

Justus-Liebig-Universität  
Fachbereich 07  
Institut für Angewandte Physik  
Heinrich-Buff-Ring 16  
35392 Gießen



Zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.  
vorgelegte Dissertation

**Rasterkraftmikroskopie mit CO-Spitzen:  
Abbildungsmechanismen auf  
Metallatomen und Halogenbindungen**

vorgelegt von:

M.Sc. Jalmar Tschakert aus Butzbach

30. Juni 2019

Erstgutachter: Prof. Dr. André Schirmeisen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter J. Klar



## Kurzzusammenfassung (deutsch)

Diese Dissertation behandelt die Halogenbindung zwischen adsorbierten Halogenaromaten. Im Detail wurde das Bindungsverhalten von 3-Bromo-4''-iodo-*p*-terphenyl und 4-Bromo-3''-iodo-*p*-terphenyl mit einem Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop auf Cu(111)- und Au(111)-Oberflächen untersucht. Auf Kupfer wurde eine unerwartete Bevorzugung von Bindungen zwischen den Bromgruppen festgestellt. Mit der *chemical bond imaging*-Technik konnte die Bindungsgeometrie ermittelt werden und eine signifikante Abweichung von der optimalen Typ II-Halogenbindung festgestellt werden. Im Kontrast dazu wurde auf Au(111) eine nahezu optimale Typ II-Geometrie und eine Bevorzugung von Iod-Iod-Bindungen beobachtet. Mit Vergleichsmessungen an einem Strukturisomer konnte ein sterischer Einfluss als Ursache ausgeschlossen werden. In einer weiteren Studie wurde darüber hinaus der Einfluss der flexiblen CO-Spitze auf das Kontrastverhalten von AFM-Messungen mit atomarer Auflösung untersucht. Auf Cu(111), Au(111) und Ag(111) wurde eine signifikante laterale Verschiebung der scheinbaren Atompositionen registriert, die einen großen Einfluss auf die positionstreu Bestimmung molekularer Adsorptionspositionen besitzt.

## Abstract (englisch)

This dissertation deals with the halogen bond between adsorbed haloarene compounds. In detail, the binding behaviour of 3-Bromo-4''-iodo-*p*-terphenylene and 4-Bromo-3''-iodo-*p*-terphenylene on Cu(111)- and Au(111)-surfaces was investigated with a low temperature scanning force microscope. On copper, an unexpected preference for bonds between the bromine groups was found. The chemical bond imaging technique was used to determine the bond geometry and to detect a significant deviation from the optimal type II halogen bond. In contrast, Au(111) showed an almost optimal type II geometry and a preference for iodine-iodine bonds. With comparative measurements on an isomer, a steric influence could be excluded as a cause. In a further study, the influence of the flexible CO probe on the contrast behavior of atomic resolution AFM measurements was investigated. On Cu(111), Au(111) and Ag(111) a significant lateral shift of the apparent atomic positions was observed, which has a large influence on the accurate determination of molecular adsorption positions.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Tieftemperatur Rastersondenmikroskopie . . . . .	3
2.1.1. Rastertunnelmikroskopie . . . . .	6
2.1.2. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	9
2.1.3. Kräfte zwischen Spitze und Probe im UHV . . . . .	16
2.1.4. Submolekulare Auflösung mit CO-terminierten SPM-Spitzen .	19
2.2. Eigenschaften der 111-Kristallebene von IUPAC-Gruppe-11 Metallen .	22
2.3. Halogenbindungen . . . . .	25
2.3.1. Das Sigma-Loch - Triebkraft der Halogenbindung . . . . .	27
2.3.2. Eigenschaften der Halogenbindung . . . . .	29
<b>3. Messaufbau</b>	<b>33</b>
3.1. Omicron Tieftemperatur STM/AFM . . . . .	33
3.1.1. Gesamtanordnung der Vakuumkammern . . . . .	33
3.1.2. Tieftemperatur STM/AFM . . . . .	35
3.1.3. Eingesetzte Messspitzen . . . . .	36
3.1.4. Eingesetzte Steuerungselektronik . . . . .	37
<b>4. Methoden</b>	<b>39</b>
4.1. Amplitudenkalibrierung der Sensoren . . . . .	39
4.2. Kristallreinigung durch Ar-Bombardierung und thermisches Ausheilen	39
4.3. Präparation von CO-terminierten AFM-Spitzen . . . . .	40
4.4. Physikalische Gasphasenabscheidung von Molekülen . . . . .	41
4.5. Driftreduktion und Driftkompensation im CH-Modus . . . . .	42
<b>5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen</b>	<b>45</b>
5.1. Einführung . . . . .	45
5.1.1. Methodik bei der Bestimmung von Adsorptionspositionen . . .	47

## *Inhaltsverzeichnis*

5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111) . . . . .	48
5.2.1. Kontrastauswirkung von nicht planaren Oberflächen . . . . .	53
5.2.2. Driftarme Präzisionsmessung . . . . .	53
5.3. Vergleichsmessungen auf Au(111) . . . . .	60
5.3.1. Kontrastumkehr des Fischgräten-Musters . . . . .	60
5.3.2. Atomare Auflösung . . . . .	62
5.4. Vergleichsmessungen auf Ag(111) . . . . .	65
5.5. Kontrast auf adsorbierten Molekülen . . . . .	66
5.6. Zusammenfassung . . . . .	68
<b>6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen</b>	<b>71</b>
6.1. Einführung . . . . .	71
6.2. IBrTP und BrITP . . . . .	72
6.3. Selektivität der Halogenbindung . . . . .	74
6.4. Adsorption von Monomeren . . . . .	78
6.5. Halogenbindungen zwischen Dimeren . . . . .	81
6.6. Trimere und größere Cluster . . . . .	87
6.7. Zusammenfassung . . . . .	91
<b>7. Fazit</b>	<b>95</b>
<b>Anhang</b>	<b>97</b>
<b>Danksagung</b>	<b>115</b>
<b>Liste von Publikationen</b>	<b>117</b>
<b>Literatur</b>	<b>119</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>139</b>

# 1. Einleitung

Zweidimensionale Kohlenstoffstrukturen sind in den letzten Jahren vermehrt in den Fokus der experimentellen und theoretischen Forschung gerückt. Die Eigenschaften von graphenbasierten Nanostrukturen lassen sich vielseitig z.B. durch ihre Form oder chemische Zusammensetzung modifizieren und so gezielt an den gewünschten Einsatzzweck anpassen. Als eines der häufigsten Elemente der Erdkruste ist Kohlenstoff weltweit in großen Mengen verfügbar und stellt damit eine ressourcenschonende Alternative zu seltenen oder ökologisch bedenklichen Elementen dar. [Lau+69, S. 32; Tit+15] Für Kohlenstoffstrukturen wurden deshalb bereits zahlreiche potentielle Verwendungszwecke z.B. in Solarzellen, Leuchtdioden, Transistoren aber auch in Energiespeichern vorgeschlagen. [Wan+19; Han+07; SCL06; Mer+17; Lli+17; Cho+17] Der zielgerichtete Einsatz von 2D-Kohlenstoffstrukturen z.B. in elektronischen Bauteilen setzt jedoch atomar präzise Fabrikationstechniken voraus, denn bereits wenige atomare Fehlstellen können eine drastische Veränderung der gewünschten Materialeigenschaften bewirken. [Kaw+18; Zha+11; Ruf+16]

Selektive Reaktionen wie z.B. die oberflächenkatalysierte Ullmann-Kopplung sind im Stande diese Anforderungen zu erfüllen und ermöglichen die Synthese von komplexen Nanostrukturen ausgehend von kleinen organischen Molekülen. Die Reaktionsprodukte sind häufig stark von der Oberfläche abhängig und können durch die Wahl des Präkursors beeinflusst werden. [XL16; Cai+10; TRF16; Sch+17b] Auch die Selbstassemblierung der beteiligten Moleküle ist in diesem Zusammenhang von Bedeutung, wobei Halogenbindungen für die Edukte der Ullmann-Reaktion eine dominante Rolle spielen. [Kaw+15; Han+17] Zur Erforschung der Assemblierungsprozesse und des Reaktionsmechanismus haben sich rastersondenmikroskopische Verfahren etabliert. Insbesondere die sogenannte *chemical bond imaging*-Technik konnte in den letzten Jahren sehr große Erfolge verzeichnen, da diese Methode eine Charakterisierung der Reaktionsteilnehmer mit atomarer Präzision ermöglicht und eine direkte visuelle Identifizierung der Molekülstruktur erlaubt. [Gro+09; Gro+10]

## 1. Einleitung

Ziel dieser Doktorarbeit ist es, den Einfluss der Halogenbindung auf die Selbstanordnung von organischen Ullmann-Präkursoren auf Cu(111)- und Au(111)-Oberflächen zu untersuchen. Als Modellsysteme kommen die Strukturisomere 3-Bromo-4''-iodo-*p*-terphenyl und 4-Bromo-3''-iodo-*p*-terphenyl zum Einsatz. Das wesentliche Resultat dieser Untersuchung ist die Beobachtung eines starken Oberflächeneinflusses auf die geometrische Struktur und auf die chemische Selektivität der Halogenbindung. Hierfür wurde ein Tieftemperatur-Rasterkraftmikroskop mit CO-funktionalisierten Spitzen verwendet, um mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Technik die Bindungsgeometrie von halogengebundenen Cluster mit größtmöglicher Präzision zu bestimmen und die Adsorptionsposition der Moleküle zu ermitteln. Obwohl diese Methode sehr hochauflösende Ergebnisse liefern kann, sind einige Teilaspekte des bildgebenden Verfahrens bis zum heutigen Zeitpunkt weiterhin Gegenstand aktueller Forschung. [Sch+14; EPP19] Es werden daher auch die Auswirkungen der flexiblen Spitzengeometrie auf die Genauigkeit der *chemical bond imaging*-Technik untersucht und die fundamentalen Grenzen dieser Messmethode ermittelt. Es konnte gezeigt werden, dass die Verbiegung der CO-funktionalisierten Spitzen in vielen Messsituationen zu einer signifikanten Verfälschung atomar aufgelöster Messbilder führt, was jedoch durch die Wahl von geeigneten Messparametern wesentlich verhindert werden kann. Die Genauigkeit der Positionsbestimmung von adsorbierten Molekülen kann dadurch verbessert werden.

## 2. Theoretische Grundlagen

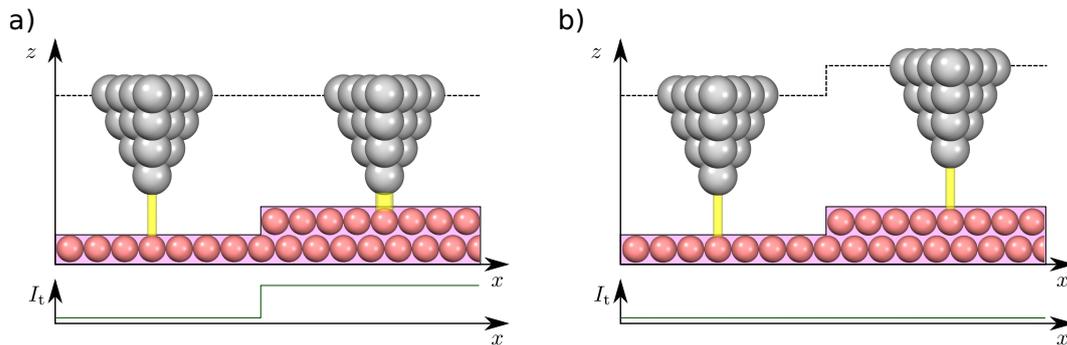
Das Rastersondenmikroskop ist das zentrale Messwerkzeug bei den für diese Dissertation durchgeführten Experimente. Die gezielte Erforschung intermolekularer Wechselwirkungen zwischen adsorbierten Molekülen stellt dabei hohe Anforderungen an die Sauberkeit der eingesetzten Substratoberflächen. Die Observierung einzelner Moleküle erfordert außerdem rauscharme Messbedingungen, in welchen thermisch aktivierte Diffusionsprozesse verhindert werden. Alle Messungen finden deshalb im Ultrahochvakuum (UHV) und bei tiefen Temperaturen statt. In diesem Kapitel werden die Grundlagen der Tieftemperatur-Rastersondenmikroskopie erläutert. In diesem Zusammenhang wird auch eine spezielle Mikroskopietechnik vorgestellt, die submolekulare Auflösung ermöglicht und als *chemical bond imaging*-Technik bekannt ist. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden die grundlegenden Eigenschaften der untersuchten Probensysteme vorgestellt. Die (111)-Oberflächen von Kupfer, Silber und Gold werden dazu detailliert beschrieben. Außerdem werden die wesentlichen Merkmale der Halogenbindung erörtert.

### 2.1. Tieftemperatur Rastersondenmikroskopie

Die Rastersondenmikroskopie (engl. *scanning probe microscopy* - SPM) ermöglicht es eine Oberfläche mit atomarer Auflösung abzubilden. Auf dem Gebiet der Oberflächenphysik stellen SPM-Messungen eine leistungsfähige experimentelle Methode dar und erlauben eine systematische Untersuchung von physikalischen und chemischen Prozessen auf Oberflächen.

In Abbildung 2.1 ist der generelle Aufbau eines Rastersondenmikroskops schematisch dargestellt. Zentraler Bestandteil eines SPM ist eine feine Messsonde, welche an die zu untersuchende Oberfläche angenähert wird und anschließend lateral entlang eines Rasters über die Oberfläche bewegt wird. An jedem Rasterpunkt wird dabei eine von Messsonde und Probe beeinflusste Messgröße aufgezeichnet und das Messbild auf diese Weise Pixel für Pixel zusammengesetzt. Im Laufe der letzten Jahrzehnte haben





**Abbildung 2.2.:** Unterschied zwischen CH-Modus und geregelterm Modus am Beispiel einer STM-Messung über eine Stufenkante.

- a) CH-Modus (konstante Höhe)
- b) Geregelter Modus (konstanter Tunnelstrom)

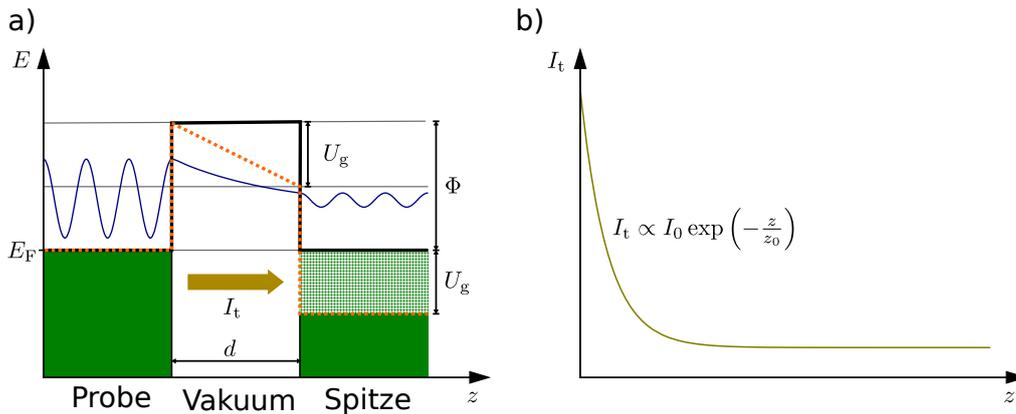
auf kleine Messbereiche und sehr ebene Oberflächen beschränkt.

Um während der Messung eine mögliche Beschädigung der Messsonde z.B. durch Kontakt mit der Oberfläche oder mit einem Adsorbat zu verhindern, wird häufig ein Regelkreis (engl. *feedback loop*) eingesetzt, der mit Hilfe eines piezoelektrischen Aktors versucht eine abstandsabhängige Messgröße (z.B. den Tunnelstrom) konstant zu halten. Dadurch wird in erster Näherung auch der Abstand zwischen Messspitze und Oberfläche konstant gehalten und eine Zerstörung der Messsonde verhindert. Der entsprechende Stellwert des piezoelektrischen Aktors kann anschließend zu einem Topographiebild zusammengesetzt werden. Die endliche Reaktionszeit dieses  $z$ -Regelkreises reduziert jedoch die maximal mögliche Rastergeschwindigkeit. Durch die Rückkopplung innerhalb des Regelkreises wird zudem das Grundrauschen der Messung vergrößert.

### **z-Spektroskopiemodus für Rastersondenmikroskopie**

Neben dem im vorherigen Kapitel beschriebenen lateralen Rastermodus können die Interaktionen zwischen Spitze und Probe auch in  $z$ -Richtung erfasst werden. Die SPM-Elektronik variiert dazu bei deaktiviertem Regelkreis den Abstand zwischen Spitze und Probe und zeichnet simultan die gewünschte Messgröße auf. Diese Betriebsweise wird häufig als  $z$ -Spektroskopiemodus bezeichnet und kann erweiterte Informationen über das untersuchte Probensystem liefern. Neben manuell ausgelösten  $z$ -Spektroskopien sind automatische Spektroskopiemessungen entlang eines Pfades oder anhand eines

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.3.:** Bändermodell und Abstandsabhängigkeit des Tunnelprozesses.

- a) Bändermodell für eine rechteckige Barriere (schwarz) und eine trapezförmige Barriere (orange)
- b) Abstandsabhängigkeit des Tunnelstroms

Rasters möglich. Insbesondere das Ermitteln ganzer 3D-Datensätze verlängert jedoch unausweichlich die Messdauer und kann sich bspw. in einer stärkeren Auswirkung von Drift bemerkbar machen.

### 2.1.1. Rastertunnelmikroskopie

Die Einführung des Rastertunnelmikroskops (engl. *scanning tunneling microscope* - STM) im Jahr 1982 durch Binnig et al. markiert den Beginn der Rastersondenmikroskopie. [Bin+82b; Bin+82a; BR84] Besonders im Vakuum hat sich das STM seitdem zu einem weitverbreiteten SPM-Typ entwickelt. Im Zentrum steht die Ausnutzung des quantenmechanischen Tunneleffektes, um ortsaufgelöst Informationen über die Probenoberfläche zu erhalten.

Abbildung 2.3a) veranschaulicht den zwischen Spitze und Probe ablaufenden Tunnelprozess. Im Vakuum stellt der Spalt zwischen einer leitfähigen Spitze und einer ebenfalls leitfähigen Probe für die Ladungsträger eine Barriere dar. Unter der vereinfachten Annahme, dass die Austrittsarbeit  $\Phi$  in Spitze und Probe identisch ist und keine externe Spannung  $U_g$  angelegt ist resultiert ein Potentialverlauf mit einer rechteckförmigen Barriere der Höhe  $\Phi$ . Ein Elektron, welches das Fermi-Potential  $E_F$  besitzt, könnte gemäß den Gesetzen der klassischen Physik die Potentialbarriere nicht überwinden. Quantenmechanisch betrachtet existiert jedoch auch innerhalb der

Barriere eine endliche Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das Elektron und es kann diese daher durchdringen. Anschaulich betrachtet wird die Barriere durch das Elektron durchtunnelt.

### Einfaches 1D-Bändermodell

Die Wahrscheinlichkeit des Tunnelprozesses wird Transmissionskoeffizient  $T$  genannt und ist stark vom Abstand  $d$  zwischen Spitze und Probe abhängig. Für eine rechteckförmige Barriere folgt nach der Wentzel-Kramer-Brillouin-Näherung der in Gleichung 2.1 beschriebene Ausdruck für den Transmissionskoeffizienten. [Cha08] Dabei beschreibt  $E$  die Energie des Elektrons,  $m_e$  die Elektronenmasse,  $\hbar$  das reduzierte Plancksche Wirkungsquantum und  $V(z)$  den rechteckförmigen Potentialverlauf.

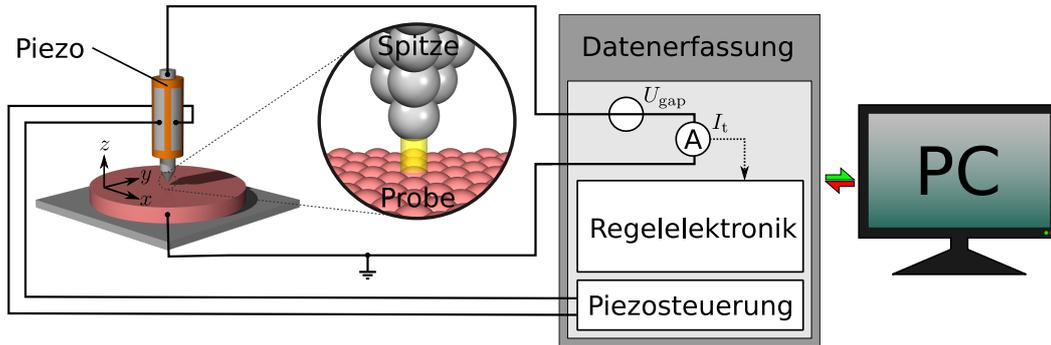
$$T(E) = \exp \left[ -\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \int_0^d \sqrt{V(z) - E} dz \right] = \exp \left[ -\frac{2\sqrt{2m_e}}{\hbar} \sqrt{\Phi - Ed} \right] \quad (2.1)$$

Bereits für dieses vereinfachte Modell besitzt der Tunnelprozesses eine exponentielle Abstandsabhängigkeit. Um die Ausprägung eines messbaren Tunnelstroms  $I_t$  nachvollziehen zu können, wird zwischen Spitze und Probe eine kleine externe Gap-Spannung  $U_g$  benötigt. Durch die nun trapezförmige Barriere bildet sich ein messbarer Tunnelstrom, dessen Stromrichtung durch die Polarität der Spannung festgelegt wird.

