Pavliček, Pablo Pou u. a. „The Electric Field of CO Tips and Its Relevance for Atomic Force Microscopy“. In: *Nano Letters* 16.3 (März 2016), S. 1974–1980. DOI: [10.1021/acs.nanolett.5b05251](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b05251).
- [EPP19] Michael Ellner, Pablo Pou und Ruben Perez. „Molecular Identification, Bond Order Discrimination and Apparent Intermolecular Features in Atomic Force Microscopy Studied with a Charge Density Based Method“. In: *ACS Nano* (Jan. 2019). DOI: [10.1021/acs.nano.8b08209](https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b08209).
- [Ern12] Karl-Heinz Ernst. „Molecular chirality at surfaces“. en. In: *physica status solidi (b)* 249.11 (2012). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssb.201248188>, S. 2057–2088. DOI: [10.1002/pssb.201248188](https://doi.org/10.1002/pssb.201248188).
- [ES22] Matthew Edmondson und Alex Saywell. „Molecular Diffusion and Self-Assembly: Quantifying the Influence of Substrate hcp and fcc Atomic Stacking“. In: *Nano Letters* 22.20 (Okt. 2022). Publisher: American Chemical Society, S. 8210–8215. DOI: [10.1021/acs.nanolett.2c02895](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.2c02895).
- [Esa+18] Taner Esat, Niklas Friedrich, F. Stefan Tautz u. a. „A standing molecule as a single-electron field emitter“. en. In: *Nature* 558.7711 (Juni 2018). Number: 7711 Publisher: Nature Publishing Group, S. 573–576. DOI: [10.1038/s41586-018-0223-y](https://doi.org/10.1038/s41586-018-0223-y).
- [Fan+19] Qitang Fan, Daniel Martin-Jimenez, Daniel Ebeling u. a. „Nanoribbons with Nonalternant Topology from Fusion of Polyazulene: Carbon Allotropes beyond Graphene“. In: *Journal of the American Chemical Society* 141.44 (Nov. 2019). Publisher: American Chemical Society, S. 17713–17720. DOI: [10.1021/jacs.9b08060](https://doi.org/10.1021/jacs.9b08060).
- [Fan+21] Qitang Fan, Linghao Yan, Matthias W. Tripp u. a. „Biphenylene network: A nonbenzenoid carbon allotrope“. In: *Science* 372.6544 (Mai 2021). Publisher: American Association for the Advancement of Science, S. 852–856. DOI: [10.1126/science.abg4509](https://doi.org/10.1126/science.abg4509).

- [Fau+13] Thomas Fauster, Lutz Hammer, Klaus Heinz u. a. *Oberflächenphysik: Grundlagen und Methoden*. AKADEMIE VERLAG, Dez. 2013. DOI: [10.1524/9783486856200](https://doi.org/10.1524/9783486856200).
- [FG11] Grégoire Franc und André Gourdon. „Covalent networks through on-surface chemistry in ultra-high vacuum: state-of-the-art and recent developments“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.32 (2011). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 14283.
- [FS03] Steven De Feyter und Frans C. De Schryver. „Two-dimensional supramolecular self-assembly probed by scanning tunneling microscopy“. en. In: *Chemical Society Reviews* 32.3 (Apr. 2003). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 139–150. DOI: [10.1039/B206566P](https://doi.org/10.1039/B206566P).
- [FZG18] Qitang Fan, Junfa Zhu und J. Michael Gottfried. „On-Surface Ullmann Reaction for the Synthesis of Polymers and Macrocycles“. en. In: *On-Surface Synthesis II*. Hrsg. von Dimas G. de Oteyza und Celia Rogero. Advances in Atom and Single Molecule Machines. Cham: Springer International Publishing, 2018, S. 83–112. DOI: [10.1007/978-3-319-75810-7\\_5](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75810-7_5).
- [Gie03] Franz J. Giessibl. „Advances in atomic force microscopy“. In: *Reviews of Modern Physics* 75.3 (Juli 2003), S. 949–983. DOI: [10.1103/RevModPhys.75.949](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.75.949).
- [Gie09] Franz J. Giessibl. „Principles and Applications of the qPlus Sensor“. en. In: *Noncontact Atomic Force Microscopy*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009, S. 121–142. DOI: [10.1007/978-3-642-01495-6\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-01495-6_6).
- [Gie19] Franz J. Giessibl. „The qPlus sensor, a powerful core for the atomic force microscope“. In: *Review of Scientific Instruments* 90.1 (Jan. 2019). Publisher: American Institute of Physics, S. 011101. DOI: [10.1063/1.5052264](https://doi.org/10.1063/1.5052264).
- [Gie97] Franz J. Giessibl. „Forces and frequency shifts in atomic-resolution dynamic-force microscopy“. In: *Physical Review B* 56.24 (Dez. 1997). Publisher: American Physical Society, S. 16010–16015. DOI: [10.1103/PhysRevB.56.16010](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.56.16010).
- [Gie98] Franz J. Giessibl. „High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork“. en. In: *Applied Physics Letters* 73.26 (Dez. 1998), S. 3956. DOI: [10.1063/1.122948](https://doi.org/10.1063/1.122948).
- [Gil+15] Lydia C. Gilday, Sean W. Robinson, Timothy A. Barendt u. a. „Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry“. In: *Chemical Reviews* 115.15 (Aug. 2015), S. 7118–7195. DOI: [10.1021/cr500674c](https://doi.org/10.1021/cr500674c).
- [God15] Oleg A. Godin. „Wentzel–Kramers–Brillouin approximation for atmospheric waves“. en. In: *Journal of Fluid Mechanics* 777 (Aug. 2015). Publisher: Cambridge University Press, S. 260–290. DOI: [10.1017/jfm.2015.367](https://doi.org/10.1017/jfm.2015.367).