Zu  $I_t$  können alle Elektronen im Energieintervall  $[E_F - eU_g, E_F]$  beitragen, sofern auf der anderen Seite der Barriere freie elektrische Zustände existieren. (In Abbildung 2.3a gepunktet dargestellt) Der Tunnelstrom ist daher vom Transmissionskoeffizienten und von den lokalen Zustandsdichten (*local density of states* - LDOS) in Spitze und Probe abhängig. Während einer Messung kann die LDOS der Spitze als näherungsweise konstant angenommen werden. Der Tunnelstrom kann folglich durch Gleichung 2.2 beschrieben werden und ist das Produkt der ortsabhängigen Proben-LDOS  $\rho_s(E)$  mit einem exponentiellen Abstandsterm. [Che93]

$$I_t \propto \rho_s(E_F) U_g \exp \left( -\frac{2\sqrt{2m_e}\Phi}{\hbar} d \right) \quad (2.2)$$

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.4.:** Schematischer Aufbau eines im CC-Modus betriebenen Rastertunnelmikroskops.

In der Praxis liegt der Tunnelstrom häufig im Bereich von 10 pA - 5 nA und wird mit einem Transimpedanzverstärker gemessen. Bei einer typischen Austrittsarbeit von  $\Phi \approx 5$  eV verzehnfacht sich der Strom etwa alle 100 pm. Die starke und monotone Abstandsabhängigkeit trägt dazu bei, dass das STM überwiegend im geregelten Modus eingesetzt wird. Wie in Abbildung 2.4 dargestellt dient der Tunnelstrom dem  $z$ -Regelkreis als Führungsgröße und wird auf einem konstanten Sollwert gehalten (engl. *constant-current mode* - CC-Modus). Die Spitze bewegt sich somit immer entlang eines Pfades mit konstanter lokaler Zustandsdichte und das STM bildet so in erster Näherung die Oberflächentopographie ab.

Die LDOS kann allerdings auch durch adsorbierte Moleküle oder Kristalldefekte modifiziert werden, was eine topographieunabhängige Veränderung des Tunnelstroms herbeiführen kann. In einer CC-STM-Messung kann ein Molekül daher als topographische Vertiefung erscheinen, wenn es lokal die Zustandsdichte verringert. Auch Defekte erzeugen häufig eine räumlich periodische Modifikation in der LDOS, die als Friedel Oszillation bezeichnet wird und im STM-Bild als wellenartiges Muster abgebildet wird. [CLE93]

Die Energie der am Tunnelprozess beteiligten Ladungsträger kann durch die Wahl der Gap-Spannung eingeschränkt werden. Halbleiter oder Moleküle besitzen oft kein kontinuierliches LDOS-Spektrum, was zu einer Spannungsabhängigkeit des Tunnelstroms führt. Deren gezielte Untersuchung kann Rückschlüsse auf bspw. vorhandene

Bandlücken oder auf diskrete Orbitalenergien liefern und wird als Tunnelspektroskopie bezeichnet. [ZH09]

### Tersoff-Hamann-Modell

Um auch komplexere Phänomene wie bspw. atomare Auflösung quantitativ erklären zu können, wurden theoretische Modelle entwickelt, die über das zuvor vorgestellte eindimensionale Barrienmodell hinaus gehen. Viele gehen auf ein 1961 von J. Bardeen vorgestelltes Prinzip zurück, den Tunnelprozess mit Hilfe der Störungstheorie zu beschreiben. [Bar61] Im Wesentlichen wird angenommen, dass sich die Wellenfunktionen von Spitze und Oberfläche in der Barriere überlappen, sich jedoch gegenseitig nicht beeinflussen. Der Tunnelprozess wird als Übergang zwischen einem Zustand der Spitze zu einem der Probe betrachtet, dem eine Übergangsrate zugeordnet werden kann, die abhängig von der Kopplung der beteiligten Zustände ist. (Fermis goldene Regel) [Voi15, S. 289ff.]

Tersoff und Hamann verfeinerten dieses Modell, indem sie für die Wellenfunktion der Spitze einen sphärischen Charakter annahmen. [TH83; TH85; Che93; Che88] Gleichung 2.3 beschreibt die Tunnelstromabhängigkeit nach dem Tersoff-Hamann-Modell. [Wie03; Ans+94]

$$I_t \propto \int_0^{eU_g} \rho_p(E, z) \rho_s(E) T(E, eU_g, z) dE \quad (2.3)$$

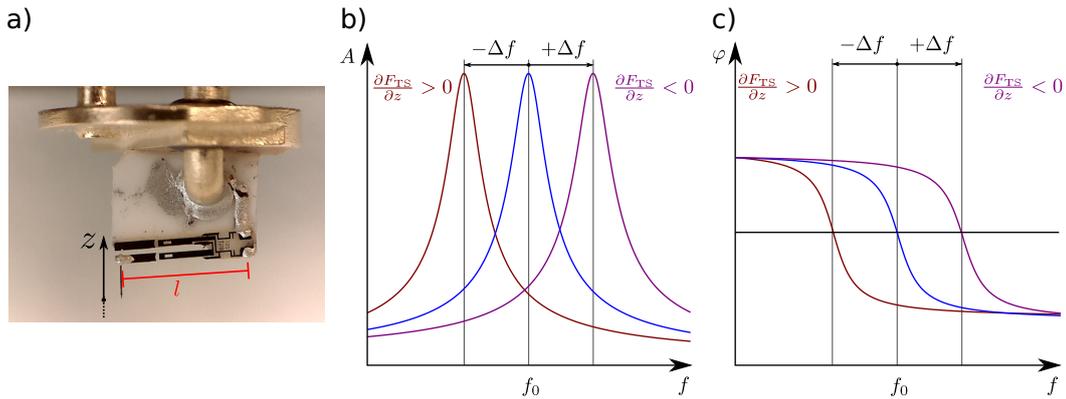
Hierbei beschreiben  $\rho_p(E, z)$  und  $\rho_s(E)$  die LDOS von Spitze und Probe und  $T$  den von der jeweiligen Austrittsarbeit  $\Phi_p$  bzw.  $\Phi_s$  abhängigen Transmissionskoeffizienten. (Siehe Gleichung 2.4)

$$T(E, eV, z) = \exp \left( -d(z) \sqrt{\frac{4m_e}{\hbar} [\Phi_s + \Phi_p + eU_g - 2e]} \right) \quad (2.4)$$

### 2.1.2. Rasterkraftmikroskopie

Im Gegensatz zur vorher beschriebenen Rastertunnelmikroskopie stellt in der Rasterkraftmikroskopie nicht der zwischen Spitze und Probe gemessene Tunnelstrom die entscheidende Messgröße dar, sondern die zwischen Spitze und Probe wirkende Kraft. Dies erweitert diese SPM-Technik auch auf nicht leitfähige Proben und erlaubt den

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.5.:** Aufbau eines TF-Sensors und Auswirkungen eines Kraftgradienten auf die Resonanzkurven.

- Fotografie eines TF-Sensors im QPlus-Design.
- Verlauf der Amplitudenresonanzkurve. Ein zusätzlicher Kraftgradient verschiebt die ursprüngliche Resonanzkurve (blau) entlang der Frequenzachse.
- Verlauf der entsprechenden Phasenresonanzkurven.

Einsatz nicht leitfähiger Spitzenmaterialien. Das erste Rasterkraftmikroskop wurde bereits im Jahre 1985 von Binnig et al. vorgestellt. [BQG86] Der zentrale Bestandteil eines AFMs ist der Kraftsensor, welcher die zu messenden Kräfte in eine einfacher zu verarbeitende Messgröße z.B. eine elektrische Spannung konvertiert. In den letzten Jahren hat sich für Tieftemperaturanwendungen besonders der in Abbildung 2.5a) dargestellte Quarz-Stimmgabel-Sensor (engl. *tuning fork*-Sensor kurz TF-Sensor) etabliert, da dieser eine direkte Wandlung in ein elektrisches Signal noch innerhalb des Sensors ermöglicht. Der kompakte Aufbau vereinfacht die Konstruktion des Kryostaten und erlaubt eine wirksame Abschirmung von Wärmestrahlung auf den Messapparat.

### QPlus Quarz-Stimmgabel-Sensoren

Herzstück eines TF-Sensors ist eine nur wenige Millimeter große Quarz-Stimmgabel, wie sie bspw. auch in vielen Armbanduhren eingesetzt wird. Die Stimmgabel besteht aus zwei parallelen Zinken der Länge  $l \approx 2$  mm, die jeweils eine Balkenfeder mit der Federkonstante  $k_{TF} \approx 2$  kNm<sup>-1</sup> darstellen. Die Kraft einen Zinken um die Strecke

$\Delta z$  auszulenken lässt sich mit dem in Gleichung 2.5 beschriebenen Hookeschen Gesetz beschreiben.

$$F_{\text{TF}} = k_{\text{TF}}\Delta z \quad (2.5)$$

Eine Verbiegung der Zinke führt zu einer mechanischen Verspannung des Bauteils. Da Quarz ein piezoelektrisches Material ist resultiert hieraus eine elektrische Spannung, die durch die aufgebrachtten Goldelektroden gemessen werden kann. Bei einer Krafteinwirkung von bspw. 1 nN verbiegt sich die Zinke um weniger als einen Pikometer. Adhäsionskräfte können daher nicht zu einem destruktiven Kontakt zwischen Spitze und Probe (engl. *snap to contact*) führen. Eine praktikable Detektion der Verbiegung ist allerdings auch nicht möglich, da die resultierenden Piezospannungen zu gering für die Weiterverarbeitung in einer elektrischen Schaltung wären. Um derart kleine Kräfte dennoch messen zu können, werden TF-AFM's ausschließlich im sogenannten dynamischen Nicht-Kontakt Modus (engl. *dynamic non-contact mode*) betrieben.

### Dynamisches AFM

Im dynamischen Modus wird von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass die Zinken der Stimmgabel als einseitig eingespannte Balken ein schwingungsfähiges System mit der Resonanzfrequenz  $f_0$  darstellen und zu einer erzwungenen harmonischen Oszillation angeregt werden können. In Abbildung 2.5b) ist die typische Amplitudenresonanzkurve einer solchen Schwingung dargestellt. Die Kurvenform lässt sich mit der in Gleichung 2.6 dargestellten Funktion beschreiben. Dabei ist  $A_{\text{vib}}$  die gemessene Amplitude des Oszillators und  $A_{\text{ex}}$  die Amplitude der Anregung. Des Weiteren beschreibt  $Q$  den Gütefaktor (engl. *quality factor* - Q-Faktor) der Schwingung.

$$A_{\text{vib}}(f) = \frac{A_{\text{ex}}}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{f}{f_0} \frac{1}{Q}\right)^2}} \quad (2.6)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Zwischen Schwingung und Anregungssignal bildet sich außerdem eine Phasenverschiebung  $\varphi$  aus, die den in Abbildung 2.5c) dargestellten Verlauf besitzt und sich mit Gleichung 2.7 beschreiben lässt.

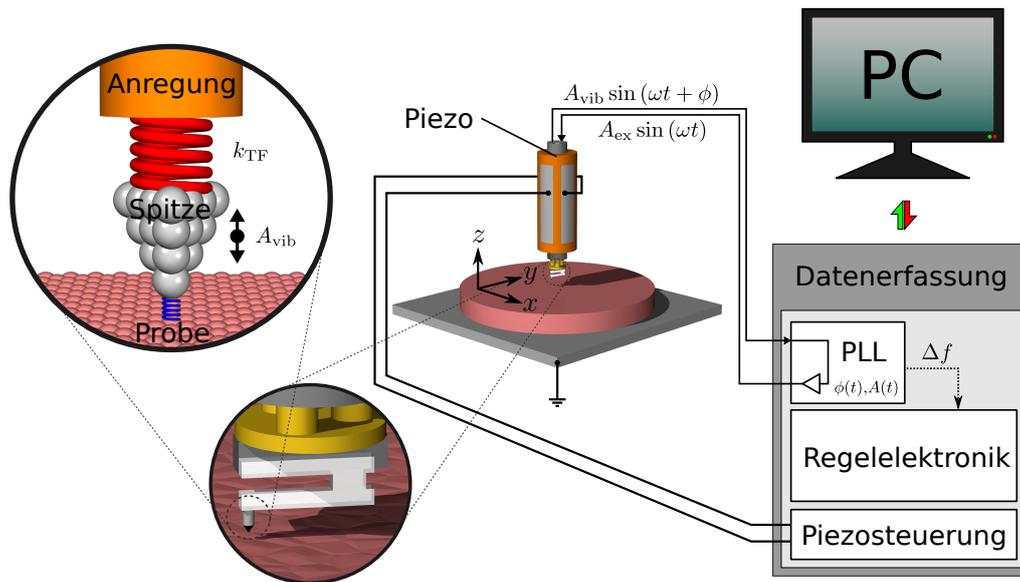
$$\varphi_{\text{TF}}(f) = \arctan \left( \frac{\frac{f}{f_0}}{Q \left( \frac{f^2}{f_0^2} - 1 \right)} \right) \quad (2.7)$$

Eine bedeutende Verbesserung des Stimmgabel-Sensors gelang F.J. Giessibl im Jahre 1996 mit der Erfindung des QPlus-Designs. [Gie96; Gie00] Der in Abbildung 2.5a) dargestellte Sensor verwendet dieses Design. Bei diesem Aufbau wird eine Zinke der Stimmgabel fest mit dem Probenhalter verklebt und somit fixiert. An das Ende der freien Zinke wird anschließend die Messspitze angebracht. Durch die Fixierung kann ein hoher Q-Faktor erzielt werden, obwohl die angebrachte Spitzenmasse eine Asymmetrie zwischen den beiden Zinken hervorruft. Bei tiefen Temperaturen erreichen QPlus Sensoren im Vakuum typischerweise einen Q-Faktoren zwischen 10.000 und 100.000.

Auch kleine Schwingungsamplituden von wenigen 10 Pikometern können beim QPlus-Sensor mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers detektiert werden. Dieser erlaubt die Messung von Amplitude und Phasenlage zwischen dem stark verrauschten Auslenkungssignal und dem frequenzgleichen Anregungssignal. Wirkt nun auf die Spitze während eines Schwingungszykluses ein zusätzlicher Kraftgradient  $k_{\text{TS}}$ , dann verändert sich die Resonanzfrequenz des Oszillators und die Amplituden- und Phasen-Resonanzkurven verschieben sich entlang der Frequenzachse. (Siehe Abbildung 2.5b) bzw. Abbildung 2.5c)) Für  $k_{\text{TS}} \ll k_{\text{TF}}$  gilt für die Frequenzverschiebung  $\Delta f$  die in Gleichung 2.8 dargestellte Näherung. [Sch+10]

$$\Delta f \approx f_0 \frac{k_{\text{TS}}}{2k_{\text{TF}}} = - \frac{f_0}{2k_{\text{TF}}} \frac{\partial F_{\text{TS}}}{\partial z} \Big|_{z=0} \quad (2.8)$$

Positive Kraftgradienten vermindern die Frequenz wohingegen negative ebendiese erhöhen. Es existieren mehrere Verfahren, um aus der Verschiebung der Resonanzkurve ein geeignetes Signal für die z-Regelung zu bestimmen. Im Vakuum wird überwiegend der sogenannte frequenzmodulierte Modus (engl. *frequency modulated mode* - kurz FM-Modus) angewendet.



**Abbildung 2.6.:** Schematischer Aufbau eines dynamischen Rasterkraftmikroskops mit Quarz-Stimmgabel Sensor. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ist durch die blaue Feder und die Federkonstante der TF-Zinke durch die rote Feder veranschaulicht.

## FM-AFM

Ziel des FM-Modus ist es den Oszillator immer mit seiner aktuellen Resonanzfrequenz anzuregen. [Alb+91; DZS92] Eine Möglichkeit dies sicherzustellen basiert auf der Verwendung einer Phasenregelschleife (engl. *Phase Locked Loop* - kurz PLL). Die PLL überwacht permanent die Phasenverschiebung zwischen Schwingung und Anregung und hält diese durch Frequenzanpassung des Anregungssignals auf einem konstanten Wert. Wird  $\varphi$  auf  $90^\circ$  geregelt, dann erfolgt die Anregung des Oszillator immer bei seiner aktuellen Resonanzfrequenz und  $\Delta f$  kann entsprechend ermittelt werden. [Lop+98] Um auch schnelle Änderungen der Resonanzfrequenz detektieren zu können, muss die Reaktionszeit der PLL möglichst kurz sein. Die Regelgeschwindigkeit kann durch verschiedene Filter- und Regelparameter an die Signalqualität angepasst werden. Durch die rasante technische Weiterentwicklung auf dem Gebiet der Digitalelektronik ist es mittlerweile möglich Lock-In-Verstärker und PLL als digitales Bauteil miteinander zu vereinen. [Bou+12]

## 2. Theoretische Grundlagen

Neben der Änderung der Resonanzfrequenz kommt es durch Dämpfung zu einer Änderung der Schwingungsamplitude. Dies ist in vielen Fällen nicht gewünscht, da eine kleinere Amplitude die Detektion des Schwingungssignals erschwert und so zu einem größeren Rauschen führt. Außerdem ist eine konstante Amplitude oft Voraussetzung, um die ermittelten Frequenzverschiebungen wieder in eine Kraft umrechnen zu können. Häufig wird daher ein weiterer Regelkreis eingesetzt, welcher durch Anpassung der Anregungsamplitude die Amplitude der Schwingung konstant hält. Auch dieser Regelkreis lässt sich heutzutage bereits innerhalb einer digitalen PLL realisieren. In Abbildung 2.6 ist schematisch der Aufbau eines im FM-Modus betriebenen AFM unter Verwendung einer PLL dargestellt.

STM und AFM können auch miteinander kombiniert werden. Große Bildbereiche lassen sich dann zeitsparend im STM-Modus messen. Im Vakuum ist dies für Mikroskope auf Basis von Quarz-Stimmgabel-Sensoren eine gängige Praxis. Auch das im Rahmen dieser Dissertation eingesetzte Tieftemperatur-Mikroskop kann wahlweise im STM- oder AFM-Modus betrieben werden.

### Beziehung zwischen $\Delta f$ und Kraft

Im FM-Modus kann die auf die Spitze einwirkende Kraft quantitativ aus der gemessenen Frequenzverschiebung ermittelt werden. Dies ermöglicht eine systematische Untersuchung von fundamentalen Bindungsphänomenen. Die Kraft  $F_{ts}$  zwischen Spitze und Probe setzt sich aus unterschiedlichen Teilkräften zusammen und wird in Kapitel 2.1.3 detailliert beschrieben. Ausschlaggebend für  $\Delta f$  ist jedoch der auf die Spitze einwirkende Kraftgradient  $\frac{dF_{ts}}{dz}$ . Zur Ermittlung der Kraft muss daher für jeden Rasterpunkt eine  $\Delta f(z)$ -Spektroskopie durchgeführt werden.

Durch die Schwingungsamplitude durchfährt die Spitze während einer Periode einen Bereich von  $2A_{\text{vib}}$ , in welchem sich der Kraftgradient verändern kann. Die Geschwindigkeit der Spitze ist an den Umkehrpunkten der Auslenkung am geringsten, sodass die Wechselwirkung dort stärker ins Gewicht fallen. Dies führt zu einer Amplitudenabhängigkeit der Frequenzverschiebung. [Gie95] Im Jahr 2004 konnten Sader

## 2.1. Tieftemperatur Rastersondenmikroskopie

und Jarvis den in Gleichung 2.9 dargestellten Ausdruck für  $F_{\text{ts}}$  herleiten, der sowohl für kleine als auch für große Amplituden eine gute Näherung darstellt. [SJ04]

$$F_{\text{ts}}(z) = 2k_{\text{TF}} \int_z^\infty \left( 1 + \frac{A_{\text{vib}}^{1/2}}{8\sqrt{\pi}(t-z)} \right) \Omega(t) - \frac{A_{\text{vib}}^{3/2}}{\sqrt{2}(t-z)} \frac{d\Omega(t)}{dt} dt \quad (2.9)$$

$$\Omega(z) = \frac{\Delta\omega(z)}{\omega_{\text{res}}} = \frac{\Delta f(z)}{f_{\text{res}}} \quad (2.10)$$

Dabei steht  $\Omega(z)$  für die normierte Frequenzverschiebung. Die obere Integrationsgrenze kann in der Praxis durch das obere Abstandslimit der  $z$ -Spektroskopie ersetzt werden. Das Integral kann anschließend numerisch aus den Spektroskopiedaten berechnet werden und so die Kraft ermittelt werden.