- [Gro+09] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll u. a. „The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy“. In: *Science* 325.5944 (2009), S. 1110–1114. DOI: [10.1126/science.1176210](https://doi.org/10.1126/science.1176210).
- [Gro+21] Lukas Grossmann, Benjamin T. King, Stefan Reichlmaier u. a. „On-surface photopolymerization of two-dimensional polymers ordered on the mesoscale“. en. In: *Nature Chemistry* 13.8 (Aug. 2021). Number: 8 Publisher: Nature Publishing Group, S. 730–736. DOI: [10.1038/s41557-021-00709-y](https://doi.org/10.1038/s41557-021-00709-y).
- [Gut+09] Rico Gutzler, Hermann Walch, Georg Eder u. a. „Surface mediated synthesis of 2D covalent organic frameworks: 1,3,5-tris(4-bromophenyl)benzene on graphite(001), Cu(111), and Ag(110)“. In: *Chemical Communications* 29 (2009). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 4456. DOI: [10.1039/b906836h](https://doi.org/10.1039/b906836h).
- [GW06] Alex Gottlieb und Lisa Wesoloski. „Bardeen’s tunnelling theory as applied to scanning tunnelling microscopy: A technical guide to the traditional interpretation“. In: *Nanotechnology - NANOTECHNOL* 17 (Apr. 2006). DOI: [10.1088/0957-4484/17/8/R01](https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/8/R01).
- [Han+17] Zhumin Han, Gregory Czap, Chi-Lun Chiang u. a. „Imaging the halogen bond in self-assembled halogenbenzenes on silver“. eng. In: *Science (New York, N.Y.)* 358.6360 (2017), S. 206–210. DOI: [10.1126/science.aai8625](https://doi.org/10.1126/science.aai8625).
- [Hap+14] Prokop Hapala, Georgy Kichin, Christian Wagner u. a. „Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips“. In: *Physical Review B* 90.8 (Aug. 2014), S. 085421. DOI: [10.1103/PhysRevB.90.085421](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.90.085421).
- [Hap21] Prokop Hapala. *Probe Particle Model*. original-date: 2015-07-12T15:27:54Z. Nov. 2021.
- [Har+85] U. Harten, A. M. Lahee, J. Peter Toennies u. a. „Observation of a Soliton Reconstruction of Au(111) by High-Resolution Helium-Atom Diffraction“. In: *Physical Review Letters* 54.24 (Juni 1985), S. 2619–2622. DOI: [10.1103/PhysRevLett.54.2619](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.54.2619).
- [HB13] Felix Hanke und Jonas Björk. „Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction“. In: *Physical Review B* 87.23 (Juni 2013). Publisher: American Physical Society, S. 235422. DOI: [10.1103/PhysRevB.87.235422](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.235422).
- [HES06] H. Hölscher, D. Ebeling und U. D. Schwarz. „Theory of Q-Controlled dynamic force microscopy in air“. In: *Journal of Applied Physics* 99.8 (Apr. 2006). Publisher: American Institute of Physics, S. 084311. DOI: [10.1063/1.2190070](https://doi.org/10.1063/1.2190070).
- [HFS17] Philipp Alexander Held, Harald Fuchs und Armido Studer. „Covalent-Bond Formation via On-Surface Chemistry“. en. In: *Chemistry – A European Journal* 23.25 (2017), S. 5874–5892. DOI: [10.1002/chem.201604047](https://doi.org/10.1002/chem.201604047).

- [Hui03] Jiyun C. Huie. „Guided molecular self-assembly: a review of recent efforts“. en. In: *Smart Materials and Structures* 12.2 (März 2003). Publisher: IOP Publishing, S. 264–271. DOI: [10.1088/0964-1726/12/2/315](https://doi.org/10.1088/0964-1726/12/2/315).
- [Hä+14] Sampsa K. Hämäläinen, Nadine van der Heijden, Joost van der Lit u. a. „Intermolecular Contrast in Atomic Force Microscopy Images without Intermolecular Bonds“. In: *Physical Review Letters* 113.18 (Okt. 2014). Publisher: American Physical Society, S. 186102. DOI: [10.1103/PhysRevLett.113.186102](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.113.186102).
- [Ibr11] Mahmoud A. A. Ibrahim. „Molecular mechanical study of halogen bonding in drug discovery“. en. In: *Journal of Computational Chemistry* 32.12 (2011). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.21836>, S. 2564–2574. DOI: [10.1002/jcc.21836](https://doi.org/10.1002/jcc.21836).
- [Ihl19] Alexander Ihle. *Halogen-Halogen Bonds Between Iodotriphenylene on Ag(111) (Master-Thesis)*. 2019.
- [Isr11] Jacob N Israelachvili. „Intermolecular and Surface Forces“. en. In: (2011), S. 706.
- [Jac+16] Peter H. Jacobse, Adri vandenHoogenband, Marc-Etienne Moret u. a. „Aryl Radical Geometry Determines Nanographene Formation on Au(111)“. en. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55.42 (2016). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201606440>, S. 13052–13055. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201606440>.
- [Jan+14] Won Jun Jang, Kyung-Hoon Chung, Min Wook Lee u. a. „Tetragonal porous networks made by rod-like molecules on Au(111) with halogen bonds“. In: *Applied Surface Science* 309 (Aug. 2014), S. 74–78. DOI: [10.1016/j.apsusc.2014.04.174](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.04.174).
- [Jar15] Samuel Paul Jarvis. „Resolving Intra- and Inter-Molecular Structure with Non-Contact Atomic Force Microscopy“. en. In: *International Journal of Molecular Sciences* 16.8 (Aug. 2015). Number: 8 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, S. 19936–19959. DOI: [10.3390/ijms160819936](https://doi.org/10.3390/ijms160819936).
- [Jel17] Pavel Jelínek. „High resolution SPM imaging of organic molecules with functionalized tips“. en. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 29.34 (Juli 2017). Publisher: IOP Publishing, S. 343002. DOI: [10.1088/1361-648X/aa76c7](https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa76c7).
- [Jia+16b] Yingda Jiang, Sha Yang, Shuang Li u. a. „Aromatic molecules on low-index coinage metal surfaces: Many-body dispersion effects“. en. In: *Scientific Reports* 6.1 (Dez. 2016), S. 39529. DOI: [10.1038/srep39529](https://doi.org/10.1038/srep39529).
- [Jud+17] Chris J. Judd, Sarah L. Haddow, Neil R. Champness u. a. „Ullmann Coupling Reactions on Ag(111) and Ag(110); Substrate Influence on the Formation of Covalently Coupled Products and Intermediate