Alternativ zu dem in Gleichung 2.9 vorgestellten Ansatz präsentierte F.J. Giessibl eine weitere Methode, um die Kraft zu bestimmen. [Gie01] Dabei wird für jeden Messpunkt ein kraftabhängiger Ausdruck für  $\Delta f$  aufgestellt. Anschließend kann  $F_{\text{TS}}(z)$  durch Bestimmen der inversen Koeffizientenmatrix des linearen Gleichungssystems bestimmt werden. Die Methode wird daher auch Matrix-Verfahren genannt und liefert in der Regel vergleichbare Ergebnisse wie die Sader-Javis-Methode. Beide Verfahren besitzen jedoch eine unterschiedliche amplitudenabhängige Genauigkeit und reagieren verschieden stark auf das in einer realen Messung vorhandene Rauschen. [WIG12]

Für sehr große Amplituden, an welchen die Spitze näherungsweise nur am unteren Umkehrpunkt mit der Probe wechselwirkt, existieren weitere Näherungslösungen [Dür99]. Auch für ganz kleine Amplituden, in welchen der Kraftgradient als konstant angenommen werden kann, existiert eine darauf spezialisierte Approximation. Die Kräfte zwischen einzelnen Atomen besitzen jedoch selbst bei Schwingungsamplituden von nur wenigen 10 Pikometern oftmals kein ausreichend lineares Abstandsverhalten, um diese Näherungen verwenden zu dürfen. In dieser Doktorarbeit wird deshalb ausschließlich der von Sader und Jarvis formulierte Lösungsansatz verwendet, der die Auswirkungen der Schwingungsamplitude auf die Frequenzverschiebung berücksichtigt.

### 2.1.3. Kräfte zwischen Spitze und Probe im UHV

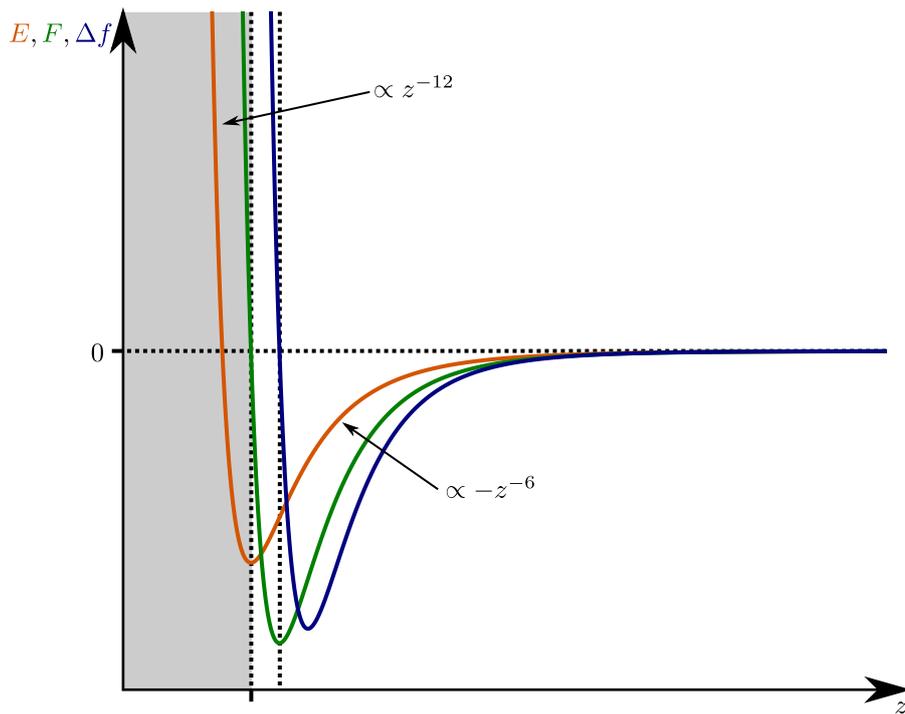
Die von der Probe auf die Spitze einwirkende Kraft kann auf mehrere Wechselwirkungsmechanismen zurückgeführt werden. Im Vakuum sind die Van-der-Waals-Kräfte, elektrostatische Kräfte und chemische Bindungskräfte relevant. Des Weiteren spielt bei geringen Abständen auch die Pauli-Abstoßung eine dominante Rolle. Modellhaft können diese verschiedenen Einflüsse häufig auf Basis eines Lennard-Jones-(LJ)-Potentials beschrieben werden. Dabei wird das Potential, wie in Gleichung 2.11 beschrieben, als Summe eines attraktiven und eines repulsiven Anteils mit unterschiedlich starken Abstandsverhalten formuliert. ( $a$  und  $b$  sind Konstanten) Dies führt zu einem nicht-monotonen Abstandsverhalten für die Gesamtkraft. Abbildung 2.7 zeigt die typische Form eines LJ-Potentials und die daraus resultierenden Kraft- bzw.  $\Delta f$ -Kurven.

$$E_{\text{LJ}}(z) = \frac{a}{z^{12}} - \frac{b}{z^6} \quad (2.11)$$

Die einfache Beschreibung mit Hilfe eines LJ-Potentials ist qualitativ oft ausreichend. Für ein genaues Verständnis der Gesamtkraft ist es jedoch nötig diese in die zuvor beschriebenen Wechselwirkungen zu zerlegen. Im Folgenden werden daher die relevanten Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe, sowie deren Abstandsabhängigkeiten kurz erläutert.

#### Van-der Waals Kraft

Die Van-der-Waals-Kraft(v.d.W.) ist eine langreichweitige attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Sie setzt sich aus Wechselwirkungen zwischen statischen Dipolen (Keesom-Energie), sowie zwischen statischen und induzierten Dipolen (Debye-Energie) und zwischen temporären und induzierten Dipolen (London-Energie) zusammen. Letztere dominiert in sehr vielen Fällen die v.d.W-Wechselwirkung und lässt sich durch eine temporäre Polarisation der beteiligten Atome erklären. [SE15] Die spontane Ladungsfluktuation induziert ihrerseits neue Dipolmomente in benachbarten Atomen, wodurch sich schlussendlich eine attraktive Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ausprägt. Durch die hohe Reichweite wirkt die v.d.W.-Kraft beim Annähern üblicherweise als erstes auf die Spitze ein. Sie ist vergleichsweise schwach, sodass die Gesamtkraft bei kleineren Abständen schnell von stärkeren Wechselwirkungen mit geringerer Reichweite dominiert wird. Die lange Reichweite gibt der v.d.W.-Kraft außerdem eine starke Abhängigkeit von der Spitzenform. Es existieren unterschiedliche



**Abbildung 2.7.:** Qualitativer Verlauf der Kraft- bzw.  $\Delta f$ -Kurve für ein Lennard-Jones förmiges Potential. (Potential = orange, Kraft = grün, Frequenzverschiebung = blau) Im grau markierten Bereich ist die Gesamtkraft repulsiv, im weiß markierten Bereich attraktiv.

## 2. Theoretische Grundlagen

Modelle, um die Kraft zwischen einer Spitze mit einer glatten Probenoberfläche abzuschätzen. Für eine halb-kugelförmige Spitze mit Radius  $R$  und einer ebenen Probe gilt bspw. die in Gleichung 2.12 dargestellte Abstandsabhängigkeit. [Isr11; Par05] Die Konstante  $H$  stellt dabei die materialabhängige Hamaker-Konstante dar und liegt in der Regel bei einigen eV. Auch für eine parabelförmige Spitze behält Gleichung 2.12 ihre Gültigkeit, wobei  $R$  dann den Radius des Krümmungskreises beschreibt. [BGK03]

$$F_{\text{vdW}} = -\frac{HR}{6z^2} \quad (2.12)$$

### Elektrostatische Kraft

Spitze und Probe können auch elektrostatisch miteinander wechselwirken. Metallspitzen bilden durch den Smoluchowski-Effekt ein aus der Spitzen herausstehendes Dipolmoment aus. [Teo+11; Smo41] Mit Molekülen funktionalisierte Spitzen besitzen häufig ebenfalls ein permanentes Dipolmoment. [Ell+16; EPP17; EPP19] Zu ionischen Proben oder zu polaren Molekülen bilden sich folglich attraktive oder repulsive Coulomb-Kräfte aus. In bestimmten Abstandsbereichen können diese Kräfte die Gesamtkraft zwischen Spitze und Probe dominieren. [Sch+14]

Eine langreichweitige anziehende Kraft kann auch aus einer Potentialdifferenz zwischen Spitze und Probe hervorgehen und lässt sich durch Gleichung 2.13 beschreiben.  $C$  beschreibt dabei die Kapazität des zwischen Spitze und Probe gebildeten Kondensators. Die resultierende elektrostatische Kraft steigt quadratisch mit der Potentialdifferenz an. Sind Spitze und Probe aus unterschiedlichen Materialien trägt neben der Gap-Spannung auch die Kontaktpotentialdifferenz  $U_{\text{CPD}}$  dazu bei. [Gir01]

$$F_{\text{EFM}}(z) = \frac{1}{2} \frac{\partial C}{\partial z} (U_{\text{gap}} - U_{\text{CPD}})^2 \quad (2.13)$$

### Chemische Bindungskraft

Erreicht der Abstand zwischen Spitze und Probe den Bereich von chemischen Bindungen, so können sich ebendiese zwischen Spitze und Probe ausbilden. Die genauen Regeln für die Bindungsbildung basieren auf komplexen quantenmechanischen Zusammenhängen und sind z.B. für kovalente Bindungen von den zur Verfügung stehenden Orbitalen in Spitze und Probe abhängig. [Pér+97] Typischerweise beträgt die Reich-

weite dieser Kräfte nur wenige 100 pm. Sie wird daher häufig von kurzreichweitigen elektrostatischen Kräften überlagert.

### Pauli-Repulsion

Bei sehr kleinen Abständen kommt es schließlich zu einer stark repulsiven Wechselwirkung, die aus der quantenmechanischen Abstoßung vollständig besetzter Orbitale resultiert. Als Fermionen können Elektronen sich nur dann gleichzeitig in einem Atom- oder Molekülorbital aufhalten, wenn sie nicht in allen Quantenzahlen übereinstimmen. Dies wird als Pauli-Prinzip bezeichnet. Der erzwungenen Überlappung von zwei vollständig gefüllten Orbitalen wirkt folglich eine große repulsive Wechselwirkung entgegen, da die beteiligten Elektronen teilweise in freie, aber energetisch ungünstigere, Zustände ausweichen müssen, um weiterhin dem Pauli-Prinzip zu entsprechen. Zur einfachen mathematischen Beschreibung der Abstandsabhängigkeit wird häufig ein stark repulsiver Potentialverlauf mit hoher Abstandsabhängigkeit z.B.  $\propto z^{-12}$  angenommen. [Jar+15]

### 2.1.4. Submolekulare Auflösung mit CO-terminierten SPM-Spitzen

Bereits kurze Zeit nach Einführung des STM konnten Oberflächen erfolgreich mit atomarer Auflösung untersucht werden.[Bin+83] Zu Anfang der 1990er Jahre erzielten auch AFM-Messungen erstmals atomare Auflösung. [MA90] Die Anwendung dieser Techniken im UHV war jedoch häufig auf besonders reaktionsträge Proben beschränkt. Nach der Etablierung der dynamischen AFM-Modi konnte Giessibl im Jahr 1995 erstmals die Abbildung der reaktionsfreudigen 7x7-Rekonstruktion einer Si(111)-Oberfläche im UHV demonstrieren. [Gie95] Im Jahre 2000 gelang Ihm dies auch mit Quarz-Stimmgabel-Sensoren die nach dem zuvor vorgestellten QPlus Prinzip arbeiteten. [Gie00]

Obwohl Moleküle eine vergleichbar feine Struktur besitzen wie die Atome in einer Festkörperoberfläche, ist ein erheblicher Mehraufwand nötig, um Moleküle mit atomarer Genauigkeit aufzulösen. Mit dem STM ist es zwar möglich submolekularen Bildkontrast auf Molekülen zu erhalten, jedoch ist das STM sensitiv auf Änderungen in der LDOS und erlaubt daher üblicherweise keine direkte Abbildung der chemischen Struktur. Eine Ausnahme stellt eine spezielle STM-Betriebsart dar, die allerdings auf die Anwesenheit von Wasserstoffmolekülen angewiesen ist.[Tem+08] Auch im AFM-Modus werden adsorbierte Moleküle von herkömmlichen AFM-Spitzen meis-

## 2. Theoretische Grundlagen

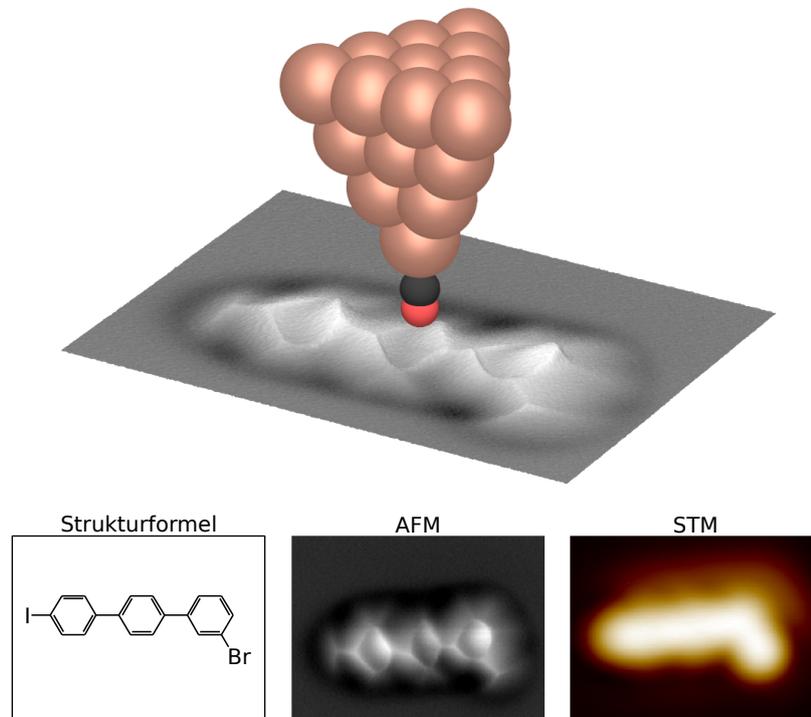
tens bereits bei großen Spitze-Probe-Abständen manipuliert oder verschoben. Mit metallischen AFM-Spitzen können intramolekulare Strukturen daher in der Regel nicht detektiert werden. Ausnahmen existieren für besonders stark auf der Oberfläche gebundene Moleküle. [Swe+14; Jar+14; Bon+12]

### Chemical Bond Imaging

Im Jahr 2009 gelang es Gross et al. die intramolekulare Struktur von einzeln adsorbierten Pentacene-Molekülen mit dem FM-AFM aufzulösen. [Gro+09] Ermöglicht wurde dies durch Funktionalisierung der metallischen AFM-Spitze mit einem kleinen Molekül wie beispielsweise Kohlenstoffmonoxid (CO). Dieses passiviert die Metallspitze und verhindert so maßgeblich ein Aufsammeln oder Verschieben des zu untersuchenden Moleküls. Darüber hinaus vergrößert das CO-Molekül auch den Abstand zwischen der Metallspitze und dem auf der Oberfläche adsorbierten Messobjekt. Dies ermöglicht eine Strukturaufklärung von adsorbierten Molekülen mit dem AFM. Abbildung 2.8 zeigt beispielhaft den Einsatz dieser auch als *chemical bond imaging* bezeichneten Technik.

Die Technik wird überwiegend im *constant height*-Modus eingesetzt. Dies ist nötig, da die geringen Kräfte zu sehr kleinen  $\Delta f$ -Werten führen, die nur bei einer niedrigen Rastergeschwindigkeit korrekt detektiert werden können. Typische Bandweiten liegen deshalb nur bei ungefähr 10 Hz und eine zusätzliche z-Regelung wäre in der Praxis zu zeitaufwendig.

Die aufwendige Funktionalisierung der Spitze kann grundsätzlich auch mit anderen Molekülen wie z.B. Chlor, Xenon oder größeren organischen Molekülen erfolgen und hat Auswirkungen auf den resultierenden Bildkontrast. [Moh+13] Besonders die laterale Flexibilität des an der Spitze adsorbierten Moleküles beeinflusst dabei die in den Messbildern betrachtbaren Strukturen und führt zu einer besonders starken Hervorhebung von repulsiven Bereichen. Dies hebt insbesondere die internen Kohlenstoff-Bindungen von Molekülen hervor und ist als *bond sharpening* bekannt. Die Messbilder zeigen häufig eine große Ähnlichkeit mit chemischen Strukturformeln, können jedoch auch zu inkorrekten Strukturbildern führen. [Hap+15] Besonders am Molekülrand kann es durch die Flexibilität der Spitze zu einer Verzerrung von Bindungslängen und Winkeln kommen. [Gro+12; Hap+14; Häm+14]



**Abbildung 2.8.:** Visualisierung der *chemical bond imaging*-Technik und Vergleich zwischen der Molekülstruktur, dem AFM-Bildkontrast im CH-Modus und dem Topographiekanal einer STM-Messung.

Ein Absenken der Bildebene resultiert in einer verstärkten Verzerrung der dargestellten Struktur und kann schlussendlich zu einem Abreißen des an der Spitze adsorbierten CO-Moleküls führen. Häufig geht diesem ein Mitschleifen des beobachteten Moleküls voraus. Die hohe Abstandsabhängigkeit des Bildkontrastes erlaubt Rückschlüsse auf die Verkippung des Probenobjekts, beschränkt die Methode aber gleichzeitig auch auf die obersten Atome des Moleküls. [Gro+10; Ebe+17] Durch Unterteilen des Bildes in Bereiche mit unterschiedlichen Scanhöhen können jedoch auch tiefer liegende Sektionen des Moleküls oder die umgebende Substratoberfläche vermessen werden. [Ebe+18a; Kaw+16; Sch+13]

Die fehlende Abstandsregelung kann durch den simultanen Betrieb eines STM-Regelkreises implementiert werden. Dazu wird eine geringe Gap-Spannung angelegt

## 2. Theoretische Grundlagen

und die Spitze folgt im STM langsam der LDOS-Struktur des Moleküls. Die Spitze kann so auch tiefer liegende Bereiche erreichen oder bspw. eine Stufenkante überqueren. [Emm+15; Zho+18; Alb+13] Durch die STM-basierte Abstandsregelung werden die  $\Delta f$ -Bilder jedoch teilweise durch die Kontur der LDOS überlagert. [Mar+19]

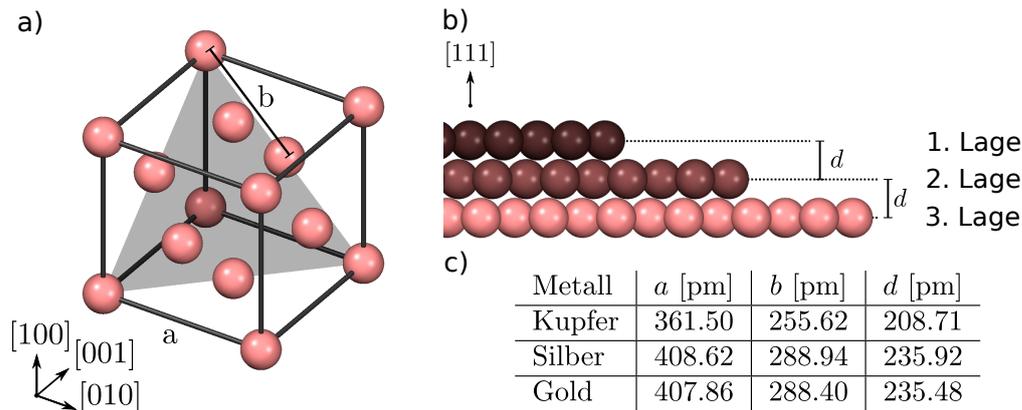
Die Ergebnisse in dieser Doktorarbeit basieren auf Messungen, die überwiegend mit CO-terminierten Spitzen durchgeführt wurden. Die Präparation solcher Spitzen wird in Kapitel 4.3 beschrieben. In Kapitel 5 wird außerdem genauer auf die von diesem Spitzentyp hervorgerufenen Messartefakte eingegangen.

### 2.2. Eigenschaften der 111-Kristallebene von IUPAC-Gruppe-11 Metallen

Die Elemente Kupfer, Silber und Gold liegen auch bei tiefen Temperaturen in einer kubisch-flächenzentrierten (engl. *face-centered-cubic*, kurz fcc) Kristallstruktur vor, die in Abbildung 2.9a) schematisch dargestellt ist. In dieser Doktorarbeit werden Einkristallsubstrate verwendet, die entlang der (111)-Ebene des Kristalls geschliffen wurden. Die Atompositionen in der (111)-Ebene des Kristalls können dabei durch ein hexagonales Bravis-Gitter mit zwei Gittervektoren der Länge  $b$  und einem Winkel von  $60^\circ$  beschrieben werden. In Abbildung 2.9a) ist die (111)-Ebene entsprechend hervorgehoben. Aus der geometrischen Form der Einheitszelle folgt  $b = a/\sqrt{2}$ . Der Abstand  $d$  zwischen zwei benachbarten (111)-Ebenen kann mit  $d = a/\sqrt{3}$  berechnet werden und entspricht der Höhe einer einfachen Stufenkante eines entlang der (111)-Ebene geschnittenen Kristalls. In Abbildung 2.9c) sind die aus der Literatur ermittelten Werte für die kubischen Gitterkonstanten und die daraus resultierenden Werte für  $b$  und  $d$  zusammengetragen.