- Metal-Organic Structures“. en. In: *Scientific Reports* 7.1 (Nov. 2017), S. 14541. DOI: [10.1038/s41598-017-13315-1](https://doi.org/10.1038/s41598-017-13315-1).
- [K] Minus K. *Low Frequency Vibration Isolation | CM-1 High Weight Load Isolator*.
- [KH16] Michal H. Kolář und Pavel Hobza. „Computer Modeling of Halogen Bonds and Other -Hole Interactions“. eng. In: *Chemical Reviews* 116.9 (Mai 2016), S. 5155–5187. DOI: [10.1021/acs.chemrev.5b00560](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00560).
- [KHG17] Matthias Koch, Stefan Hecht und Leonhard Grill. „On-Surface Polymerization: From Polyarylenes to Graphene Nanoribbons and Two-Dimensional Networks“. en. In: *From Polyphenylenes to Nanographenes and Graphene Nanoribbons*. Hrsg. von Klaus Müllen und Xinliang Feng. Bd. 278. Series Title: Advances in Polymer Science. Cham: Springer International Publishing, 2017, S. 99–125. DOI: [10.1007/12\\_2017\\_4](https://doi.org/10.1007/12_2017_4).
- [KHH14] Michal Kolář, Jiří Hostaš und Pavel Hobza. „The strength and directionality of a halogen bond are co-determined by the magnitude and size of the -hole“. en. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 16.21 (Mai 2014). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 9987–9996. DOI: [10.1039/C3CP55188A](https://doi.org/10.1039/C3CP55188A).
- [Kle+22a] Benedikt P. Klein, Alexander Ihle, Stefan R. Kachel u. a. „Topological Stone–Wales Defects Enhance Bonding and Electronic Coupling at the Graphene/Metal Interface“. In: *ACS Nano* 16.8 (Aug. 2022). Publisher: American Chemical Society, S. 11979–11987. DOI: [10.1021/acsnano.2c01952](https://doi.org/10.1021/acsnano.2c01952).
- [KM14] P. Knochel und G. Molander. „Comprehensive organic synthesis“. en. In: *undefined* (2014).
- [Koc13] Matthias Koch. „Growth and Characterization of Single Molecular Wires on Metal Surfaces“. eng. In: (2013). Accepted: 2018-06-07T22:20:15Z. DOI: [10.17169/refubium-13343](https://doi.org/10.17169/refubium-13343).
- [Kud+09] Tibor Kudernac, Shengbin Lei, Johannes A. A. W. Elemans u. a. „Two-dimensional supramolecular self-assembly: nanoporous networks on surfaces“. In: *Chem. Soc. Rev.* 38.2 (2009). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 402–421. DOI: [10.1039/b708902n](https://doi.org/10.1039/b708902n).
- [Kul+03] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch u. a. „A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors“. In: *Review of Scientific Instruments* 74.2 (Jan. 2003). Publisher: American Institute of Physics, S. 1027–1030. DOI: [10.1063/1.1532833](https://doi.org/10.1063/1.1532833).
- [Kü09] Angelika Kühnle. „Self-assembly of organic molecules at metal surfaces“. In: *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 14.2 (Apr. 2009), S. 157–168. DOI: [10.1016/j.cocis.2008.01.001](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.01.001).
- [Lac15] Markus Lackinger. „On-surface polymerization – a versatile synthetic route to two-dimensional polymers“.

- en. In: *Polymer International* 64.9 (2015). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pi.4943>, S. 1073–1078. DOI: [10.1002/pi.4943](https://doi.org/10.1002/pi.4943).
- [Lac17] M. Lackinger. „Surface-assisted Ullmann coupling“. en. In: *Chemical Communications* 53.56 (Juli 2017), S. 7872–7885. DOI: [10.1039/C7CC03402D](https://doi.org/10.1039/C7CC03402D).
- [Laf+12] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri u. a. „Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth“. en. In: *Nature Chemistry* 4.3 (März 2012), S. 215–220. DOI: [10.1038/nchem.1242](https://doi.org/10.1038/nchem.1242).
- [Lan+01] M. A. Lantz, H. J. Hug, R. Hoffmann u. a. „Quantitative Measurement of Short-Range Chemical Bonding Forces“. en. In: *Science* 291.5513 (März 2001). Publisher: American Association for the Advancement of Science Section: Report, S. 2580–2583. DOI: [10.1126/science.1057824](https://doi.org/10.1126/science.1057824).
- [Lan+13] G. Langewisch, J. Falter, H. Fuchs u. a. „Forces During the Controlled Displacement of Organic Molecules“. en. In: *Physical Review Letters* 110.3 (Jan. 2013), S. 036101. DOI: [10.1103/PhysRevLett.110.036101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.110.036101).
- [LDS00] V. Ledentu, W. Dong und P. Sautet. „Heterogeneous Catalysis through Subsurface Sites“. In: *Journal of the American Chemical Society* 122.8 (März 2000). Publisher: American Chemical Society, S. 1796–1801. DOI: [10.1021/ja983975g](https://doi.org/10.1021/ja983975g).
- [Li+99] Hailian Li, Mohamed Eddaoudi, M. O’Keeffe u. a. „Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework“. en. In: *Nature* 402.6759 (Nov. 1999). Number: 6759 Publisher: Nature Publishing Group, S. 276–279. DOI: [10.1038/46248](https://doi.org/10.1038/46248).
- [Lia+09] Hailin Liang, Yang He, Yingchun Ye u. a. „Two-dimensional molecular porous networks constructed by surface assembling“. en. In: *Coordination Chemistry Reviews. Functional Hybrid Nanomaterials*: 253.23 (Dez. 2009), S. 2959–2979. DOI: [10.1016/j.ccr.2009.07.028](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.07.028).
- [Liu+19] Mengyu Liu, Yanli Zeng, Zheng Sun u. a. „Predicting the halogen-n (n = 3–6) synthons to form the “windmill” pattern bonding based on the halogen-bonded interactions“. en. In: *Journal of Computational Chemistry* 40.11 (2019). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/jcc.25781>, S. 1219–1226. DOI: [10.1002/jcc.25781](https://doi.org/10.1002/jcc.25781).
- [Liu+22] Zhaoyang Liu, Shuai Fu, Xiaomin Liu u. a. „Small Size, Big Impact: Recent Progress in Bottom-Up Synthesized Nanographenes for Optoelectronic and Energy Applications“. en. In: *Advanced Science* 9.19 (2022). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/advs.202106055>, S. 2106055. DOI: [10.1002/advs.202106055](https://doi.org/10.1002/advs.202106055).

- [LK15] Robert Lindner und Angelika Kühnle. „On-Surface Reactions“. In: *ChemPhysChem* 16.8 (Mai 2015). Publisher: Wiley, S. 1582–1592. DOI: [10.1002/cphc.201500161](https://doi.org/10.1002/cphc.201500161).
- [Lli+17] Juan Pablo Llinas, Andrew Fairbrother, Gabriela Borin Barin u. a. „Short-channel field-effect transistors with 9-atom and 13-atom wide graphene nanoribbons“. En. In: *Nature Communications* 8.1 (Sep. 2017), S. 633. DOI: [10.1038/s41467-017-00734-x](https://doi.org/10.1038/s41467-017-00734-x).
- [Lom+96] Jos P. M. Lommerse, Anthony J. Stone, Robin Taylor u. a. „The Nature and Geometry of Intermolecular Interactions between Halogens and Oxygen or Nitrogen“. In: *Journal of the American Chemical Society* 118.13 (Jan. 1996). Publisher: American Chemical Society, S. 3108–3116. DOI: [10.1021/ja953281x](https://doi.org/10.1021/ja953281x).
- [Lop+98] C. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston u. a. „Fast digital electronics for application in dynamic force microscopy using high-Q cantilevers“. en. In: *Applied Physics A* 66.1 (März 1998), S215–S218. DOI: [10.1007/s003390051132](https://doi.org/10.1007/s003390051132).
- [LTS14] Wei Liu, Alexandre Tkatchenko und Matthias Scheffler. „Modeling Adsorption and Reactions of Organic Molecules at Metal Surfaces“. en. In: *Accounts of Chemical Research* 47.11 (Nov. 2014), S. 3369–3377. DOI: [10.1021/ar500118y](https://doi.org/10.1021/ar500118y).
- [Lu+05] Yunxiang Lu, Jianwei Zou, Hongqing Wang u. a. „Triangular Halogen Trimers. A DFT Study of the Structure, Cooperativity, and Vibrational Properties“. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 109.51 (Dez. 2005). Publisher: American Chemical Society, S. 11956–11961. DOI: [10.1021/jp0547360](https://doi.org/10.1021/jp0547360).
- [LY08] Bruce H. Lipshutz und Yoshinori Yamamoto. „Introduction: Coinage Metals in Organic Synthesis“. In: *Chemical Reviews* 108.8 (Aug. 2008). Publisher: American Chemical Society, S. 2793–2795. DOI: [10.1021/cr800415x](https://doi.org/10.1021/cr800415x).
- [Ma+19] Chuanxu Ma, Zhongcan Xiao, Wenchang Lu u. a. „Step edge-mediated assembly of periodic arrays of long graphene nanoribbons on Au(111)“. English. In: *ChemComm* 55.79 (Sep. 2019). Institution: Oak Ridge National Lab. (ORNL), Oak Ridge, TN (United States) Publisher: Royal Society of Chemistry. DOI: [10.1039/c9cc05273a](https://doi.org/10.1039/c9cc05273a).
- [Mag91] S. J. Maginn. „Crystal engineering: the design of organic solids by G. R. Desiraju“. en. In: *Journal of Applied Crystallography* 24.3 (Juni 1991), S. 265–265. DOI: [10.1107/S0021889890005878](https://doi.org/10.1107/S0021889890005878).
- [Mal+21] B. Mallada, A. Gallardo, M. Lamanec u. a. „Real-space imaging of anisotropic charge of -hole by means of Kelvin probe force microscopy“. In: *Science* 374.6569 (Nov. 2021). Publisher: American Association for the Advancement of Science, S. 863–867. DOI: [10.1126/science.abk1479](https://doi.org/10.1126/science.abk1479).

- [Mau+16] Reinhard J. Maurer, Victor G. Ruiz, Javier Camarillo-Cisneros u. a. „Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: Bridging experiment and theory“. en. In: *Progress in Surface Science* 91.2 (Mai 2016), S. 72–100. DOI: [10.1016/j.progsurf.2016.05.001](https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2016.05.001).
- [MD+17] Néstor Merino-Díez, Aran Garcia-Lekue, Eduard Carbonell-Sanromà u. a. „Width-Dependent Band Gap in Armchair Graphene Nanoribbons Reveals Fermi Level Pinning on Au(111)“. In: *ACS Nano* 11.11 (Nov. 2017), S. 11661–11668. DOI: [10.1021/acsnano.7b06765](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b06765).
- [MD+18] Néstor Merino-Díez, Jorge Lobo-Checa, Pawel Nita u. a. „Switching from Reactant to Substrate Engineering in the Selective Synthesis of Graphene Nanoribbons“. In: *The Journal of Physical Chemistry Letters* 9.10 (Mai 2018). Publisher: American Chemical Society, S. 2510–2517. DOI: [10.1021/acs.jpcllett.8b00796](https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.8b00796).
- [MDB00] L. Margulès, J. Demaison und James E. Boggs. „The Equilibrium CC Bond Length“. en. In: *Structural Chemistry* 11.2 (Juni 2000), S. 145–154. DOI: [10.1023/A:1009261609196](https://doi.org/10.1023/A:1009261609196).
- [Met+11] Pierangelo Metrangolo, Jane S. Murray, Tullio Pilati u. a. „The fluorine atom as a halogen bond donor, viz. a positive site“. en. In: *CrystEngComm* 13.22 (Okt. 2011). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 6593–6596. DOI: [10.1039/C1CE05554B](https://doi.org/10.1039/C1CE05554B).
- [MJ+19] Daniel Martin-Jimenez, Sebastian Ahles, Doreen Mollenhauer u. a. „Bond-Level Imaging of the 3D Conformation of Adsorbed Organic Molecules Using Atomic Force Microscopy with Simultaneous Tunneling Feedback“. In: *Physical Review Letters* 122.19 (Mai 2019). Publisher: American Physical Society, S. 196101. DOI: [10.1103/PhysRevLett.122.196101](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.122.196101).
- [MMP14] Jane S. Murray, Laura Macaveiu und Peter Politzer. „Factors affecting the strengths of -hole electrostatic potentials“. English. In: *Journal of Computational Science* 4.5 (2014), S. 590–596. DOI: [10.1016/j.jocs.2014.01.002](https://doi.org/10.1016/j.jocs.2014.01.002).
- [Moh+13] Fabian Mohn, Bruno Schuler, Leo Gross u. a. „Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules“. In: *Applied Physics Letters* 102.7 (Feb. 2013). Publisher: American Institute of Physics, S. 073109. DOI: [10.1063/1.4793200](https://doi.org/10.1063/1.4793200).
- [MPP94] Jane S. Murray, Kim Paulsen und Peter Politzer. „Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding non-covalent interactions“. en. In: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* 106.2 (Apr. 1994), S. 267–275. DOI: [10.1007/BF02840749](https://doi.org/10.1007/BF02840749).
- [MTD14] Arijit Mukherjee, Srinu Tothadi und Gautam R. Desiraju. „Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different“.