Für jede Richtung innerhalb des hexagonalen Bravis-Gitters existieren fünf weitere Richtungen, die kristallographisch gleichwertig sind und einen Schnittwinkel von  $60^\circ$  zueinander besitzen. Senkrecht zur Oberfläche existiert an den *top*-Positionen deshalb eine sechszählige Rotationsachse. Die Zähligkeit reduziert sich auf drei, wenn zusätzlich die darunter liegenden Atomlagen des fcc-Kristalls berücksichtigt werden. Äquivalente Richtungen besitzen dann einen Schnittwinkel von  $120^\circ$ . In Abbildung 2.10 wird dies mit blauen  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen und roten  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtungen verdeutlicht. Berücksichtigt man nur die oberste Atomlage, dann können diese Richtungen nicht voneinander

## 2.2. Eigenschaften der 111-Kristallebene von IUPAC-Gruppe-11 Metallen



**Abbildung 2.9.:** Aufbau des kubisch flächenzentrierten Kristallsystems.

- Einheitszelle des fcc-Gitters. Die (111)-Ebene ist grau markiert.
- Stufenkanten der (111)-Ebene.
- Gitterparameter von Kupfer, Silber und Gold. (aus [Lid06])

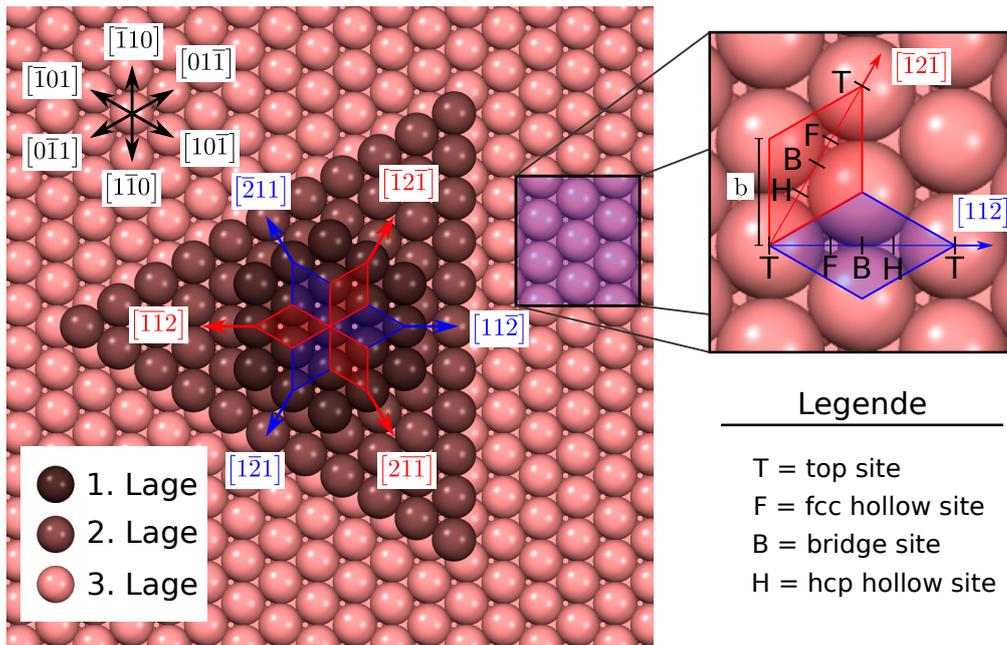
unterschieden werden. Wird die Stapelfolge des fcc-Kristalls berücksichtigt, dann unterscheiden sich die roten und blauen Richtungen durch eine unterschiedliche Abfolge von *fcc-hollow*- bzw. *hcp-hollow*-Positionen.

### Relaxation und Rekonstruktion

Zur vollständigen Beschreibung einer Oberfläche ist es in einigen Fällen nicht ausreichend von einem einfachen geometrischen Schnitt entlang einer Kristallebene auszugehen. Die Atome der Oberfläche besitzen durch die fehlenden Bindungspartner eine geringere Koordinationszahl und an der Oberfläche existieren somit nicht abgesättigte Bindungen (engl. *dangling bonds*). Dies hat Auswirkungen auf die Charakteristik der verbleibenden Bindungen, sodass in vielen Kristallen die obersten Atomlagen gegenüber dem Volumenkristall geringfügig andere Strukturparameter besitzen. Häufig kann eine Reduktion des Netzebenenabstandes senkrecht zur Oberfläche beobachtet werden. Verbleiben die Atome lateral an der selben Position wie im Volumenkristall wird dies als Oberflächenrelaxation bezeichnet. Bei manchen Materialien führen die nicht abgesättigten Bindungen zu einer wesentlich stärkeren Änderung der oberflächennahen Kristallstruktur. Verändert sich dabei auch die laterale Position der Atome wird dies als Oberflächenrekonstruktion bezeichnet.

Im UHV rekonstruiert die (111)-Oberfläche von Gold und bildet im STM ein charakteristisches Zickzack-Muster. [Wöl+89; Dov+89; Bar+90; HA92; NMT94] Auf der

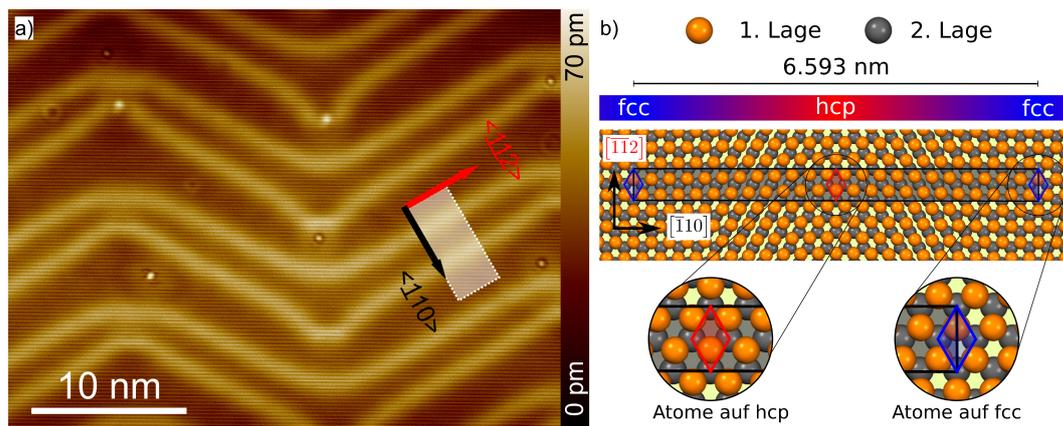
## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.10.:** Ausgewählte Richtungen auf der  $(111)$ -Oberfläche. Die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen (blau) unterscheiden sich von den  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtung (rot) anhand der darunterliegenden Atomlage.

Goldoberfläche bilden sich entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen linienförmige topographische Erhebungen mit einer Höhe von wenigen pm. Die Linien verlaufen gebietsweise parallel zueinander und knicken sporadisch im  $120^\circ$  Winkel in Richtung einer anderen  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung ab. Dies führt überregional zur Ausprägung des Zickzack-Musters. (Siehe Abbildung 2.11a)) Das Muster besitzt eine gewisse Ähnlichkeit mit dem römischen Mauermuster *opus spicatum* bzw. mit der Struktur von Fischgräten (engl. *herringbone*). Die Rekonstruktion wird in der Literatur daher als Herringbone-Rekonstruktion bezeichnet.

Wöll et al. konnten zeigen, dass die beobachtete Struktur mit einer Verdichtung innerhalb der obersten Atomlage zusammenhängt. [Wöl+89] Entlang der  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtung werden 23 Atome auf 22 Gitterplätzen komprimiert. Die Atome weichen infolgedessen entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung aus und es entsteht eine  $22 \times \sqrt{3}$  Überstruktur. Die Änderung der relativen Position zwischen der obersten und der darunter liegenden Atomlage führt entlang der  $\langle \bar{1}10 \rangle$ -Richtung zu einem kontinuierlichen Übergang der Stapelfolge von fcc zu hcp mit einer Periodizität von ca. 6,6 nm. In Abbildung 2.11b) ist dies schematisch dargestellt. Im Übergangsbereich zwischen fcc-ähnlicher und hcp-ähnlicher



**Abbildung 2.11.:** Auswirkungen der Herringbone-Rekonstruktion.

- a) STM-Scan über die rekonstruierte Au(111)-Oberfläche bei 5 Kelvin. Das weiße Rechteck markiert die Herringbone-Einheitszelle.
- b) Relative Anordnung der ersten beiden Atomlagen in der Herringbone-Einheitszelle. (nach Hanke et al. [HB13]) Die oberste Atomlage weicht im hcp-Gebiet von der Stapelfolge eines fcc-Kristalls ab.

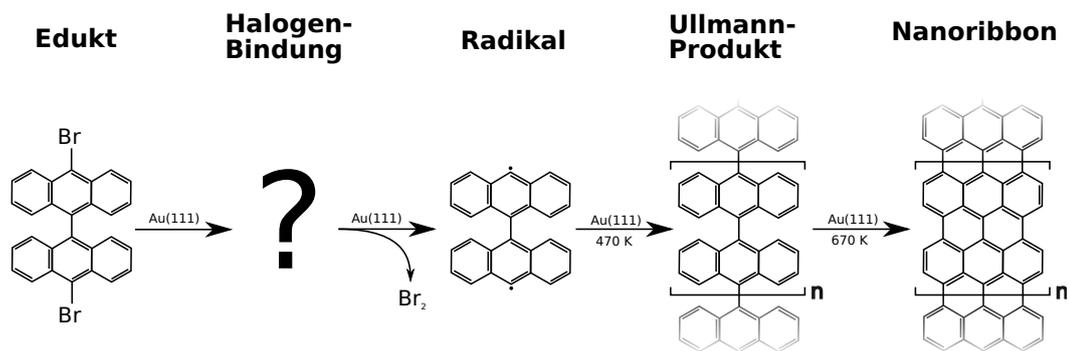
Stapelfolge bewegen sich die Atome auch wenige pm senkrecht aus der Oberflächenebene heraus und erzeugen so das markante Linienmuster. Das fcc-ähnliche Gebiet ist etwa doppelt so groß wie das hcp-ähnliche. DFT-basierte Rechnungen von Hanke et al. bestätigen die experimentielle Analyse der Rekonstruktion. [HB13]

## 2.3. Halogenbindungen

Halogenkohlenwasserstoffe(HKW) sind für die chemische Industrie von sehr großer wirtschaftlicher Bedeutung. HKW kommen z.B. als industrielle Kältemittel, oder als vielseitige Lösungsmittel zum Einsatz. In der organischen Chemie sind HKW außerdem ein häufiges Vorprodukt für die Synthese von komplexeren organischen Kohlenstoffen. [LKK08, S. 124]

Als Edukt zur Darstellung von zweidimensionalen Kohlenstoffstrukturen herrscht darüber hinaus auch in der physikalischen und chemischen Forschung großes Interesse an den molekularen Eigenschaften dieser Stoffgruppe. [TRF16; Lac17; Cai+10] Häufig kommt dafür die in Abbildung 2.12 dargestellte Ullmann-Reaktion zum Einsatz. Die Synthese von Kohlenstoffnanostrukturen läuft dabei in verschiedenen Teilschritten ab und ist von den beteiligten Halogengruppen (Cl, Br, I, etc.) und der Katalysatoro-

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.12.:** Beispiel für die Synthese von Kohlenstoffnanoribbons mittels Ullmann-Kupplung. Die Halogenbindung spielt insbesondere für die Selbst-Assemblierung der Eduktmoleküle eine dominante Rolle.

berfläche abhängig. Die Reaktion kann dadurch gesteuert werden und verschiedene Reaktionsprodukte können selektiv synthetisiert werden. [Cai+10; Zin+17; Sch+17b; TRF16; Laf+12]

Ein interessanter Aspekt der gesamten Reaktionskette stellt bereits die Selbstassemblierung der Eduktmoleküle auf der Oberfläche dar. Die halogenierten Kohlenwasserstoffe können auf der Oberfläche durch die sogenannte Halogenbindung aneinander binden und bereits vor dem Beginn der eigentlichen Ullmann-Reaktion ein molekulares Netzwerk bilden. Eine Halogenbindung ist eine nicht-kovalente Bindung zwischen zwei chemischen Gruppen. Sie geht von einer Halogengruppe aus und kann als intermolekulare Bindung bei der Selbstassemblierung von großer Bedeutung sein. [Kaw+15; Han+17] Sie wird manchmal auch Halogenbrückenbindung genannt und kann sowohl ausschließlich zwischen Halogengruppen als auch zwischen einer Halogengruppe und einer anderen funktionalen Gruppe gebildet werden.

Die Ursache dieser Bindung ist eine elektrostatische Wechselwirkung und die Bindungseigenschaften sind oft sehr stark von den beteiligten Molekülen abhängig. Frühe systematische Arbeiten zu halogengebundenen Komplexstrukturen fanden in den 1950er Jahren statt. [Mul50] Durch Experimente mit Röntgenbeugung konnte z.B. die räumliche Nähe zwischen Halogen- und Sauerstoffgruppen in Molekulkristallen nachgewiesen werden. [Has+54] Statistische Auswertung von Kristallstrukturen konnten in den 1980er Jahren die hohe Winkelabhängigkeit der Halogenbindung belegen.

[RPM86] Mit der Verfügbarkeit von leistungsfähigen Computersystemen war es ab den 1990er Jahren möglich die Ursachen hinter der Halogenbindung quantitativ zu erforschen. [BMP92; MPP94; BMP93] In den folgenden Unterkapiteln werden die grundlegenden Ursachen der Halogenbindung und ihre Eigenschaften behandelt.

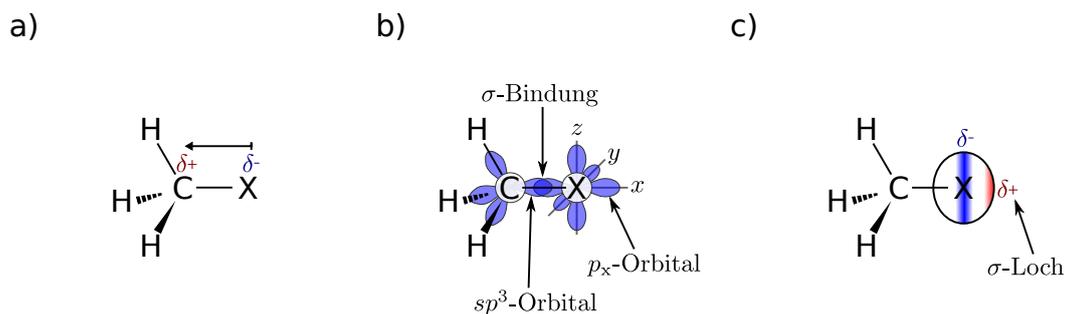
### 2.3.1. Das Sigma-Loch - Triebkraft der Halogenbindung

Für die Erklärung der Halogenbindung ist die Ladungsverteilung in Halogenkohlenwasserstoffen von zentraler Bedeutung. Innerhalb einer Halogen-Kohlenstoffbindung (C-X-Bindung) sind die beteiligten Bindungselektronen ungleich auf die beiden Bindungspartner verteilt. Durch ihre Position im Periodensystem besitzen die leichteren Halogenatome (F, Cl, Br) eine größere Elektronegativität als Kohlenstoff.<sup>2</sup> Dem Kohlenstoffatom wird daher partiell eine positive Ladung zugeordnet ( $\delta+$ ). Die Halogengruppe ist hingegen partiell negativ geladen ( $\delta-$ ). In Abbildung 2.13a) ist dies beispielhaft an der Keilstrichformel für Halogenmethan ( $\text{CH}_3\text{X}$ ) verdeutlicht. Das Molekül besitzt durch die ungleiche Ladungsverteilung der C-X-Bindung ein permanentes Dipolmoment. [Bro+13, S. 308] In dieser stark vereinfachten Betrachtungsweise wird jedoch der gesamten Halogengruppe eine negative Ladung zugewiesen. Zwei Halogengruppen würden sich daher durch die Coulomb-Kraft voneinander abstoßen und könnten keine elektrostatisch begründete Bindung zueinander aufbauen. Die Anziehungskraft zwischen zwei Halogengruppen kann jedoch nachvollzogen werden, wenn die beteiligten Orbitale berücksichtigt werden. In Abbildung 2.13b) ist dazu beispielhaft das Orbitalmodell von  $\text{CH}_3\text{X}$  dargestellt. Ein  $\text{sp}^3$ -Hybridorbital der Methylgruppe überlappt dabei mit einem p-Orbital des Halogens (in diesem Beispiel mit dem  $\text{p}_x$ -Orbital). Zwischen dem Halogenatom und dem Kohlenstoffatom entsteht so eine  $\sigma$ -Bindung. [PMC07]

Als Folge dieser kovalenten Bindung wird das Elektron im  $\text{p}_x$ -Orbital etwas in Richtung des Zentrums der C-X-Bindung verschoben. Auf der abgewandten Seite der Bindung kann daraus ein kleiner positiv geladener Bereich resultieren. (Siehe Abbildung 2.13c)) Dieser wird als  $\sigma$ -Loch (engl.  *$\sigma$ -hole*) bezeichnet. Senkrecht zur C-X-Bindungsachse grenzt ein gürtelförmiger Bereich mit negativer Ladung an das  $\sigma$ -Loch. [BMP92; Auf+04; Pol+06]

<sup>2</sup>Iod besitzt auf der Allred-Rochow-Skala eine geringere Elektronegativität als Kohlenstoff. [AR58]

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.13.:** Struktur der C-X-Bindung.

- Keilstrichformel von  $\text{CH}_3\text{X}$ .
- An der C-X- $\sigma$ -Bindung beteiligte Orbitale.
- Kovalent gebundene Halogengruppe mit  $\sigma$ -Loch. Der gürtelförmige, negativ geladene Bereich ist blau dargestellt.

Ob sich an einer Halogengruppe tatsächlich ein  $\sigma$ -Loch ausbildet hängt von der verwendeten Halogensorte und von den chemischen Eigenschaften des beteiligten Kohlenstoffatoms ab. Eine hohe Polarisierbarkeit der Halogengruppe begünstigt die Ausprägung eines  $\sigma$ -Loches. [Bun+12; PMC10] Im Gegensatz dazu kann das positiv geladene  $\sigma$ -Loch durch eine erhöhte Elektronendichte kompensiert werden. Für Halogene mit einer besonders starken elektronenziehenden Wirkung (-I-Effekt) kommt es daher seltener zur Ausprägung eines  $\sigma$ -Loches. [Pol+06; Ril+11] Insbesondere für Fluor sorgt eine signifikante sp-Hybridisierung für eine weitere Abschwächung des positiven  $\sigma$ -Loches. Mit den zusätzlichen Elektronen aus dem 2s-Orbital kann die positive Ladungsdichte am  $\sigma$ -Loches etwas besser abgeschirmt werden. [Cla+06] Kombiniert man diese drei Einflüsse miteinander, so lässt sich für die Stärke des  $\sigma$ -Loches ein klarer Trend zusammenfassen. Die schweren Halogene besitzen eine stärkere Polarisierbarkeit und eine geringere Elektronegativität als ihre leichteren Pendanten. Die Stärke der  $\sigma$ -Löcher steigt daher für schwerere Halogene an ( $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ ). Abhängig vom beteiligten Bindungspartner kommt es bei Chlor und Fluor häufig sogar zu einer vollständigen Kompensation des  $\sigma$ -Loches. Fluormethan( $\text{CH}_3\text{F}$ ) und Chlormethan( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) besitzen z.B. im Gegensatz zu Brommethan( $\text{CH}_3\text{Br}$ ) und Iodmethan( $\text{CH}_3\text{I}$ ) kein positiv geladenes  $\sigma$ -Loch. [Auf+04; BMP92; Pol+06]

Die Kompensation durch den -I-Effekt setzt allerdings voraus, dass der beteiligte Bindungspartner (in diesem Fall die  $\text{CH}_3$ -Gruppe) genügend Ladungsdichte liefern kann. Für  $\text{CF}_3\text{Cl}$  ist dies z.B. nicht der Fall und es kommt daher an der Chlorgruppe

zur Ausprägung eines positiven  $\sigma$ -Loches. [Pol+06] Auch an Fluorgruppen können sich  $\sigma$ -Löcher herausbilden, allerdings sind dafür sehr starke elektronenziehende Bindungspartner wie z.B. Cyanogruppen nötig. [PMC07; Met+11a; Met+11b]

#### 2.3.2. Eigenschaften der Halogenbindung

Im vorangegangenen Kapitel wurden Kriterien genannt unter welchen Bedingungen es an Halogengruppen zur Ausbildung eines  $\sigma$ -Loch kommen kann. Eine Halogengruppe mit  $\sigma$ -Loch besitzt positiv und negativ geladene Bereiche und kann daher zu anderen geladenen Objekten elektrostatische Bindungen aufbauen. Die IUPAC<sup>3</sup> erließ 2013 eine Richtlinie, um festzulegen, welche Kriterien eine Halogenbindung erfüllen muss, um als solche bezeichnet werden zu können. Eine Bindung zwischen einem Halogen und einer anderen Gruppe ist demnach erst dann eine Halogenbindung, wenn zwischen der elektrophilen Region der Halogengruppe und einer nukleophilen Region des anderen Bindungspartners eine attraktive Wechselwirkung vorliegt. [Des+13]

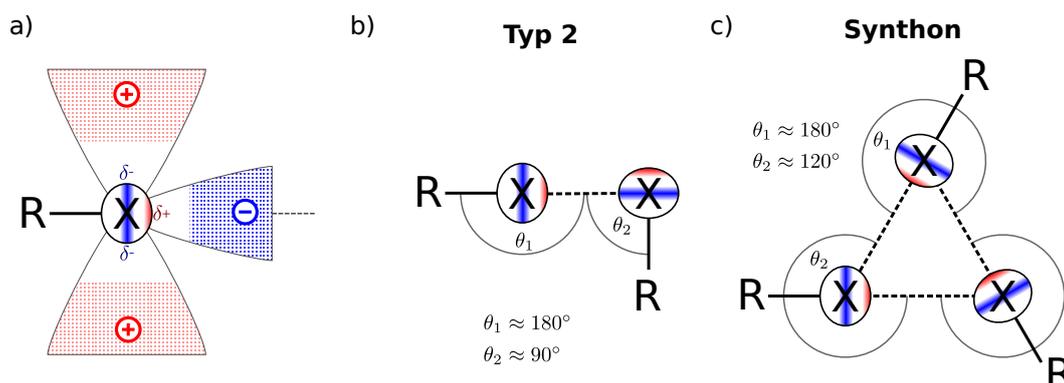
In Abbildung 2.14a) ist in diesem Zusammenhang die Ladungsverteilung einer Halogengruppe mit vorhandenem  $\sigma$ -Loch dargestellt. Die Anlagerung einer nukleophilen Gruppe wird entlang der verlängerten R-X-Bindungsachse durch die positive Ladung am  $\sigma$ -Loch begünstigt. (blau gepunktetes Gebiet) Für einen elektrophilen Bindungspartner ist stattdessen der rot gepunktete Bereichen senkrecht zur R-X-Bindungsachse attraktiv. Die spezielle Ladungsverteilung in der Nähe des  $\sigma$ -Loches führt deshalb zu einer hohen Winkelabhängigkeit für die elektrostatisch begründete Halogenbindung. [BMP92]

Obwohl die IUPAC-Richtlinie es nicht explizit voraussetzt, werden in dieser Doktorarbeit ausschließlich Halogenbindungen betrachtet, in denen alle Bindungspartner Halogene sind. In diesen Fällen übernimmt eine Halogengruppe die Funktion des negativ geladenen (nukleophilen) Bindungspartners und wechselwirkt mit dem positiv geladenen  $\sigma$ -Loch einer anderen Halogengruppe. In Abbildung 2.14b) ist dies schematisch dargestellt. Bei einem Winkelverhältnis von  $\phi_1 \approx 180^\circ$  und  $\phi_2 \approx 90^\circ$  ist das  $\sigma$ -Loch einer Halogengruppe senkrecht auf die gürtelförmige Ladungszone am anderen Halogenatom ausgerichtet. In der Fachliteratur wird eine solche Bindung

---

<sup>3</sup>International Union of Pure and Applied Chemistry

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.14.:** Struktur der C-X-Bindung.

- Bevorzugte elektrostatische Bindungswilligkeit eines  $\sigma$ -Loches. Anlagerung von nukleophilen (blau) bzw. elektrophilen (rot) Gruppen in den gepunkteten Gebieten.
- Optimale Anordnung zwischen zwei  $\sigma$ -Löchern zur Ausbildung einer Typ 2-Halogenbindung.
- Struktur einer zyklischen Halogenbindung zwischen drei  $\sigma$ -Löchern (Synthon-Bindung).

als Typ 2-Halogenbindung<sup>4</sup> bezeichnet. Aus theoretischen Berechnungen geht hervor, dass die Halogenbindung dann am stärksten ist, wenn das positiv geladene  $\sigma$ -Loch senkrecht auf die negative Ladung an der anderen Halogengruppe zeigt. [KHH14]

Halogenbindungen sind nicht auf die Verbindung von exakt zwei Bindungspartnern beschränkt, sondern können simultan zwischen mehreren Bindungspartnern auftreten. Dadurch können mehrere Moleküle an einem gemeinsamen Bindungszentrum miteinander verbunden werden. [Jet+99; BB02; Lu+05; Kaw+15; Han+17; PSS18] Häufig können Verknüpfungen zwischen drei Halogengruppen beobachtet werden. In selteneren Fällen auch Verbindungen zwischen vier oder mehr Halogenen. [Niy+19; Alb+17]

In Abbildung 2.14c) ist beispielsweise eine zyklische Bindung zwischen drei Halogengruppen dargestellt. Ein derartiges Ensemble wird auch als  $X_3$ -Synthon bezeichnet. [Jet+99; PSS18] In einem Synthon sind die Halogengruppen jeweils auf den Eckpunkten eines Dreiecks angeordnet. Diese sind entlang der Kanten des Dreiecks jeweils durch eine Bindung miteinander verbunden. Bei der Beurteilung, ob ein Synthon

<sup>4</sup>In der Literatur wird dieser Typ häufig als Typ II bezeichnet. In dieser Arbeit wurde jedoch eine arabische Ziffer gewählt, damit in den folgenden Kapiteln eine Verwechslung mit dem Elementsymbol für Iod ausgeschlossen werden kann.

tatsächlich durch Halogenbindungen stabilisiert wird, sind erneut die Bindungswinkel ausschlaggebend. In einem idealen Synthone spannen die Halogenatome ein gleichseitiges Dreieck auf. Die  $\sigma$ -Löcher der Halogengruppen sind dabei jeweils auf ein anderes Halogenatom des Dreiecks ausgerichtet. Die Bindungswinkel der Halogenbindungen betragen dann jeweils  $\phi_1 \approx 180^\circ$  bzw.  $\phi_2 \approx 120^\circ$ . Die Winkelverhältnisse im Synthone unterscheiden sich also von denen einer optimalen Typ 2-Halogenbindung.

In der Vergangenheit wurden häufig auch Strukturen wie in Abbildung 2.15a) beobachtet. Solche Strukturen erfüllen jedoch nicht die von der IUPAC festgelegten Kriterien für eine Halogenbindung. Historisch wurde dieser Bindungstyp jedoch häufig trotzdem zu den Halogenbindungen gezählt und als Typ 1 klassifiziert [RPM86]. Sie treten insbesondere zwischen leichteren Halogenen auf, die möglicherweise überhaupt kein  $\sigma$ -Loch ausbilden. [MTD14] Es ist daher anzunehmen, dass sich in diesen Fällen die Halogengruppen eher zufällig, z.B. zum Erreichen der dichtesten möglichen Packungsdichte, aneinander annähern. [Cav+16; DP89; MTD14; Cho12] Auch Synthone-Anordnungen können ohne Halogenbindungen auftreten. In Abbildung 2.15b) ist eine entsprechende Struktur dargestellt. Die  $\sigma$ -Löcher der Halogengruppen sind dabei ähnlich wie beim Typ 1 nicht auf ein nukleophiles Zentrum ausgerichtet. Dies kann z.B. durch eine andere dominante attraktive Wechselwirkungen, wie z.B. Van der Waals-Kräften erklärt werden. [PG16; PSS18]

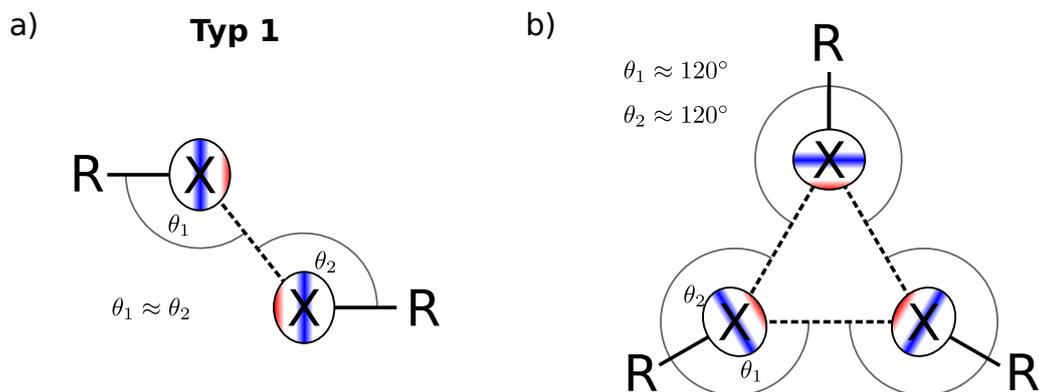
Die Stärke einer einzelnen Halogenbindung liegt typischerweise zwischen 100 meV und 1,5 eV.<sup>5</sup> [Cav+16; Ril+11] Sie wird im Wesentlichen durch die Stärke des  $\sigma$ -Loches bestimmt, wodurch Bindungen zwischen den schweren Halogenen stärker sind als zwischen den kleineren Halogensorten. Auch die Bindungswinkel  $\phi_1$  und  $\phi_2$  haben einen hohen Einfluss auf die erreichbare Bindungsstärke. [KHH14] Ein stärkeres  $\sigma$ -Loch führt außerdem zu einer geringeren Bindungslänge. [PWB09] Adsorptionsenergien von aromatischen Kohlenwasserstoffen liegen auf Metalloberflächen häufig in einem ähnlichen Wertebereich wie die Bindungsenergien von Halogenbindungen. Für ein Benzolmolekül beträgt die Adsorptionsenergie auf Au(111) z.B. ca. 0,7 eV. [Mau+16; Liu+15; Aba+08] Halogenbindungen können daher die Selbstassemblierung dieser Moleküle erheblich beeinflussen bzw. dominieren. [Cor+00; Shu+18; Han+17]

Halogengruppen spielen in der organischen Chemie darüber hinaus eine wichtige Rolle als Ausgangsprodukt für die gezielte Synthese von komplexeren organischen Ver-

---

<sup>5</sup>Dies entspricht ca. 10-150 kJ/mol

## 2. Theoretische Grundlagen



**Abbildung 2.15.:** Andere Strukturen die häufig ebenfalls als Halogenbindungen bezeichnet werden.

a) Die  $\sigma$ -Löcher der Halogengruppen zeigen nicht auf einen nukleophilen Bindungspartner. (Wird häufig als Typ 1-Halogenbindung bezeichnet.)

b) Dreieckige Anordnung von  $\sigma$ -Löchern, die keine Halogenbindung enthält.

bindungen. Die Erforschung von adsorbierten Molekülen, die durch Halogenbindungen zusammengehalten werden, ist daher ein zentrales Thema dieser Doktorarbeit. In Kapitel 6 werden dazu experimentelle Ergebnisse zur molekularen Selbstassemblierung durch Halogenbindungen auf verschiedenen Oberflächen präsentiert.

## 3. Messaufbau

### 3.1. Omicron Tieftemperatur STM/AFM

#### 3.1.1. Gesamtanordnung der Vakuumkammern

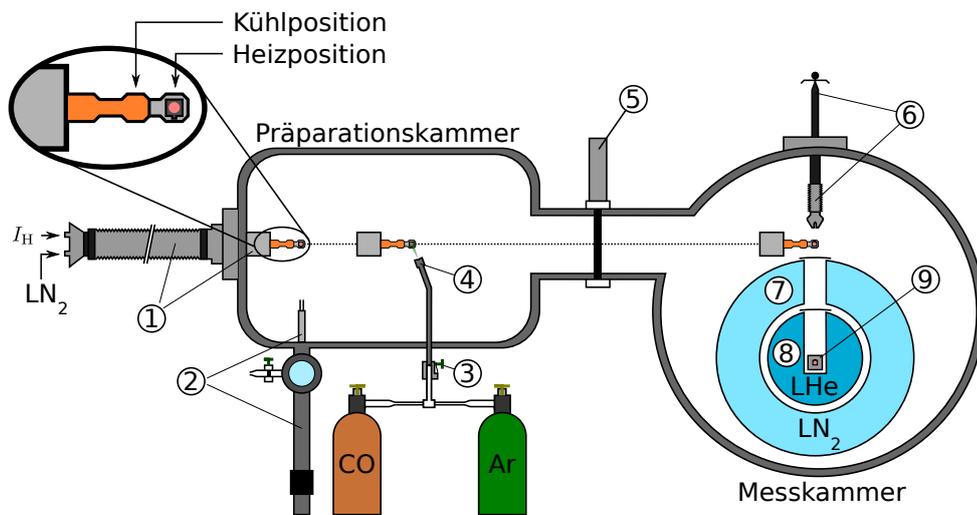
In Abbildung 3.1 ist schematisch der Gesamtaufbau des Messsystems dargestellt. Das System basiert auf zwei Vakuumkammern, die als Präparationskammer bzw. Messkammer bezeichnet werden. Der Druck in beiden Kammern liegt im normalen Betriebszustand zwischen  $10^{-11}$  mBar und  $5 \cdot 10^{-10}$  mBar. Das Vakuum wird in jeder Kammer durch eine Ion-Getter-Pumpe aufrecht gehalten. In der Messkammer wirken die Kryostaten zudem wie Kryopumpen. Pro Kammer ist zusätzlich noch eine Titan-Sublimationspumpe verfügbar. Zur Ersterzeugung des Vakuums dient eine gemeinsame Turbomolekularpumpe zusammen mit einer Drehschieberpumpe.

Neue Proben können in einer Probenschleuse platziert werden. Die Schleusenkammer lässt sich anschließend separat durch die Turbomolekularpumpe evakuieren. Danach kann die Probe zunächst in die Präparationskammer überführt werden. Dort wird die Probe auf einem langen Manipulator abgelegt und kann anschließend in die Messkammer geschoben werden.

Die Präparationskammer ist von der Messkammer durch ein gasdichtes Plattenventil getrennt. Durch ein Dosierventil können Prozessgase in die Präparationskammer eingeleitet werden und die Probenoberfläche kann so z.B. durch Ar-Sputtering gereinigt werden. (Siehe Kapitel 4.2). Der Manipulator ermöglicht es, die Probe wahlweise zu heizen oder zu kühlen. Die Heizleistung kann elektrisch durch den Heizstrom  $I_H$  gesteuert werden. Zur Kühlung kann wahlweise flüssiger Stickstoff oder flüssiges Helium durch den Manipulatorkopf gepumpt werden.

In der Messkammer kann die Probe mit Hilfe einer UHV-Greifzange (engl. *wobble-stick*) erfasst und in die Probenaufnahme des LT-STM/AFM geschoben werden. Die Greifzange kann zuvor gegen die Kryostatschilde gedrückt werden, um den Zangenkopf

### 3. Messaufbau



#### Legende

- |                  |                 |                      |
|------------------|-----------------|----------------------|
| ① Manipulator    | ④ Sputterkanone | ⑦ Stickstoffkryostat |
| ② Probenschleuse | ⑤ Plattenventil | ⑧ Heliumkryostat     |
| ③ Dosierventil   | ⑥ Wobblestick   | ⑨ STM/AFM            |

**Abbildung 3.1.:** Schematischer Aufbau der STM/AFM-Vakuumanlage. (Es werden nur die wesentlichen Baugruppen dargestellt.)

vorzukühlen. Darüber hinaus verfügt die Messkammer über mehrere Ablagemöglichkeiten, um eine Probe im UHV für eine längere Zeit lagern zu können.

Die komplette Vakuumanlage steht zur besseren Schwingungsdämpfung auf drei Dämpfungsfüßen. Im Laufe dieser Doktorarbeit wurde das ursprünglich pneumatisch arbeitende Dämpfungssystem durch ein höherwertiges, federmechanisches System ausgetauscht. Das System besitzt laut Herstellerangaben eine Resonanzfrequenz von ca. 0,5 Hz und bereits ab 0,8 Hz findet eine Schwingungsdämpfung statt. [Min13]

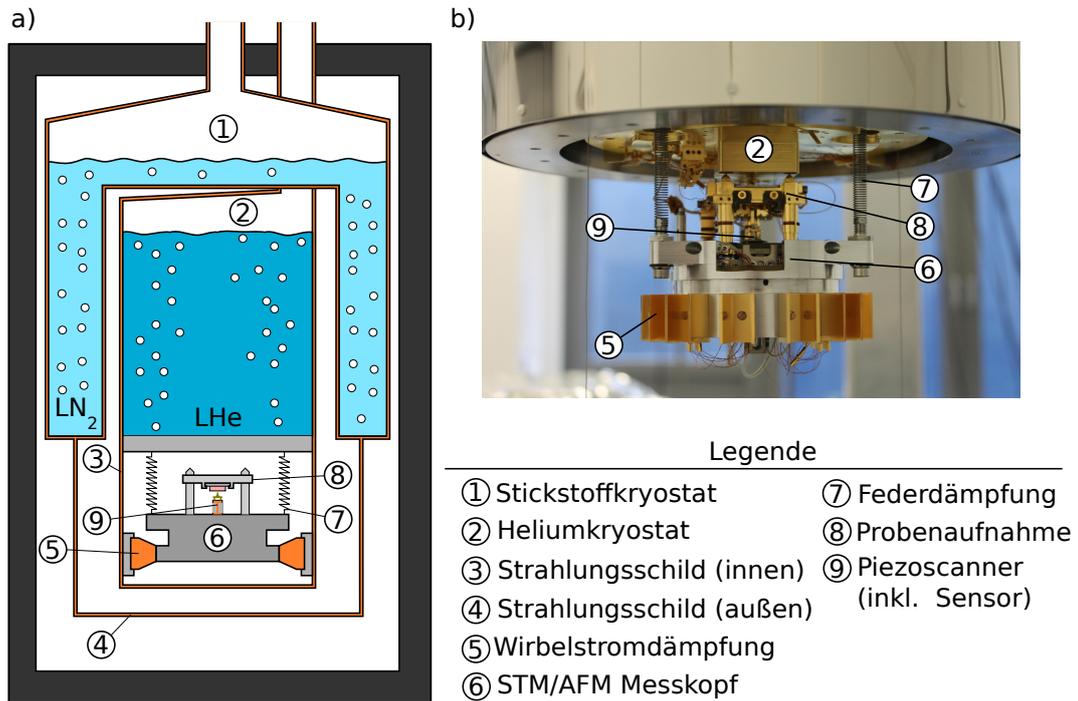
#### 3.1.2. Tieftemperatur STM/AFM

Das Omicron Tieftemperatur STM/AFM bildet in der Messkammer eine zusammengehörende Einheit. In Abbildung 3.2 sind die wichtigsten Baugruppen schematisch dargestellt. Der eigentliche SPM-Messkopf wird von zwei Strahlungsschilden umschlossen. Der äußere ist mit dem Stickstoffkryostaten verbunden, der innere mit dem Heliumkryostaten. Die Strahlungsschilde können mit dem Wobblestick gedreht werden. Eine Probe kann anschließend durch eine Ladeluke in den SPM-Messkopf eingesetzt werden. Im Messkopf wird die Probenplatte kopfüber in eine schlitzförmige Halterung geschoben und durch mehrere Blattfedern elektrisch kontaktiert. Anschließend kann die Messspitze durch einen Piezoantrieb von unten an die Probenoberfläche angenähert werden. Ist die Messspitze nah genug angenähert kann eine STM-basierte Annäherungsroutine gestartet werden. Der Spitze-Probe-Abstand wird dabei über den z-Piezo solange verringert bis entweder ein Tunnelstrom detektiert wurde, oder der z-Piezo maximal ausgelenkt ist. In diesem Fall wird der Piezo eingefahren und mit dem Piezoantrieb ein weiterer Annäherungsschritt vollzogen. Daraufhin beginnt ein neuer Annäherungszyklus mit Hilfe des z-Piezos.

Der Messsensor kann durch einen speziell geformten Probenhalter gewechselt werden. Mit diesem kann der Sensor vom SPM-Messkopf aufgenommen und anschließend in der Vakuumanlage aufbewahrt werden. Alternativ kann der Sensor durch die Probenschleuse aus der Vakuumanlage entfernt werden.

Zur Schwingungsdämpfung ist der komplette Messkopf an Federn unterhalb des Heliumkryostaten aufgehängt. Seitlich befindet sich eine Wirbelstromdämpfung. Die Strahlungsschilde werden nur beim Spitzen- bzw. Probenwechsel vollständig geöffnet. Im Messbetrieb liegt die Temperatur des Messkopfes bei etwa 5 K. Die Kapazität der

### 3. Messaufbau



**Abbildung 3.2.:** Aufbau des Omicron STM/AFM-Mikroskops.

a) Schematische Anordnung der wesentlichen SPM-Bauteile.

b) Fotografie des SPM-Messapparats. Die Strahlungsschilde sind demontiert und die Wirbelstromdämpfer sind deaktiviert. (Probenaufnahme berührt Heliumkryostat)

beiden Kryostaten erlaubt eine maximale Messzeit von ca. 60 Stunden. Der verdampfte Stickstoff wird an die Umgebungsluft abgegeben. Das gasförmige Helium wird durch einen flexiblen Wellenschlauch an eine zentrale Helium-Rückgewinnung abgeführt.