- In: *Accounts of Chemical Research* 47.8 (Aug. 2014), S. 2514–2524. DOI: [10.1021/ar5001555](https://doi.org/10.1021/ar5001555).
- [Mul34] Robert S. Mulliken. „A New Electroaffinity Scale; Together with Data on Valence States and on Valence Ionization Potentials and Electron Affinities“. In: *The Journal of Chemical Physics* 2.11 (Nov. 1934). Publisher: American Institute of Physics, S. 782–793. DOI: [10.1063/1.1749394](https://doi.org/10.1063/1.1749394).
- [MWW87] Y. Martin, C. C. Williams und H. K. Wickramasinghe. „Atomic force microscope–force mapping and profiling on a sub 100-Å scale“. In: *Journal of Applied Physics* 61.10 (Mai 1987). Publisher: American Institute of Physics, S. 4723–4729. DOI: [10.1063/1.338807](https://doi.org/10.1063/1.338807).
- [Mü+10] Michael Müller, Markus Albrecht, Verena Gossen u. a. „Anion–Interactions in Salts with Polyhalide Anions: Trapping of I42“. en. In: *Chemistry – A European Journal* 16.41 (2010). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/chem.201001534>, S. 12446–12453. DOI: [10.1002/chem.201001534](https://doi.org/10.1002/chem.201001534).
- [Neu+14] M. Neu, N. Moll, L. Gross u. a. „Image correction for atomic force microscopy images with functionalized tips“. In: *Physical Review B* 89.20 (Mai 2014). Publisher: American Physical Society, S. 205407. DOI: [10.1103/PhysRevB.89.205407](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.205407).
- [NHG16] Christophe Nacci, Stefan Hecht und Leonhard Grill. „The Emergence of Covalent On-Surface Polymerization“. en. In: *On-Surface Synthesis*. Hrsg. von André Gourdon. *Advances in Atom and Single Molecule Machines*. Cham: Springer International Publishing, 2016, S. 1–21. DOI: [10.1007/978-3-319-26600-8\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-319-26600-8_1).
- [Noaa] 21.9: *Bond Lengths and Double-Bond Character*. en. Nov. 2014.
- [NV92] Shobhana Narasimhan und David Vanderbilt. „Elastic stress domains and the herringbone reconstruction on Au(111)“. In: *Physical Review Letters* 69.10 (Sep. 1992), S. 1564–1567. DOI: [10.1103/PhysRevLett.69.1564](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1564).
- [Ohm+11] Robin Ohmann, Giacomo Levita, Lucia Vitali u. a. „Influence of Sub-surface Layers on the Adsorption of Large Organic Molecules on Close-Packed Metal Surfaces“. In: *ACS Nano* 5.2 (Feb. 2011), S. 1360–1365. DOI: [10.1021/nn103058e](https://doi.org/10.1021/nn103058e).
- [Ote+11] Roberto Otero, Jos\’ e Mar\’ ia Gallego, Amadeo L. V\’ azquez de Parga u. a. „Molecular Self-Assembly at Solid Surfaces“. In: *Advanced Materials* 23.44 (Sep. 2011). Publisher: Wiley, S. 5148–5176. DOI: [10.1002/adma.201102022](https://doi.org/10.1002/adma.201102022).
- [Ote+16] Dimas G. de Oteyza, Aran García-Lekue, Manuel Vilas-Varela u. a. „Substrate-Independent Growth of Atomically Precise Chiral Graphene Nanoribbons“. In: *ACS Nano* 10.9 (Sep. 2016), S. 9000–9008. DOI: [10.1021/acsnano.6b05269](https://doi.org/10.1021/acsnano.6b05269).

- [Par+11] Jihun Park, Kye Yeop Kim, Kyung-Hoon Chung u. a. „Interchain Interactions Mediated by Br Adsorbates in Arrays of Metal–Organic Hybrid Chains on Ag(111)“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.30 (Aug. 2011). Publisher: American Chemical Society, S. 14834–14838. DOI: [10.1021/jp203129f](https://doi.org/10.1021/jp203129f).
- [PG02] Álvaro San Paulo und Ricardo García. „Unifying theory of tapping-mode atomic-force microscopy“. In: *Physical Review B* 66.4 (Juli 2002). Publisher: American Physical Society, S. 041406. DOI: [10.1103/PhysRevB.66.041406](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.041406).
- [PG17] Niko Pavliček und Leo Gross. „Generation, manipulation and characterization of molecules by atomic force microscopy“. en. In: *Nature Reviews Chemistry* 1.1 (Jan. 2017). Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, S. 1–11. DOI: [10.1038/s41570-016-0005](https://doi.org/10.1038/s41570-016-0005).
- [Pha+14] Tuan Anh Pham, Fei Song, Manh-Thuong Nguyen u. a. „Self-assembly of pyrene derivatives on Au(111): substituent effects on intermolecular interactions“. eng. In: *Chemical Communications (Cambridge, England)* 50.91 (Nov. 2014), S. 14089–14092. DOI: [10.1039/c4cc02753a](https://doi.org/10.1039/c4cc02753a).
- [PM13] Peter Politzer und Jane S. Murray. „Halogen Bonding: An Interim Discussion“. en. In: *ChemPhysChem* 14.2 (2013). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cphc.201200799>, S. 278–294. DOI: [10.1002/cphc.201200799](https://doi.org/10.1002/cphc.201200799).
- [PM17] Peter Politzer und Jane S. Murray. „-Hole Interactions: Perspectives and Misconceptions“. en. In: *Crystals* 7.7 (Juli 2017). Number: 7 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute, S. 212. DOI: [10.3390/cryst7070212](https://doi.org/10.3390/cryst7070212).
- [PMC07] Peter Politzer, Jane S. Murray und Monica C. Concha. „Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors“. en. In: *Journal of Molecular Modeling* 13.6 (Juli 2007), S. 643–650. DOI: [10.1007/s00894-007-0176-9](https://doi.org/10.1007/s00894-007-0176-9).
- [PMC10] Peter Politzer, Jane S. Murray und Timothy Clark. „Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction“. eng. In: *Physical chemistry chemical physics: PCCP* 12.28 (Juli 2010), S. 7748–7757. DOI: [10.1039/c004189k](https://doi.org/10.1039/c004189k).
- [PMC13] Peter Politzer, Jane S. Murray und Timothy Clark. „Halogen bonding and other sigma-hole interactions: a perspective“. en. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 15.27 (Juni 2013), S. 11178–11189. DOI: [10.1039/C3CP00054K](https://doi.org/10.1039/C3CP00054K).
- [Pol+07] Peter Politzer, Pat Lane, Monica C. Concha u. a. „An overview of halogen bonding“. en. In: *Journal of Molecular Modeling* 13.2 (Feb. 2007), S. 305–311. DOI: [10.1007/s00894-006-0154-7](https://doi.org/10.1007/s00894-006-0154-7).
- [Pri+94] S. L. Price, A. J. Stone, J. Lucas u. a. „The Nature of -Cl.cntdot..cntdot..cntdot.Cl- Intermolecular Interactions“. In: *Journal of*