#### 3.1.3. Eingesetzte Messspitzen

Für die Messungen in dieser Doktorarbeit wurden ausschließlich QPlus-Sensoren mit elektrochemisch geätzten Spitzen aus Wolframdraht eingesetzt. [Kul+03] Es wurden sowohl kommerziell gefertigte Messsensoren verwendet, als auch selbst zusammengebaute Bausätze eingesetzt. Die Resonanzfrequenz der eingesetzten Sensoren lag bei 19-27 kHz. Der Q-Faktor variierte zwischen 8000 und 50000. Die Sensoren wurden nach dem Überführen in die Präparationskammer für mehrere Minuten auf eine Temperatur von ca. 420 K erhitzt, um mögliche Adsorbatfilme von der Spitzenoberfläche

zu entfernen. Anschließend wurden die Sensoren in den SPM-Messkopf eingesetzt und kalibriert. (Siehe Kapitel 4.1)

#### **3.1.4. Eingesetzte Steuerungselektronik**

Zur Ansteuerung des SPM-Messkopfes wurde die modular aufgebaute Matrix-Messelektronik der Firma Omicron verwendet. Die Ansteuerung erfolgte nach dem in Kapitel 2.1.2 dargestellten Schema. (Siehe Abbildung 2.6) Die werksseitige Hardware verfügt dazu über eine interne PLL, um die QPlus-Sensoren im FM-AFM-Modus einsetzen zu können. Im Laufe dieser Doktorarbeit wurde die interne PLL durch eine externe MFLI-PLL des Herstellers Zurich-Instruments ersetzt. Die in Igor Pro geschriebene Auswertungssoftware wurde daraufhin entsprechend angepasst.

Bei empfindlichen Messungen wurde der Steuerungscomputer nicht lokal vom Labor aus bedient, sondern über das Netzwerk der Universität ferngesteuert. Dadurch kann z.B. die direkte Einwirkung von Trittschall vermieden werden. Auf diese Weise konnten einige Messungen auch in die Abendstunden oder ins Wochenende verlegt werden, wenn sich deutlich weniger Personen im Gebäude aufhalten.



## 4. Methoden

### 4.1. Amplitudenkalibrierung der Sensoren

Die Amplitudenkalibrierung erfolgte für die eingesetzten Messsensoren mit Hilfe eines STM-basierten Verfahrens. [SHR07] Dabei wird die Spitze über der Substratoberfläche im *constant-current*-Modus angenähert. Daraufhin wird der Sollwert für die Amplitudenregelung (in mV) verändert und die daraufhin messbare Veränderung der z-Position gemessen. Wird anschließend die z-Position gegen die Oszillationsamplitude aufgetragen, dann kann für jeden Sensor ein Kalibrierfaktor (z.B. in pm/mV) ermittelt werden.

### 4.2. Kristallreinigung durch Ar-Bombardierung und thermisches Ausheilen

Für die Messungen müssen die Substrate möglichst frei von Verunreinigungen sein. Die Oberfläche muss deshalb mit einer speziell optimierten Reinigungsroutine vorbehandelt werden. Diese besteht aus mehreren Phasen, in welchen die Oberfläche mit Argon-Ionen beschossen und sukzessive abgetragen wird (engl. *argon sputtering*). Zusätzlich wird ein thermisch aktivierter Heilungsprozess durchgeführt, um wieder eine atomar glatte Kristalloberfläche zu erhalten. Der Prozess findet auf dem beheizbaren Manipulator in der Präparationskammer statt.

Die Energie ( $E_{\text{Ar}^+}$ ) der Argon-Ionen kann durch die einstellbare Beschleunigungsspannung verändert werden. Die Intensität des Argonstroms wird durch den Argon-Partialdruck ( $p_{\text{Ar}}$ ) mit Hilfe eines Dosierventils eingestellt. Die Temperatur der Probe kann durch den Heizstrom  $I_{\text{H}}$  verändert werden. Für den Manipulator existiert eine Kalibriertabelle, um aus dem Heizstrom die ungefähre Probertemperatur zu ermitteln. In Tabelle 4.1 ist exemplarisch eine für den Cu(111)-Kristall optimierte Routine dargestellt. Es handelt sich hierbei, um ein empirisches Rezept, welches in der Arbeitsgruppe immer weiter optimiert wurde und zu sehr sauberen Kristalloberflächen führt. Für die

#### 4. Methoden

Phase	Zeitpunkt[min]	$p_{\text{Ar}}$ [mBar]	$E_{\text{Ar}^+}$ [eV]	$I_{\text{H}}$ [A]	$T_{\text{C}}$ [K]
1.	0	$6 \cdot 10^{-6}$	1500	0	300
2.	30	$6 \cdot 10^{-6}$	1500	5.7	300
3.	60	$3 \cdot 10^{-6}$	800	5.0	1095
4.	65	0	0	0	1025

**Tabelle 4.1.:** Sputterrezept für Cu(111).  $T_{\text{C}}$  beschreibt die ungefähre Temperatur des Kristalls. Der exakte Temperaturwert ist unbekannt. Die Werte stammen aus einer Temperaturkalibrierung für den verwendeten Manipulator.

anderen Materialien wurden vergleichbare Rezepte eingesetzt, die sich allerdings z.B. in der Dauer der einzelnen Phasen bzw. der verwendeten Temperaturniveaus leicht unterscheiden.

### 4.3. Präparation von CO-terminierten AFM-Spitzen

Die gezielte Herstellung von CO-terminierten AFM Spitzen ist Voraussetzung für die Anwendung der *chemical bond imaging*-Technik. Um ein CO-Molekül aufsammeln zu können, muss auf der Probenoberfläche zunächst eine geringe Bedeckung mit CO-Molekülen erzielt werden. Die Probe wird dazu im SPM-Messkopf für ca. 5-10 Minuten bei einem CO-Partialdruck von ca.  $5 \cdot 10^{-8}$  mBar bedampft. Dazu wird der äußere Strahlungsschild vollständig und der innere Schild teilweise geöffnet, sodass für die CO-Moleküle ein direkter Zugang zum AFM-Messkopf möglich ist.

Ausgehend von einer elektrochemisch geätzten Wolframspitze wird anschließend die Spitzenform modifiziert, um das Aufsammeln eines CO Moleküls zu erleichtern. Dazu wird die Spitze durch z-Spektroskopiekurven wenige 100 pm tief in die Probenoberfläche gedrückt oder zwischen Probe und Spitze ein kurzer Spannungspuls angelegt. Durch diese Behandlung können sich Atome an der Spitzenoberfläche anlagern und so eine atomar scharfe Spitze bilden. Die gewünschte Modifikation der Spitzenform kann im geregelten STM-Modus an einer Veränderung der Frequenzverschiebung abgeschätzt werden. Auf eine stumpfe Spitze wirken bei gleichem Abstand größere V.d.W-Kräfte als auf eine scharfe Spitze. (Siehe Kapitel 2.1.3) Dies verändert die gemessene Frequenzverschiebung. Zum Aufsammeln eines CO-Moleküls wird in der Regel eine möglichst scharfe Spitze benötigt. Aus langjährigen Erfahrungswerten ist bekannt, dass die optimale Frequenzverschiebung für eine CO-Funktionalisierung

#### 4.4. Physikalische Gasphasenabscheidung von Molekülen

zwischen 0 Hz und -1 Hz liegt (Bei  $U_g = 100$  mV,  $I_t = 10$  pA,  $A \approx 50$  pm.). Die beschriebenen Prozeduren zur Spitzenkonditionierung müssen dazu unter Umständen mehrfach wiederholt werden.

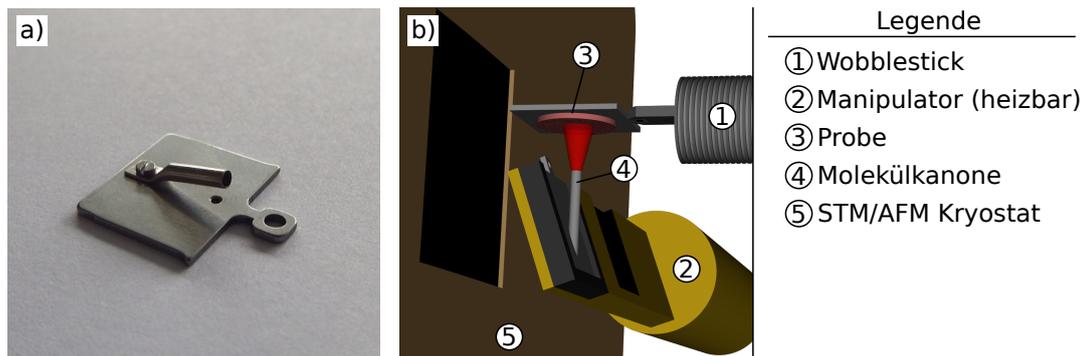
Ist die Spitze im gewünschten  $\Delta f$ -Fenster kann die Funktionalisierung erfolgen. Für Silber- und Goldoberflächen genügt es dazu häufig, die CO-bedeckte Oberfläche im STM-Modus für einige Minuten zu scannen, oder einen kurzen Spannungspuls anzulegen. Für Kupfer ist hingegen ein komplexeres Verfahren nötig. Die von uns eingesetzte Methode orientiert sich an einem von Bartels et al. veröffentlichten Rezept. [BMR97] Über einem CO-Molekül wird dazu gleichzeitig die Gap-Spannung und der Spitze-Probe-Abstand verringert. Die Spitze kann so gezielt funktionalisiert werden. Das erfolgreiche Aufsammeln eines CO-Moleküls äußert sich im geregelten STM-Modus oft in einer sprunghaften Verringerung der Frequenzverschiebung um einige 100 mHz. Des Weiteren verändert sich im Topographiekanal das Erscheinungsbild der übrigen CO-Moleküle. Anstelle einer einfachen kreisrunden Vertiefung werden die Kohlenmonoxid-Moleküle im Zentrum durch eine kleine zusätzliche Erhebung dargestellt.

#### 4.4. Physikalische Gasphasenabscheidung von Molekülen

Das Bedampfen der Substrate mit Molekülen erfolgt direkt in der Vakuumkammer. Es wird eine eigens dafür entwickelte Molekülkanone verwendet, die aus einem Probenhalter und einem einseitig geöffneten Edelstahlröhrchen besteht. Abbildung 4.1a) zeigt eine Fotografie einer solchen Molekülkanone. Um Kontaminationen mit zuvor verwendeten Substanzen zu vermeiden, werden die Kanonen immer nur für eine Substanz eingesetzt und nicht wiederverwendet.

Eine neue Kanone wird nach einer intensiven chemischen Reinigung zuerst unbeladen in die Präparationskammer eingeschleust und eventuelle Fabrikationsrückstände auf dem Manipulator bei mehreren  $100^\circ\text{C}$  thermisch verdampft. Die Kanone wird anschließend ausgeschleust und die gewünschte Substanz in das Edelstahlröhrchen gefüllt. Im Anschluss wird die Kanone wieder eingeschleust und üblicherweise zuerst einige Stunden im Vakuum der Schleusenkammer belassen. Damit kann sichergestellt werden, dass eventuell vorhandene Lösungsmittelrückstände nicht in die Präparationskammer gelangen.

#### 4. Methoden



**Abbildung 4.1.:** Thermische Gasphasenabscheidung mit Molekülkanone.

- a) Fotografie einer Molekülkanone.
- b) Schematische Darstellung der Aufdampfvorganges.

Im nächsten Schritt wird die Kanone auf den Manipulator gesetzt und gedreht, sodass die Kanone senkrecht nach oben zeigt. Daraufhin wird diese in der Präparationskammer auf die gewünschte Zieltemperatur geheizt und in die AFM-Kammer gefahren. Das Aufdampfen erfolgt indem eine kalte Probe mit dem Wobblestick aus dem AFM genommen wird und einige Sekunden über der Kanone positioniert wird. Der Vorgang ist in Abbildung 4.1b) schematisch dargestellt. Anschließend wird die Probe zurück in das AFM geschoben und die Kanone kann in die Schleusenkammer überführt werden.

Die exakte Temperatur der Probe ist bei diesem Verfahren unbekannt. Die Zange des Wobblesticks kann bei Bedarf zuvor an den Kryostatschilden vorgekühlt werden. Aus früheren Experimenten ist ableitbar, dass die Temperatur der Probe während des kurzen Aufdampfvorganges nicht über 100 K ansteigt. [EZ16]

#### 4.5. Driftreduktion und Driftkompensation im CH-Modus

Bei der *chemical bond imaging*-Technik werden für die üblicherweise sehr geringen Frequenzverschiebungen sehr schmalbandige PLL-Filter benötigt. Es können daher nur sehr langsame Änderungen in der Frequenzverschiebung detektiert werden, sodass typischerweise pro Sekunde nur etwa zehn Messwerte aufgezeichnet werden können. Derart geringe Rastergeschwindigkeiten führen besonders für dreidimensionale Datensätze zu langen Messzeiten. Bei einer Rastergeschwindigkeit von 400 pm/s wird bereits eine Messdauer von ca. 75 Minuten benötigt, um ein 300x300-Pixel großes Messbild

#### 4.5. Driftreduktion und Driftkompensation im CH-Modus

zu erfassen. (Vorwärts- und Rückwärtsscan bei einer typischen Auflösung von 10 pm) Ein störungsfreies Messergebnis wird daher im Allgemeinen durch Driftbewegungen zwischen Spitze und Probe gefährdet.

Bei tiefen Temperaturen hat insbesondere das sogenannte Piezokriechen (engl. *piezo creeping*) starke Auswirkungen auf die Messung. Eine Änderung der Piezo-Steuerspannung wird in den Piezoscannern erst nach einer kurzen Wartezeit in die endgültige Längenänderung umgewandelt. Besonders bei großen Auslenkungen erreicht die Messspitze somit nicht exakt die gewünschte Zielkoordinate sondern „kriecht“ ein Stück über das Ziel hinaus. [PI 19]

Durch eine optimierte Bedienstrategie können die Drifterscheinungen jedoch vermieden bzw. mit spezialisierten Messprozeduren kompensiert werden. Dabei muss prinzipiell zwischen lateralen Driftbewegungen (in xy-Richtung) und vertikalem Drift (in z-Richtung) unterschieden werden. In den folgenden Unterkapiteln sind die im Rahmen dieser Doktorarbeit eingesetzten Methoden zur Driftreduktion beschrieben.

##### **Vertikale Driftkompensation**

Drift in z-Richtung kann im CH-Modus zu einem ungewollten Kontakt zwischen Spitze und Probe führen. Die starke Sensitivität der *chemical bond imaging*-Technik auf die Bildhöhe führt selbst bei Driftbewegungen von nur wenigen Pikometern zu einer sichtbaren und oft störenden Kontrastveränderung innerhalb eines Messbildes. Zu starker z-Drift führt schlussendlich zu einem Abreißen des an der Spitze adsorbierten CO-Moleküls. Für längere Messserien muss der z-Drift daher unbedingt verhindert werden. Eine Korrektur des z-Driftes erfolgt durch regelmäßige Neujustierung des Spitze-Probe-Abstandes während der Messung. Dazu wird die kontinuierliche Rasterbewegung von Zeit zu Zeit unterbrochen. Während dieser Unterbrechung wird in den STM-Modus gewechselt und der STM-Regelkreis für eine kurze Zeit eingeschaltet. Dieser stellt anschließend wieder den vorher festgelegten Referenzabstand her. Die Omicron-Regelelektronik erlaubt dies mit Hilfe eines individuellen Messskriptes, welches wahlweise am Anfang oder am Ende jeder Bildzeile ausgeführt werden kann. Der z-Drift tritt so nur noch innerhalb der Messzeile auf und kann so praktisch in situ kompensiert werden. Lediglich bei sehr langsamen Rastergeschwindigkeiten wie bspw. bei 3D-Datensätzen kann der verbleibende Drift innerhalb einer Messzeile eine nennenswerte Auswirkung auf die Messergebnisse haben. Um diese Methode anwenden

#### 4. Methoden

zu können, muss mindestens einer der beiden seitlichen Bildränder frei von adsorbierten Molekülen sein, damit der STM-Regelkreis den Abstand zur Substratoberfläche ermitteln kann.

##### **Laterale Driftvermeidung**

Drift innerhalb der xy-Ebene kann mit der verwendeten Messelektronik nicht korrigiert werden. Mit Hilfe von Erfahrungswerten kann der Einfluss dieses Driftes jedoch auf ein akzeptables Level reduziert werden. Bei dem eingesetzten Mikroskop überwiegt die durch Piezokriechen hervorgerufene laterale Positionsungenauigkeit. Das „Nachkriechen“ kann verringert werden, wenn auf großflächige Messungen verzichtet wird und die laterale Position des Piezos zwischen einzelnen Messbildern möglichst wenig verändert wird.

Frisch eingesetzte Proben besitzen darüber hinaus häufig eine zusätzliche Driftkomponente, da die Probe im tiefkalten AFM erst vollständig herunter gekühlt werden muss und eventuell dabei auftretende thermische Verspannung abgebaut werden müssen. Vor einer driftsensiblen Messung wird die Spitze deshalb für mehrere Stunden an der Offsetposition des gewünschten Bildausschnittes platziert. Anschließend wird diese Offsetposition nicht mehr wesentlich verändert, um zu starkes Piezokriechen zu vermeiden.

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

Zur Aufklärung von katalytischen Oberflächeneigenschaften und zum Verständnis grundlegender Adsorptionsprozesse liefert die genaue experimentelle Ermittlung der Adsorptionsposition eines Moleküls einen wichtigen Beitrag. Dadurch kann z.B. auch die oberflächenkatalytische Synthese von kovalent gebundenen organischen Nanostrukturen besser verstanden werden. [BHS13; Bie+10] STM und AFM erlauben es seit vielen Jahren Messungen mit atomarer Auflösung durchzuführen. Prinzipiell kann mit CO-funktionalisierten AFM-Spitzen die Adsorptionsposition eines Moleküls auf einer Oberfläche sehr genau ermittelt werden. [Sch+13] Die relative Position des Adsorbates kann allerdings nur dann fehlerfrei bestimmt werden, wenn auf dem Substrat das atomare Oberflächengitter eindeutig detektiert werden kann. Leider lassen nicht alle Messungen mit atomarer Auflösung eine eindeutige Detektion der Atompositionen zu. [Zin+17]

Bei der Ullmann-gestützten Synthese von Kohlenstoffstrukturen sind besonders die (111)-Kristalloberflächen von Kupfer, Silber und Gold von Bedeutung. Das folgende Kapitel behandelt daher die AFM-Kontrastentwicklung bei der Abbildung dieser Oberflächen mit CO-terminierten Spitzen. Die Ergebnisse zeigen wie stark die exakte Positionsbestimmung der Oberflächenatome durch die Flexibilität der AFM-Spitze beeinflusst wird und mit welcher Methodik sich die daraus resultierenden Messfehler minimieren lassen. Dadurch lässt sich die relative Anordnung zwischen dem Atomgitter der Oberfläche und dem darauf adsorbierten Molekül mit größtmöglicher Präzision bestimmen.

### 5.1. Einführung

Abhängig von den verwendeten Messparametern und der benutzten SPM-Methode erhält man bei der Abbildung von glatten Oberflächen unterschiedliche atomare

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

Bildkontraste. Im STM wird der Kontrast im Wesentlichen durch die LDOS und die Gap-Spannung beeinflusst. (Siehe Kapitel 2.1.1) Periodizitäten in der LDOS führen auf einigen Substraten zu Messungen mit scheinbar atomaren Mustern, die jedoch nicht die Atompositionen in der obersten Atomlage vollständig widerspiegeln. Graphitoberflächen sind ein bekanntes Beispiel an denen der Kontrast wesentlich auch durch die tieferen Atomlagen bestimmt wird. [Bat+87; Ter86; Bin+86]

Auch beim FM-AFM führen die komplexen Kraftwechselwirkungen zwischen Spitze und Probe zu unterschiedlichen atomaren Kontrastmustern. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben kann die Spitze-Probe-Interaktion maßgeblich durch materialspezifische Eigenschaften beeinflusst werden. Zum Beispiel kann die chemische Reaktivität zwischen den Atomen des Spitzenmaterials und jenen der Probe ausschlaggebend sein. Bei Ionenkristallen liefern hingegen häufig die elektrostatischen Felder der Ionen zusammen mit lokalisierten Ladungsträgern bzw. Dipolmomenten der Spitze einen dominanten Kraftbeitrag. [Sch+14] Im CH-Modus können unterschiedliche Abstandsabhängigkeiten der zugrundeliegenden Wechselwirkungen zu einer Veränderung des Kontrastes bei verschiedenen Bildhöhen führen. Die Atome der Oberfläche können im  $\Delta f$ -Kanal daher höhenabhängig sowohl von lokalen Minima als auch von lokalen Maxima repräsentiert werden. [Suc+12]

CO-funktionalisierte Spitzen besitzen im Vergleich zu metallischen Spitzen oft unterschiedliche chemische und elektrostatische Eigenschaften. Außerdem verfügen solche Spitzen über eine erhebliche laterale Flexibilität. Unter dem Einfluss der einwirkenden Kraftfelder kann die Struktur der Spitze bis zu einem gewissen Grad reversibel deformiert werden. Beim *chemical bond imaging* kann die variable Spitzengeometrie zu einer verzerrten Abbildung von Molekülstrukturen führen. Dies ist bereits seit einigen Jahren bekannt. [Gro+12; Hap+14; Bon+12; Neu+14]

Für die Metalle der Kupfergruppe wurde berichtet, dass die Atome auf Cu(111) durch dunkle  $\Delta f$ -Minima repräsentiert werden, wenn mit CO-funktionalisierten Spitzen abgebildet wird. [Sch+13; Emm+15] Auf Ag(111) und Au(111) wurden hingegen Muster aus hellen  $\Delta f$ -Maxima beobachtet. [Kaw+16; Zho+18] Darüber hinaus wurden für Cu(111) auch Messergebnisse veröffentlicht, die sowohl  $\Delta f$ -Minima als auch  $\Delta f$ -Maxima aufweisen und daher nicht eindeutig interpretierbar sind. [Zin+17] Der Bildkontrast wurde bei keiner der Arbeiten genauer untersucht, sodass die

Wechselwirkungen zwischen den Metallsubstraten und der CO-Spitze bisher noch nicht umfassend analysiert wurden.

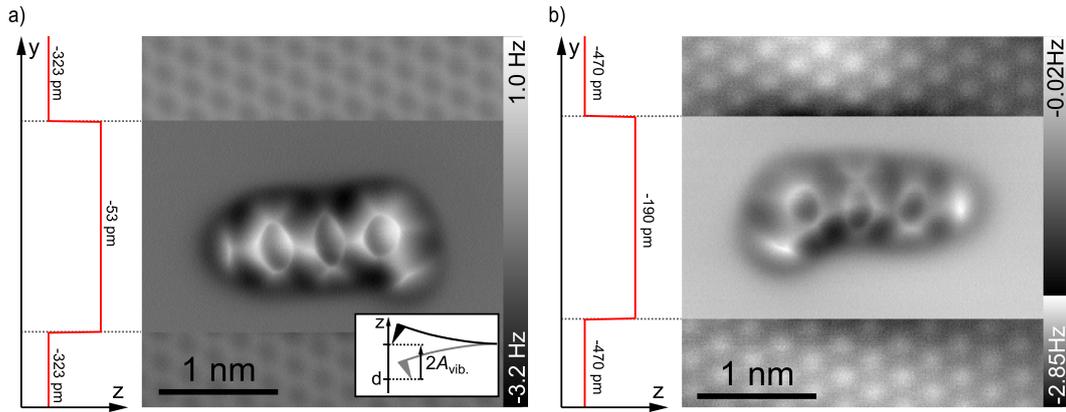
### 5.1.1. Methodik bei der Bestimmung von Adsorptionspositionen

Zur Bestimmung von Adsorptionspositionen muss sowohl das adsorbierte Molekül als auch die Substratoberfläche mit atomarer Auflösung gemessen werden. [Sch+13] Im CH-Modus ist es in der Regel nicht möglich dafür einen gemeinsamen Spitze-Probe-Abstand zu finden. Das Bild wird daher häufig in Bereiche mit unterschiedlichen Spitze-Probe-Abständen unterteilt. Dies wird in Abbildung 5.1 am Beispiel eines IBrTP-Moleküls auf einer Cu(111) bzw. Au(111) Oberfläche verdeutlicht. Beide Messungen wurden mit CO-terminierten Spitzen durchgeführt, die zuvor auf der jeweiligen Substratoberfläche funktionalisiert wurden. (Vgl. Kapitel 4.3) Im oberen und unteren Bildabschnitt wurde ein Spitze-Probe-Abstand gewählt bei dem sich im  $\Delta f$ -Kanal das atomare Muster der Substratoberfläche abzeichnet. Daran kann ein Gitter angelegt werden, welches sich auf den mittleren Bereich extrapolieren lässt. Anschließend kann die Position des Moleküls relativ zur Oberfläche bestimmt werden. Die beiden Messungen zeigen jedoch ein unterschiedliches atomares Muster. Für das Kupfersubstrat sind im  $\Delta f$ -Kanal dunkle Minima zu erkennen. Auf der Goldoberfläche sind es stattdessen helle Maxima.

Eine korrekte Bestimmung des Gitters kann nur erfolgen, wenn dem atomaren Kontrastmuster die korrekten Atompositionen zugeordnet werden. In den folgenden drei Abschnitten wurden deshalb systematische Messungen auf Cu(111), Ag(111) und Au(111) durchgeführt. Die resultierenden atomaren Kontrastmuster auf diesen Oberflächen wurden mit der *chemical bond imaging*-Technik für verschiedene Spitze-Probe-Abstände ausführlich untersucht. In diesem Zusammenhang wurden auch die Auswirkungen der Flexibilität von CO-terminierten Spitze analysiert und mit den bekannten abstandsabhängigen Verzerrungseffekten über Molekülen verglichen. Folgende Fragestellungen sollen dabei beantwortet werden:

- Durch welches Kontrastmerkmal im  $\Delta f$ -Kanal werden die Atome der obersten Atomlage repräsentiert?
- Befinden sich die Atome tatsächlich an der im Bild gemessenen Position, oder kann z.B. die Flexibilität der Spitze zu einer verfälschten Abbildung führen?

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen



**Abbildung 5.1.:** Unterschiedlicher atomarer  $\Delta f$ -Kontrast auf Cu(111) und Au(111) mit CO-Spitzen. Der Spitze-Probe-Abstand  $d$  wurde während der Messung entsprechend dem gezeigten Stufenprofil variiert.

a) IBrTP auf Cu(111)

b) IBrTP auf Au(111)

Parameter(a):

$A_{\text{vib.}} \approx 63 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26971 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 25980$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

Parameter(b):

$A_{\text{vib.}} \approx 170 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 25970 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 8722$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

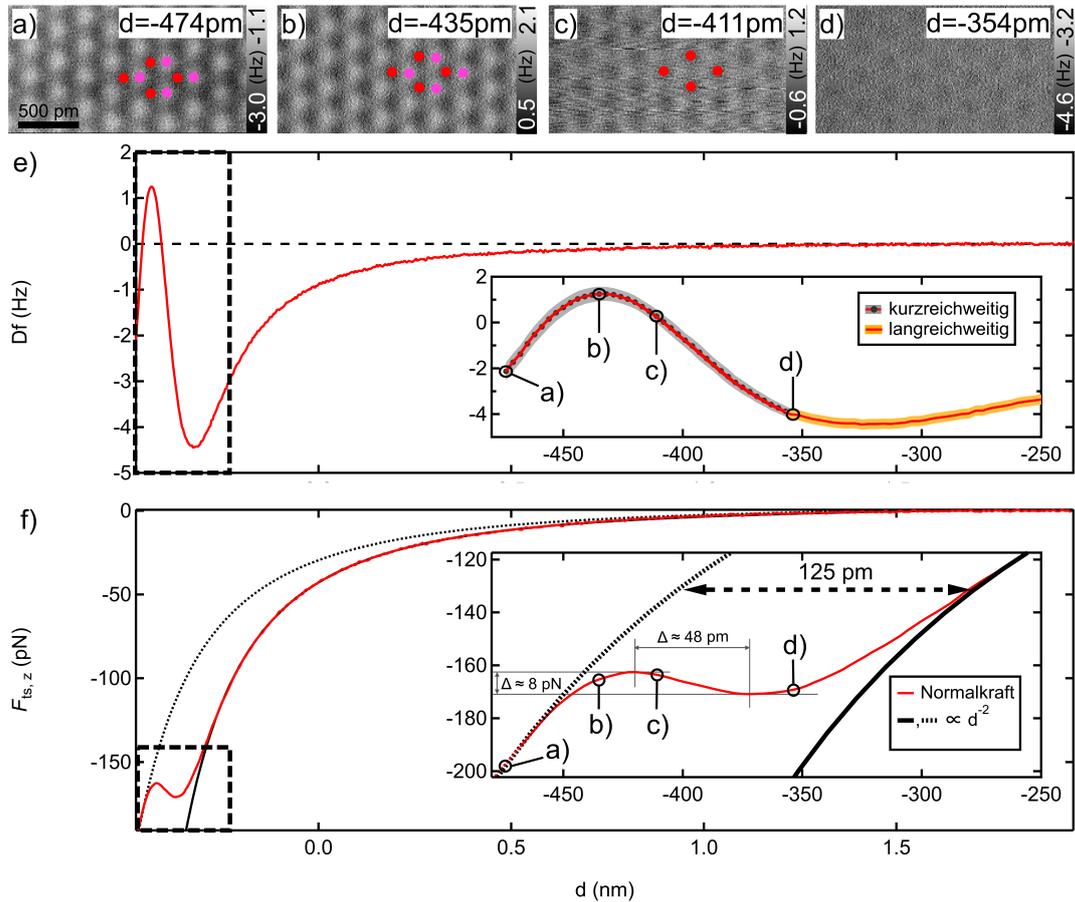
## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)

In Abbildung 5.2a-d) sind  $\Delta f$ -Bilder von aufeinanderfolgenden AFM-Messungen auf einer Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Die Messungen erfolgten im CH-Modus und an der selben Position, jedoch bei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen. Die Bilder sind Teil einer längeren Messserie aus 41 Messbildern, die insgesamt ca. 24 h benötigte. Driftbedingt können bei einer derart langen Messdauer die xy-Positionen zwischen zeitlich voneinander entfernten Messungen nicht exakt verglichen werden. Die Messserie ermöglicht es jedoch die Frequenzverschiebung abstandsabhängig sehr präzise zu bestimmen. Mit der selben Spitze wurde zusätzlich eine sehr driftarme Messserie durchgeführt, um die Messbilder auch mit atomarer Positionsgenauigkeit miteinander vergleichen zu können. Die Ergebnisse dieser Präzisionsmessung sind in Kapitel 5.2.2 zusammengetragen.

Für die in Abbildung 5.2 dargestellte Messung kann bei einem Abstand<sup>1</sup> von  $d \approx -354 \text{ pm}$  ein ganz schwacher atomarer Kontrast festgestellt werden. (Siehe Abbil-

<sup>1</sup>Der Abstandwert  $d$  entspricht der z-Position der Spitze am unteren Umkehrpunkt der Schwingung. (Siehe Grafik in Abbildung 5.1a)) Der Nullpunkt entspricht einem Spitze-Probe-Abstand bei  $U_g = 100 \text{ mV}$  und  $I_t = 10 \text{ pA}$  mit aktiviertem STM-Abstandsregelkreis.

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)



**Abbildung 5.2.:** Atomare Kontraste für unterschiedliche Abstandswerte.  
a-d) Frequenzverschiebung im CH-Modus für verschiedene Bildhöhen.  
e) Zusammengesetzte  $\Delta f$ -Spektroskopie. Der grau markierte Bereich wurde aus den Messbildern ermittelt. Der gelbe durch eine separate Spektroskopiekurve.  
f) Mit der Sader-Javis-Methode berechnete Kraft-Abstandskurve.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 34 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26960 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 15791$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

dung 5.2d)). Es lässt sich ein schwaches regelmäßiges Muster aus  $\Delta f$ -Minima erkennen. Für größere Abstände konnte kein atomarer Kontrast mehr beobachtet werden.

Für einen geringeren Abstand nimmt die Erkennbarkeit der  $\Delta f$ -Minima stetig zu. Bei  $d \approx -410$  pm (Abbildung 5.2c)) sind diese schließlich deutlich zu erkennen, sodass auch ein hexagonales Gitter daran ausgerichtet werden kann. Es ist wichtig zu erwähnen, dass das Kontrastmuster ausschließlich aus  $\Delta f$ -Minima besteht. Diese besitzen ein kreisförmiges Erscheinungsbild. Der Unterschied in der Frequenzverschiebung zwischen den Minima und dem Untergrund beträgt nur wenige Hundert mHz. Die Positionen der  $\Delta f$ -Minima lassen sich sehr gut mit einem hexagonalen 2D-Gitter (mit Gitterparameter  $b = 256$  pm) beschreiben (siehe Abbildung 5.2c)). Daher können die Positionen der  $\Delta f$ -Minima in diesem Bild eindeutig den *top*-Positionen der Cu(111)-Oberfläche zugeordnet werden. Diese Zuordnung ist eindeutig, da die *hcp-hollow*- und *fcc-hollow*-Positionen und die Brückenpositionen der (111)-Oberfläche nicht hexagonal angeordnet sind, sondern eine Bienenwabenstruktur bilden. (Siehe Kapitel 2.2)

Ein weiteres Annähern an die Oberfläche beendet die eindeutige Interpretierbarkeit des Kontrastmusters. In Abbildung 5.2b) zeigt der  $\Delta f$ -Kanal ein Kontrastmuster bestehend aus  $\Delta f$ -Minima und  $\Delta f$ -Maxima. Beide Merkmale liegen nebeneinander und wiederholen sich mit der Periodizität des Cu(111)-Atomgitters. Dieser Kontrast erlaubt keine eindeutige Zuordnung des Gitters, da sowohl die dunklen Minima als auch die hellen Maxima die Atome repräsentieren könnten. (Vgl. rote und pinke Punkte) Der Abstand zwischen den Merkmalen beträgt ca. 100 pm und liegt damit in der Größenordnung des Abstandes zwischen *top*- und *bridge*-Position (ca. 128 pm). Für ein am falschen Merkmal ausgerichtetes Gitter würde daher die Bestimmung der relativen molekularen Adsorptionsposition keinen Sinn ergeben.

Die weitere Reduktion des Abstandes bewirkt eine erneute Kontraständerung. In Abbildung 5.2a) dominieren bei  $d = -474$  pm die hellen  $\Delta f$ -Maxima. Die dunklen  $\Delta f$ -Minima sind nur noch vergleichsweise schwach zu erkennen. Es entsteht visuell der Eindruck, dass es zwischen Abbildung 5.2a) und Abbildung 5.2c) zu einer nahezu vollständigen Kontrastinversion gekommen ist. Das gleichzeitige Auftreten von  $\Delta f$ -Minima und -Maxima mit einer jeweils hexagonalen Struktur verhindert jedoch die eindeutige Zuordnung der Atompositionen.

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)

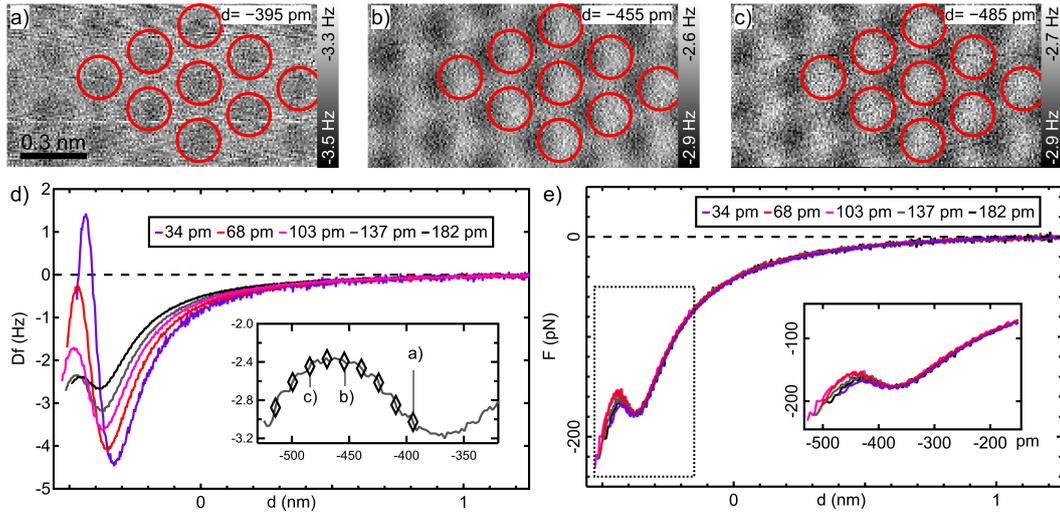
Die Messungen zeigen, dass die Bildhöhe offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf das gemessene Kontrastmuster besitzt. Die exakte Ermittlung des atomaren Oberflächengitters wird bei den meisten Spitze-Probe-Abständen durch mehrdeutige Kontrastmuster verhindert. Wie bereits angekündigt wird die Verschiebung der Kontrastmerkmale in Kapitel 5.2.2 noch einmal mit einer geeigneteren Messserie analysiert. Das aktuelle Kapitel legt nun jedoch zuerst den Fokus die Analyse der abstandsabhängigen Frequenzverschiebung.

Zu diesem Zweck wurde in Abbildung 5.2e) der generelle Verlauf von  $\Delta f$  als Funktion des Spitze-Probe-Abstandes dargestellt. Die rote Kurve setzt sich aus einem kurzreichweitigen und aus einem langreichweitigen Teil zusammen. Der kurzreichweitige Teil wurde aus den gemittelten  $\Delta f$ -Werten der Messserie ermittelt. Für jedes Messbild der Serie wurde dazu die mittlere Frequenzverschiebung berechnet und in Abbildung 5.2e) als schwarzer Datenpunkt eingezeichnet. Durch die Mittlung werden die auf Grund des atomaren Kontrastes verursachten lokalen Variationen der Frequenzverschiebung innerhalb des  $\Delta f$ -Bildes ausgeglichen. Jeder Datenpunkt benötigte ca. 12 Minuten und entspricht dem Durchschnitt von 24200 Einzelmessungen mit je 30 ms. Für den langreichweitigen Teil wurden die Messdaten hingegen mit Hilfe des z-Spektroskopiemodus bestimmt und anschließend an den kurzreichweitigen Verlauf der gemittelten  $\Delta f$ -Werte angefügt.

Die  $\Delta f$ -Kurve besitzt zwei Extremstellen. Bei  $d \approx -320$  pm befindet sich ein lokales Minimum und bei  $d \approx -435$  pm ein lokales Maximum. Der  $\Delta f$ -Unterschied zwischen Minimum und Maximum beträgt ca. 5 Hz. Andere CO-terminierte Spitzen weisen qualitativ einen ähnlichen Verlauf auf. (Siehe Anhang D) Die Zoomdarstellung in Abbildung 5.2e) zeigt die relative Position der in den Abbildungen 5.2a-d) dargestellten Messungen. Erwähnenswert ist, dass Messungen mit atomarer Auflösung grundsätzlich erst ab dem lokalen Minimum bzw. für kleinere Abstandswerte erzielt werden konnten. Für Abstände kleiner oder gleich der Position des Maximums sind die atomaren Kontrastmuster darüber hinaus nicht mehr eindeutig interpretierbar.

Eine Diskussion über die möglichen Ursachen der beobachteten Kontrastveränderung macht eine Analyse der Spitze-Probe-Kraft erforderlich. Wie in Kapitel 2.1.2 beschrieben kann die Kraft zwischen Spitze und Probe aus der Frequenzverschiebung berechnet werden. In Abbildung 5.2f) ist die mit der Sader-Jarvis-Methode ermittelte Normalkraft  $F_{ts,z}$  dargestellt. Die Kraft ist für den kompletten Abstandsbereich negativ,

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen



**Abbildung 5.3.:** Veränderung des atomaren Kontrastes auch für andere Schwingungsamplituden.

a-c)  $\Delta f$ -Bildkontrast für verschiedene Bildhöhen. ( $A_{\text{vib.}} \approx 137$  pm)

d)  $\Delta f$ -Spektroskopiekurven für verschiedene Schwingungsamplituden.

e) Berechnete Kraftkurven für die in d) dargestellten Spektroskopiekurven.

Parameter:  
 $f_0 \approx 26960$  Hz,  $Q \approx 15791$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

was einer anziehenden Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe entspricht. Für größere Abstände lässt sich die Kraft gut mit einer  $d^{-2}$ -Abhängigkeit beschreiben. (Siehe schwarze Kurve in 5.2f). Bei einer Kraft von ungefähr -140 pN flacht die gemessene Kraftkurve (rot) jedoch ab und erreicht bei einem Abstand von  $d \approx -372$  pm und einer Kraft von ungefähr -170 pN ein lokales Minimum. Anschließend steigt die Kraft wieder leicht an und erreicht schließlich bei  $d \approx -420$  pm ein lokales Maximum. Für diese Spitze liegt es ungefähr 8 pN höher als das lokale Minimum. (Siehe Zoomdarstellung in Abbildung 5.2f)) Für Abstände links des lokalen Maximums fällt  $F_{\text{ts,z}}$  anschließend wieder monoton ab. Der Verlauf der Kraftkurve wird durch die beiden zusätzlichen Extremstellen um ca. 125 pm nach links verschoben. (x-Achsenabstand zwischen der durchgängigen und der gepunkteten schwarzen Kurve)

Für die selbe CO-Spitze wurde in Abbildung 5.3 eine weitere Messserie mit einer größeren Amplitude durchgeführt. Im  $\Delta f$ -Kanal kann erneut eine abstandsabhängige Änderung des atomaren Kontrastmusters festgestellt werden. (Abbildung 5.3a-c)). Der Verlauf der Frequenzverschiebung zeigt für verschiedene Amplituden qualitativ einen ähnlichen Verlauf. (Abbildung 5.3d)) Die daraus berechneten Kraftkurven sind

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)

von der Amplitude unabhängig und weitestgehend identisch. Qualitativ besitzen die in Anhang D zusammengetragenen Kraftkurven von unterschiedlichen CO-Spitzen alle einen ähnlichen Verlauf. Die Kraftunterschiede zwischen den beiden lokalen Extremstellen variieren jedoch zwischen wenigen pN und ca. 100 pN.

### 5.2.1. Kontrastauswirkung von nicht planaren Oberflächen

Wie in Abbildung 5.2e) dargestellt, besitzt der Kurvenverlauf von  $\Delta f(d)$  eine starke Abstandsabhängigkeit. An manchen Stellen ist die Steigung der Kurve sehr steil. Eine Abstandsänderung um einen Pikometer bewirkt stellenweise bereits eine Änderung in der Frequenzverschiebung von ca. 100 mHz. Dies kann dazu führen, dass über zwei identischen Objekten (z.B. über zwei *top*-Positionen der Oberfläche) eine unterschiedliche Frequenzverschiebung gemessen wird, wenn sich der Spitze-Probe-Abstand minimal unterscheidet. Im CH-Modus kann daher ein Kontrastunterschied wahrgenommen werden, wenn die zuvor im STM-Modus ermittelte Referenzebene nicht exakt der tatsächlichen Neigung der Probe entspricht.