- the American Chemical Society* 116.11 (Juni 1994). Publisher: American Chemical Society, S. 4910–4918. DOI: [10.1021/ja00090a041](https://doi.org/10.1021/ja00090a041).
- [PSS18] David Peyrot, Mathieu G. Silly und Fabien Silly. „X3 synthon geometries in two-dimensional halogen-bonded 1,3,5-tris(3,5-dibromophenyl)benzene self-assembled nanoarchitectures on Au(111)()“. en. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.6 (Feb. 2018). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 3918–3924. DOI: [10.1039/C7CP06488H](https://doi.org/10.1039/C7CP06488H).
- [PXW22] Zhantao Peng, Lingbo Xing und Kai Wu. „Using Self-Assembly to Control On-Surface Reactions“. In: März 2022, S. 117–134. DOI: [10.1002/9783527816699.ch6](https://doi.org/10.1002/9783527816699.ch6).
- [REB14] Werner Reckien, Melanie Eggers und Thomas Bredow. „Theoretical study of the adsorption of benzene on coinage metals“. en. In: *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 10.1 (Aug. 2014). Publisher: Beilstein Institute, S. 1775–1784. DOI: [10.3762/bjoc.10.185](https://doi.org/10.3762/bjoc.10.185).
- [Ril+11] Kevin E. Riley, Jane S. Murray, Jindřich Fanfrlík u. a. „Halogen bond tunability I: the effects of aromatic fluorine substitution on the strengths of halogen-bonding interactions involving chlorine, bromine, and iodine“. en. In: *Journal of Molecular Modeling* 17.12 (Dez. 2011), S. 3309–3318. DOI: [10.1007/s00894-011-1015-6](https://doi.org/10.1007/s00894-011-1015-6).
- [RN04] F. Reinert und G. Nicolay. „Influence of the herringbone reconstruction on the surface electronic structure of Au(111)“. en. In: *Applied Physics A* 78.6 (März 2004), S. 817–821. DOI: [10.1007/s00339-003-2436-6](https://doi.org/10.1007/s00339-003-2436-6).
- [RPMR86] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy und Peter. Murray-Rust. „Angular preferences of intermolecular forces around halogen centers: preferred directions of approach of electrophiles and nucleophiles around carbon-halogen bond“. In: *Journal of the American Chemical Society* 108.15 (Juli 1986). Publisher: American Chemical Society, S. 4308–4314. DOI: [10.1021/ja00275a012](https://doi.org/10.1021/ja00275a012).
- [Ruf+16] Pascal Ruffieux, Shiyong Wang, Bo Yang u. a. „On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology“. en. In: *Nature* 531.7595 (März 2016), S. 489–492. DOI: [10.1038/nature17151](https://doi.org/10.1038/nature17151).
- [Ryc01] Jörg Rychen. „Combined low-temperature scanning probe microscopy and magneto-transport experiments for the local investigation of mesoscopic systems“. en. Doctoral Thesis. ETH Zurich, 2001. DOI: [10.3929/ethz-a-004157885](https://doi.org/10.3929/ethz-a-004157885).
- [SAB10] Tanya Shirman, Talmon Arad und Milko E. van der Boom. „Halogen Bonding: A Supramolecular Entry for Assembling Nanoparticles“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 49.5 (2010). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200905984>, S. 926–929. DOI: [10.1002/anie.200905984](https://doi.org/10.1002/anie.200905984).

- [SAF07] André Schirmeisen, Boris Anczykowski und Harald Fuchs. „Dynamic Modes of Atomic Force Microscopy“. en. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Hrsg. von Bharat Bhushan. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007, S. 737–766. DOI: [10.1007/978-3-540-29857-1\\_27](https://doi.org/10.1007/978-3-540-29857-1_27).
- [San52] R. T. Sanderson. „Carbon—Carbon Bond Lengths“. EN. In: *Science* (Juli 1952). Publisher: American Association for the Advancement of Science. DOI: [10.1126/science.116.3002.41](https://doi.org/10.1126/science.116.3002.41).
- [Sch10] Frank Schwierz. „Graphene transistors“. en. In: *Nature Nanotechnology* 5.7 (Juli 2010), S. 487–496. DOI: [10.1038/nnano.2010.89](https://doi.org/10.1038/nnano.2010.89).
- [Sch+13] Bruno Schuler, Wei Liu, Alexandre Tkatchenko u. a. „Adsorption Geometry Determination of Single Molecules by Atomic Force Microscopy“. In: *Physical Review Letters* 111.10 (Sep. 2013), S. 106103. DOI: [10.1103/PhysRevLett.111.106103](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.106103).
- [Sch+17] Fabian Schulz, Peter H. Jacobse, Filippo Federici Canova u. a. „Precursor Geometry Determines the Growth Mechanism in Graphene Nanoribbons“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.5 (Feb. 2017), S. 2896–2904. DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b12428](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b12428).
- [SCL06] Young-Woo Son, Marvin L. Cohen und Steven G. Louie. „Energy Gaps in Graphene Nanoribbons“. In: *Physical Review Letters* 97.21 (Nov. 2006), S. 216803. DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.216803](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.216803).
- [Sen+12] Sanchita Sengupta, Daniel Ebeling, Sameer Patwardhan u. a. „Biosupramolecular Nanowires from Chlorophyll Dyes with Exceptional Charge-Transport Properties“. In: *Angewandte Chemie International Edition* 51.26 (2012). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.201201961>, S. 6378–6382. DOI: [10.1002/anie.201201961](https://doi.org/10.1002/anie.201201961).
- [SGF17] Qian Shen, Hong-Ying Gao und Harald Fuchs. „Frontiers of on-surface synthesis: From principles to applications“. en. In: *Nano Today* 13 (Apr. 2017), S. 77–96. DOI: [10.1016/j.nantod.2017.02.007](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2017.02.007).
- [SGL11b] Ingmar Swart, Leo Gross und Peter Liljeroth. „Single-molecule chemistry and physics explored by low-temperature scanning probe microscopy“. en. In: *Chemical Communications* 47.32 (Aug. 2011). Publisher: The Royal Society of Chemistry, S. 9011–9023. DOI: [10.1039/C1CC11404B](https://doi.org/10.1039/C1CC11404B).
- [SHL12] Stefan Schlögl, Wolfgang M. Heckl und Markus Lackinger. „On-surface radical addition of triply iodinated monomers on Au(111)—the influence of monomer size and thermal post-processing“. en. In: *Surface Science* 606.13 (Juli 2012), S. 999–1004. DOI: [10.1016/j.susc.2012.02.011](https://doi.org/10.1016/j.susc.2012.02.011).
- [Sim+14] Konstantin A. Simonov, Nikolay A. Vinogradov, Alexander S. Vinogradov u. a. „Effect of Substrate Chemistry on the Bottom-Up Fabrication of Graphene Nanoribbons: Combined Core-Level Spectroscopy

- and STM Study". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 118.23 (Juni 2014). Publisher: American Chemical Society, S. 12532–12540. DOI: [10.1021/jp502215m](https://doi.org/10.1021/jp502215m).
- [Sim+15] Konstantin A. Simonov, Nikolay A. Vinogradov, Alexander S. Vinogradov u. a. „From Graphene Nanoribbons on Cu(111) to Nanographene on Cu(110): Critical Role of Substrate Structure in the Bottom-Up Fabrication Strategy". In: *ACS Nano* 9.9 (Sep. 2015), S. 8997–9011. DOI: [10.1021/acsnano.5b03280](https://doi.org/10.1021/acsnano.5b03280).
- [SJ+99] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann u. a. „Van der Waals and capacitive forces in atomic force microscopies". In: *Journal of Applied Physics* 86.9 (Okt. 1999). Publisher: American Institute of Physics, S. 5245–5248. DOI: [10.1063/1.371506](https://doi.org/10.1063/1.371506).
- [SS03] M. Sarkar und A. Samanta. „10,10-Dibromo-9,9-bianthryl". en. In: *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online* 59.11 (Nov. 2003). Number: 11 Publisher: International Union of Crystallography, o1764–o1765. DOI: [10.1107/S1600536803022566](https://doi.org/10.1107/S1600536803022566).
- [Ste+17] Christian Steiner, Julian Gebhardt, Maximilian Ammon u. a. „Hierarchical on-surface synthesis and electronic structure of carbonyl-functionalized one- and two-dimensional covalent nanoarchitectures". en. In: *Nature Communications* 8 (März 2017), S. 14765. DOI: [10.1038/ncomms14765](https://doi.org/10.1038/ncomms14765).
- [Sti] Julian Stirling. *Scanning Probe Microscopy*.
- [Tag90] E. Taglauer. „Surface cleaning using sputtering". en. In: *Applied Physics A* 51.3 (Sep. 1990), S. 238–251. DOI: [10.1007/BF00324008](https://doi.org/10.1007/BF00324008).
- [TCH] N Takeuchi, C Chan und K Ho. „Upper: schematic illustration of the herringbone reconstruction. Lower: energy increase per surface atom as a function of the position. Energy is measured from that of an atom sitting on fcc site. An atom sitting on hcp site has energy of 13.6 meV, and on bridge site, 40.5 meV. Energy increase of whole atoms in unit cell amounts to about 1 eV." en. In: (), S. 2.
- [TCH91] Noboru Takeuchi, C. T. Chan und K. M. Ho. „Au(111): A theoretical study of the surface reconstruction and the surface electronic structure". In: *Physical Review B* 43.17 (Juni 1991). Publisher: American Physical Society, S. 13899–13906. DOI: [10.1103/PhysRevB.43.13899](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.13899).
- [Tem+08] R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva u. a. „A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy". en. In: *New Journal of Physics* 10.5 (Mai 2008). Publisher: IOP Publishing, S. 053012. DOI: [10.1088/1367-2630/10/5/053012](https://doi.org/10.1088/1367-2630/10/5/053012).
- [Ter+08] Markus Ternes, Christopher P. Lutz, Cyrus F. Hirjibehedin u. a. „The Force Needed to Move an Atom on a Surface". en. In: *Science* 319.5866 (Feb. 2008), S. 1066–1069. DOI: [10.1126/science.1150288](https://doi.org/10.1126/science.1150288).

- [TH85] J. Tersoff und D. R. Hamann. „Theory of the scanning tunneling microscope“. In: *Physical Review B* 31.2 (Jan. 1985). Publisher: American Physical Society, S. 805–813. DOI: [10.1103/PhysRevB.31.805](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.805).
- [TMDF20] Joan Teyssandier, Kunal S. Mali und Steven De Feyter. „Halogen Bonding in Two-Dimensional Crystal Engineering“. en. In: *ChemistryOpen* 9.2 (2020). \_eprint: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/open.201900337>, S. 225–241. DOI: [10.1002/open.201900337](https://doi.org/10.1002/open.201900337).
- [Tsc] Jalmar Tschakert. *Rasterkraftmikroskopie mit CO-Spitzen: Abbildungsmechanismen auf Metallatomen und Halogenbindungen*. ger. Thesis.Doctoral.
- [Tsc+20] Jalmar Tschakert, Qigang Zhong, Daniel Martin-Jimenez u. a. „Surface-controlled reversal of the selectivity of halogen bonds“. en. In: *Nature Communications* 11.1 (Nov. 2020). Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, S. 5630. DOI: [10.1038/s41467-020-19379-4](https://doi.org/10.1038/s41467-020-19379-4).
- [TY22] Noriyuki Tsukahara und Jun Yoshinobu. „Substrate-Selective Intermolecular Interaction and the Molecular Self-Assemblies: 1,3,5-Tris(4-bromophenyl)benzene Molecules on the Ag(111) and Si(111) (3 × 3)-Ag Surfaces“. In: *Langmuir* (Juni 2022). Publisher: American Chemical Society. DOI: [10.1021/acs.langmuir.2c00991](https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00991).
- [UB01] F. Ullmann und Jean Bielecki. „Ueber Synthesen in der Biphenylreihe“. en. In: *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* 34.2 (1901), S. 2174–2185. DOI: [10.1002/cber.190103402141](https://doi.org/10.1002/cber.190103402141).
- [Voi15] Bert Voigtlaender. *Scanning Probe Microscopy: Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. en. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2015.
- [VRSW59] Paul Von R. Schleyer und Robert West. „COMPARISON OF COVALENTLY BONDED ELECTRO-NEGATIVE ATOMS AS PROTON ACCEPTOR GROUPS IN HYDROGEN BONDING“. In: *Journal of the American Chemical Society* 81.12 (Juni 1959). Publisher: American Chemical Society, S. 3164–3165. DOI: [10.1021/ja01521a084](https://doi.org/10.1021/ja01521a084).
- [Wan+11] Weihua Wang, Xingqiang Shi, Shiyong Wang u. a. „Single-Molecule Resolution of an Organometallic Intermediate in a Surface-Supported Ullmann Coupling Reaction“. In: *Journal of the American Chemical Society* 133.34 (Aug. 2011), S. 13264–13267. DOI: [10.1021/ja204956b](https://doi.org/10.1021/ja204956b).
- [Wan+12] Chengliang Wang, Huanli Dong, Wenping Hu u. a. „Semiconducting-Conjugated Systems in Field-Effect Transistors: A Material Odyssey of Organic Electronics“. In: *Chemical Reviews* 112.4 (Apr. 2012), S. 2208–2267. DOI: [10.1021/cr100380z](https://doi.org/10.1021/cr100380z).
- [WG02] George M. Whitesides und Bartosz Grzybowski. „Self-Assembly at All Scales“. In: *Science* 295.5564 (März 2002). Publisher: American Association for the Advancement of Science (AAAS), S. 2418–2421. DOI: [10.1126/science.1070821](https://doi.org/10.1126/science.1070821).

- [WG12] Joachim Welker und Franz J. Giessibl. „Revealing the Angular Symmetry of Chemical Bonds by Atomic Force Microscopy“. In: *Science* 336.6080 (Apr. 2012). Publisher: American Association for the Advancement of Science, S. 444–449. DOI: [10.1126/science.1219850](https://doi.org/10.1126/science.1219850).
- [Wie+16] Sarah Wieghold, Juan Li, Patrick Simon u. a. „Photoresponse of supramolecular self-assembled networks on graphene–diamond interfaces“. en. In: *Nature Communications* 7.1 (Feb. 2016). Number: 1 Publisher: Nature Publishing Group, S. 10700. DOI: [10.1038/ncomms10700](https://doi.org/10.1038/ncomms10700).
- [Wie94] Roland Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994. DOI: [10.1017/CB09780511524356](https://doi.org/10.1017/CB09780511524356).
- [Win+98] Erik Winfree, Furong Liu, Lisa A. Wenzler u. a. „Design and self-assembly of two-dimensional DNA crystals“. en. In: *Nature* 394.6693 (Aug. 1998). Number: 6693 Publisher: Nature Publishing Group, S. 539–544. DOI: [10.1038/28998](https://doi.org/10.1038/28998).
- [Wö+89] Ch. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson u. a. „Determination of atom positions at stacking-fault dislocations on Au(111) by scanning tunneling microscopy“. In: *Physical Review B* 39.11 (Apr. 1989), S. 7988–7991. DOI: [10.1103/PhysRevB.39.7988](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.39.7988).
- [XB92] Ming Xi und Brian E. Bent. „Iodobenzene on Cu(111): formation and coupling of adsorbed phenyl groups“. en. In: *Surface Science* 278.1 (Nov. 1992), S. 19–32. DOI: [10.1016/0039-6028\(92\)90580-Y](https://doi.org/10.1016/0039-6028(92)90580-Y).
- [XB93] Ming Xi und Brian E. Bent. „Mechanisms of the Ullmann coupling reaction in adsorbed monolayers“. In: *Journal of the American Chemical Society* 115.16 (Aug. 1993), S. 7426–7433. DOI: [10.1021/ja00069a048](https://doi.org/10.1021/ja00069a048).
- [XHP94] Kui Xu, Douglas M. Ho und Robert A. Pascal. „Azaaromatic chlorides: a prescription for crystal structures with extensive nitrogen-chlorine donor-acceptor interactions“. In: *Journal of the American Chemical Society* 116.1 (Jan. 1994). Publisher: American Chemical Society, S. 105–110. DOI: [10.1021/ja00080a013](https://doi.org/10.1021/ja00080a013).
- [Yok+01] Takashi Yokoyama, Shiyoshi Yokoyama, Toshiya Kamikado u. a. „Selective assembly on a surface of supramolecular aggregates with controlled size and shape“. en. In: *Nature* 413.6856 (Okt. 2001). Number: 6856 Publisher: Nature Publishing Group, S. 619–621. DOI: [10.1038/35098059](https://doi.org/10.1038/35098059).
- [ZDW17] Xiong Zhou, Jingxin Dai und Kai Wu. „Steering on-surface reactions with self-assembly strategy“. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 19.47 (2017). Publisher: Royal Society of Chemistry (RSC), S. 31531–31539. DOI: [10.1039/c7cp06177c](https://doi.org/10.1039/c7cp06177c).
- [Zho+18] Qigang Zhong, Daniel Ebeling, Jalmar Tschakert u. a. „Symmetry breakdown of 4,4-diamino- p -terphenyl on a Cu(111) surface by lattice

- mismatch“. En. In: *Nature Communications* 9.1 (Aug. 2018), S. 3277. DOI: [10.1038/s41467-018-05719-y](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05719-y).
- [Zho+19] Qigang Zhong, Yunbin Hu, Kaifeng Niu u. a. „Benzo-Fused Periacenes or Double Helicenes? Different Cyclodehydrogenation Pathways on Surface and in Solution“. In: *Journal of the American Chemical Society* 141.18 (Mai 2019), S. 7399–7406. DOI: [10.1021/jacs.9b01267](https://doi.org/10.1021/jacs.9b01267).
- [Zho+21a] Qigang Zhong, Alexander Ihle, Sebastian Ahles u. a. „Constructing covalent organic nanoarchitectures molecule by molecule via scanning probe manipulation“. en. In: *Nature Chemistry* (Sep. 2021), S. 1–7. DOI: [10.1038/s41557-021-00773-4](https://doi.org/10.1038/s41557-021-00773-4).
- [Zim72] J. M. Ziman. *Principles of the Theory of Solids*. 2. Aufl. Cambridge: Cambridge University Press, 1972. DOI: [10.1017/CB09781139644075](https://doi.org/10.1017/CB09781139644075).
- [Zin+16] Sören Zint, Daniel Ebeling, Sebastian Ahles u. a. „Subsurface-Controlled Angular Rotation: Triphenylene Molecules on Au(111) Substrates“. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 120.3 (Jan. 2016), S. 1615–1622. DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b10602](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10602).
- [Zin+17] Sören Zint, Daniel Ebeling, Tobias Schlöder u. a. „Imaging Successive Intermediate States of the On-Surface Ullmann Reaction on Cu(111): Role of the Metal Coordination“. In: *ACS nano* 11 (März 2017). DOI: [10.1021/acsnano.7b01109](https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01109).
- [ZK19] Ute Zschieschang und Hagen Klauk. „Organic transistors on paper: a brief review“. en. In: *Journal of Materials Chemistry C* 7.19 (Mai 2019), S. 5522–5533. DOI: [10.1039/C9TC00793H](https://doi.org/10.1039/C9TC00793H).

## Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte fremde Hilfe und nur mit den Hilfen angefertigt, 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. Ich stimme einer evtl. Überprüfung meiner Dissertation durch eine Antiplagiat-Software zu. 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 Gießen zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis“ niedergelegt sind, eingehalten.

---

Datum

---

Alexander Ihle