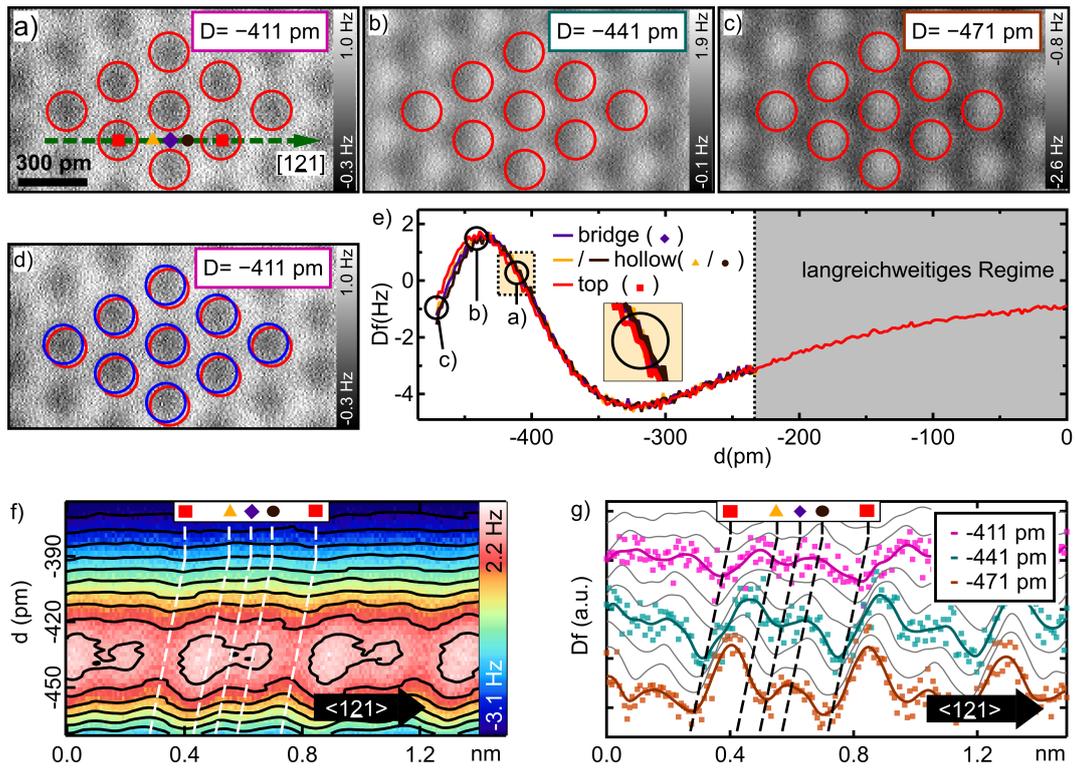
Mit dem bloßen Auge kann in Abbildung 5.2 der Kontrastunterschied zwischen zwei identischen Objekten nur sehr schwer festgestellt werden. In Anhang C sind jedoch  $\Delta f(x)$ -Scanlinien bei unterschiedlichen Bildhöhen dargestellt. Diese zeigen deutlich die starke Abstandsabhängigkeit des  $\Delta f$ -Kontrastes. In Kapitel 5.3.1 wird dies erneut in Erscheinung treten, da die Au(111)-Oberfläche durch die Rekonstruktion über eine intrinsische Unebenheit verfügt.

### 5.2.2. Driftarme Präzisionsmessung

Für eine präzise Bestimmung der Atompositionen ist es notwendig eine Messreihe zu analysieren, die möglichst wenig durch lateralen Drift beeinflusst wurde. In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse einer solchen Serie dargestellt. Die Abbildungen 5.4a-c) zeigen den  $\Delta f$ -Kanal von aufeinanderfolgenden Messungen bei drei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen. Abbildung 5.4d) wurde im Anschluss an die Serie mit dem selben Spitze-Probe-Abstand wie Abbildung 5.4a) durchgeführt.

Zur Überprüfung des lateralen Drifts wurde in Abbildung 5.4a) ein hexagonales Gitter aus roten Kreisen an die dunklen  $\Delta f$ -Minima angelegt. Das Gitter markiert die Position der Kupferatome und wurde anschließend in die Abbildungen 5.4c-d) übertragen. In Abbildung 5.4d) wurde zusätzlich ein Gitter aus blauen Kreisen ein-

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen



**Abbildung 5.4.:** Hochauflösende Vermessung des abstandsabhängigen Kontrastmusters auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Daniel Ebeling)  
a)-d)  $\Delta f$ -Bilder im CH-Modus bei verschiedenen Bildhöhen.  
e)  $\Delta f(d)$ -Spektroskopie für verschiedene Adsorptionspositionen.  
f,g) Zweidimensionaler  $\Delta f(d, x)$ -Verlauf senkrecht zu der in a) grün dargestellten Kristallrichtung.

Parameter:  
 $A_{\text{vib.}} \approx 34$  pm,  $f_0 \approx 26960$  Hz,  $Q \approx 15791$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

gezeichnet. Dieses beschreibt die Position der Kupferatome in diesem Messbild. Ein Vergleich zwischen dem roten und dem blauen Gitter hebt den geringen lateralen Drift hervor. Der absolute laterale Versatz der beiden Messungen beträgt nur ca. 20 pm. Bei einer Gesamtmessdauer von 133 Minuten entspricht dies einem Drift von ca. 150 fm pro Minute. Auf Cu(111) beträgt der Abstand zwischen einer *top*- und einer *bridge*-Position ca. 128 pm. Der gemessene laterale Drift der Messreihe ist daher ausreichend gering. Die abstandsabhängige Entwicklung des atomaren Kontrastes darf in den Abbildungen 5.4a-c) deshalb präzise miteinander verglichen werden. Dies ermöglicht eine systematische Analyse des Bildkontrastes als Funktion des Spitze-Probe-Abstandes.

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)

Für große Abstände (Abbildung 5.4a)) beobachtet man ein Kontrastmuster aus dunklen  $\Delta f$ -Minima. Diese wurden mit roten Kreisen markiert, welche die Positionen der Kupferatome angeben. Die selben Stellen können bei einem geringeren Spitzen-Probe-Abstand (Siehe Abbildung 5.4b)) weder einem dunklen Minimum noch einem hellen Maximum zugeordnet werden. Es entsteht der Eindruck, als hätten sich die  $\Delta f$ -Minima nach links verschoben und befinden sich nicht mehr im Zentrum der roten Kreise. Gleichzeitig befinden sich am rechten Rand der Kreise schwache  $\Delta f$ -Maxima.

Eine weitere Reduktion des Spitze-Probe-Abstandes (Abbildung 5.4c)) bewirkt, dass sich im Zentrum der roten Kreise nun helle  $\Delta f$ -Maxima befinden. Links neben jedem roten Kreis kann jeweils ein schwaches dunkles  $\Delta f$ -Minimum beobachtet werden. Durch die Dominanz der  $\Delta f$ -Maxima entsteht der Eindruck, als ob zwischen Abbildung 5.4a) und c) eine vollständige Kontrastinversion stattgefunden hätte.

Mit dem Ziel die Änderung des Bildkontrastes möglichst genau bestimmen zu können, wurde die Frequenzverschiebung abstandsabhängig entlang der in Abbildung 5.4a) grün gestrichelten Linie ermittelt. Dazu wurde an jedem Punkt der Linie eine kurzreichweitige  $\Delta f(d)$ -Kurve ermittelt. Die Linie verläuft entlang der  $[11\bar{2}]$ -Kristallrichtung des Kupferkristalls. Es wurden somit  $\Delta f(d)$ -Kurven über *top*-Positionen (rotes Quadrat), *bridge*-Positionen (lila Raute) und *hollow*-Positionen (gelbes Dreieck bzw. schwarzer Punkt) ermittelt.

In Abbildung 5.4e) ist die abstandsabhängige Frequenzverschiebung für die verschiedenen Gitterpositionen dargestellt. Die Abbildung 5.4a-c) wurden an den entsprechend markierten Positionen durchgeführt. An der Position a) besitzt die rote *top*-Kurve eine geringere Frequenzverschiebung als die übrigen Kurven. An den Positionen b) und c) liegt die Kurve hingegen oberhalb der anderen Kurven.

Der entlang der grün gestrichelten Linie ermittelte Spektroskopiedatensatz ist in Abbildung 5.4f) als zweidimensionales  $\Delta f(d, x)$ -Bild dargestellt. Dieses zeigt auf der Abszisse die Position entlang der  $[11\bar{2}]$ -Kristallrichtung und auf der Ordinate den Spitze-Probe-Abstand. Die Frequenzverschiebung ist farbcodiert dargestellt. Zusätzlich wurden schwarze Konturlinien<sup>2</sup>, welche konstante Frequenzverschiebungswerte markieren, dargestellt. Für große Abstände können keine atomaren Strukturen festgestellt werden. Die Konturlinien verlaufen nahezu waagrecht. Bei einem Abstand von

---

<sup>2</sup>Konturlinien = Isolinien

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

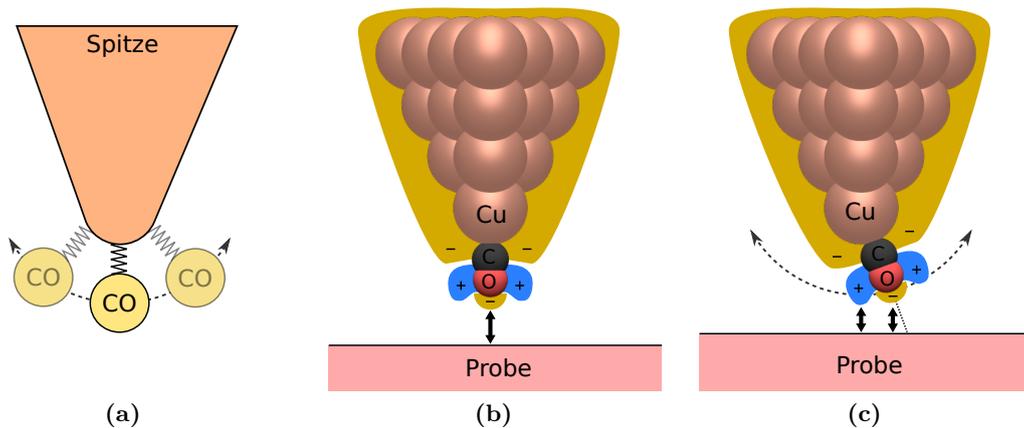
$d \approx -390$  pm wird in den Konturlinien eine leichte Welligkeit sichtbar. An den *top*-Positionen sind schwache  $\Delta f$ -Minima in den Konturlinien zu erkennen. Für geringere Abstände werden die  $\Delta f$ -Minima stärker und verschieben sich gleichzeitig nach links. Ab einem Abstand von  $d = -390$  pm bewirkt eine weitere Annäherung der Spitze um 10 pm eine quantitative Verschiebung der Minima um ca. 15 pm nach links. Dies kann durch den Verlauf der gestrichelten weißen Linien nachvollzogen werden.

Die Verschiebung der  $\Delta f$ -Minima kann auch in Abbildung 5.4g) nachvollzogen werden. Dort wird die Frequenzverschiebung für ausgewählte Spitze-Probe-Abstände gegen die  $[11\bar{2}]$ -Richtung dargestellt. Die Daten wurden aus dem in Abbildung 5.4f) dargestellten Spektroskopie-Datensatz entnommen. Die Linien entsprechen dabei Scanlinien entlang der  $[11\bar{2}]$ -Richtung und machen die Verschiebung der beobachteten  $\Delta f$ -Minima deutlich. Die Verschiebung kann in dieser Grafik anhand der gestrichelten schwarzen Linien nachvollzogen werden.

Die Tatsache, dass sich die Position der  $\Delta f$ -Minima bei einer Verringerung des Abstandes verändern ist eine wichtige Erkenntnis. Dies hat unmittelbare Auswirkungen auf die erreichbare Genauigkeit bei der Bestimmung des Gitters. Ein nur wenige 10 pm zu niedrig gewählter Spitze-Probe-Abstand führt bereits zu einer signifikanten Verschiebung des Oberflächengitters. Das in Abbildung 5.4a) dargestellte Kontrastmuster wird beispielsweise bereits ca. 30 pm von den tatsächlichen Positionen der *top*-Sites entfernt dargestellt. Für geringere Abstände kann dadurch schnell ein lateraler Fehler bei der Positionsbestimmung entstehen, der in der selben Größenordnung liegt wie die Gitterkonstante des Substrates.

Als Ursache für die laterale Verschiebung der  $\Delta f$ -Minima kann die Flexibilität der CO-Spitze ausgemacht werden. Die Flexibilität von CO-Spitzen wurde experimentell und theoretisch bereits ausgiebig erforscht. [Neu+14; Hap+16; Hap+14; WHG14; Mol+10; Gro+12] Die dazu aufgestellten theoretischen Modelle untersuchen mehrheitlich den Einfluss dieser Flexibilität auf den Kontrast von adsorbierten Molekülen und basieren häufig auf DFT-basierten Berechnungen. Hapala et al. veröffentlichte 2014 ein vereinfachtes mechanisches Modell, welches sehr gut zum Verständnis der Kontrastausbildung beiträgt. Dieses sogenannte *Probe-Particle*-Modell nimmt an, dass sich das CO-Molekül wie in Abbildung 5.5a) dargestellt am Apex der Spitze bewegen kann. Die CO-Spitze wird durch einen harten kugelförmigen Partikel beschrieben, der mit einer weichen Feder an den Apex gebunden ist. Obwohl das Modell vergleichs-

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)



**Abbildung 5.5.:** Auswirkungen der lateralen Flexibilität einer CO-Spitze.

- a) Particle-Probe-Modell.
- b) Vereinfachte Ladungsverteilung einer geraden CO-Spitze. (nach [Ell+16])
- c) Vereinfachte Ladungsverteilung einer verbogenen CO-Spitze. (nach [Pen+18])

weise einfach ist, kann es für viele Probensysteme den experimentell beobachteten Bildkontrast sehr genau beschreiben. [Hap+14; Neu+14; Häm+14]

In Kapitel 2.1.3 wurde bereits beschrieben, dass der atomare Kontrast zwischen Spitze und Probe aus einer Überlagerung von chemischen, elektrostatischen und repulsiven Pauli-Kräften resultiert. Eine Verkipfung der CO-Spitze hat Einfluss auf die genannten Wechselwirkungsmechanismen. Für größere Abstände wechselwirkt überwiegend das oberflächennahe Sauerstoffatom mit der Probe. Für geringere Abstände können durch die Verkipfung auch die seitlichen Bereiche des CO-Moleküls mit der Oberfläche interagieren. Die in Abbildung 5.4b) und c) zusätzlich beobachteten  $\Delta f$ -Maxima können so erklärt werden. Die genauen Zusammenhänge sind jedoch von komplexer quantenmechanischer Natur und werden an dieser Stelle nicht diskutiert. Aus der Literatur ist jedoch bereits bekannt, dass die elektrostatische Wechselwirkung eine dominierende Rolle für den atomaren Kontrast spielen kann. [Sch+14] Ellner et al. veröffentlichten ein Modell, um die Ladungsverteilung einer CO-terminierten Spitze zu beschreiben. Demnach besitzt eine solche Spitze eine negativ geladene Zone am probennahen Ende des Sauerstoffatoms. (Siehe Abbildung 5.5b). Die negative Ladung (gelb) wird seitlich und oberhalb durch einen haubenförmigen Bereich mit positiver Ladung (blau) abgeschirmt. [Ell+16]

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

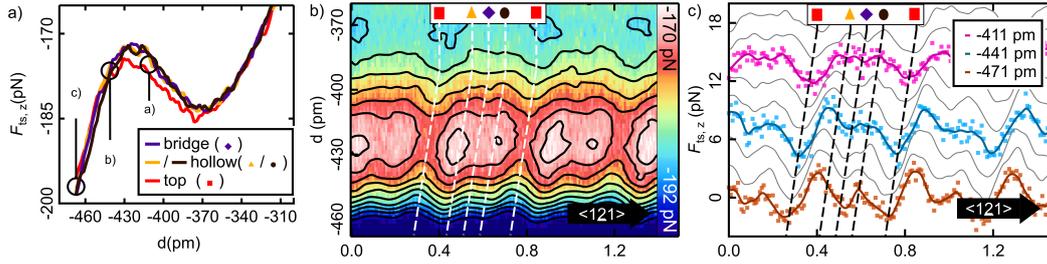
Peng et al. konnte zeigen, dass ein abgewinkeltes CO-Molekül zu einer lateral asymmetrischen Ladungsverteilung führt. [Pen+18] In Abbildung 5.5c) ist die Ladungsverteilung einer verbogenen Spitze vereinfacht dargestellt. Die Verkippung erlaubt es der Spitze, sowohl mit ihrem negativ geladenen Ende, als auch mit ihrem positiv geladenen Bereich mit der Probe zu interagieren. Es handelt sich dabei aber ausdrücklich nur um eine Vermutung, die im Rahmen einer eigenständigen theoretischen Arbeit überprüft werden müsste.

Eine vergleichbare Messung über das Kontrastverhalten von einzelnen Kupferad-  
atomen wurde von Emmrich et al. veröffentlicht. [Emm+15] Dabei wurde ebenfalls  
festgestellt, dass sich der Kontrast im  $\Delta f$ -Kanal über einem einzelnen Cu-Adatom  
auf einer Cu(111)-Oberfläche abstandsabhängig verändert. Der oberflächenfernste  
Kontrast über dem Adatom besteht ebenfalls aus einem dunklen  $\Delta f$ -Minimum. Eine  
Verringerung des Abstandes bewirkt jedoch keine laterale Verschiebung des Minimums.  
Stattdessen bilden sich rund um das Adatom ringförmige Bereiche mit größeren  $\Delta f$ -  
Werten. Dies wurde durch die besondere Ladungsverteilung des Adatoms erklärt.  
Für sehr kleine Abstände wird eine Kontrastinvertierung beschrieben und es bilden  
sich die für CO-Spitzen bekannten Schärfungseffekte (*bond sharpening*). Ähnlich wie  
an adsorbierten Molekülen (Siehe Kapitel 5.5) vermitteln die Messungen an dem  
Adatom den Eindruck, dass das CO-Molekül Ausweichbewegungen in alle Richtungen  
durchführen kann. Die im Rahmen dieser Doktorarbeit durchgeführten Messungen  
auf ebenen Metalloberflächen zeigen hingegen, dass das CO-Molekül an jedem Pixel  
in die selbe Richtung ausgelenkt wird. Jede CO-Spitze besitzt daher eine bevorzugte  
Kipprichtung, die sich möglicherweise aus einer Asymmetrie der Metallspitze ergibt.

### **Spitze-Probe-Kraft für unterschiedliche Gitterpositionen**

Im letzten Abschnitt wurde die Abstandsabhängigkeit der Frequenzverschiebung  
ausgiebig für verschiedene Gitterpositionen diskutiert. Der insgesamt schwache Kon-  
trastunterschied zwischen den einzelnen Gitterpositionen lässt jedoch die Frage nach  
dem quantitativen Kraftunterschied zwischen den einzelnen Gitterpositionen aufkom-  
men. Die in Abbildung 5.4e) dargestellten Kurven wurden dazu, wie in Kapitel 5.2  
beschrieben, mit einer langreichweitigen Kurve verknüpft. Anschließend wurde die  
Kraftwechselwirkung an den verschiedenen Gitterpositionen mit Hilfe der Sader-Jarvis-  
Methode berechnet. Dadurch lassen sich die Kraftunterschiede zwischen den einzelnen

## 5.2. Abstandsabhängiger Bildkontrast auf Cu(111)



**Abbildung 5.6.:** Aus  $\Delta f(d)$  berechnete Kräfteinwirkung auf die Spitze.

- a) Abstandsabhängige Kraftkurven für die in Abbildung 5.4a) dargestellten Positionen.
- b) Kraftkurven entlang der in Abbildung 5.4a) dargestellten grünen Linie.
- c) Kraftkurven bei ausgewählten Bildhöhen. Die Kurven sind offsetbereinigt und zur besseren Visualisierung äquidistant entlang der y-Achse gegeneinander verschoben. Die absoluten Werte der Kurven können daher nicht miteinander verglichen werden.

Gitterpositionen quantitativ bestimmen.

In Abbildung 5.6a) ist ausschnittsweise die rekonstruierte Normalkraft für die in Abbildung 5.4a) dargestellten Positionen dargestellt. Mit Ausnahme eines Bereiches zwischen  $d = -360$  pm und  $d = -440$  pm sind die ermittelten Kraftkurven für die betrachteten Gitterpositionen nahezu identisch. Für den beschriebenen Abstandsbereich weicht allerdings die auf einer *top*-Position ermittelten Kraftkurve von den anderen betrachteten Kurven ab. Die Kraft ist in diesem Bereich wenige pN geringer als über den anderen Gitterpositionen. Der maximale Kraftunterschied zwischen den *top*-Positionen und den übrigen Gitterpositionen beträgt aber nur ca. 4 pN. Dies ist ein vergleichsweise kleiner Wert. Such et al. hat bei vergleichbaren Messungen mit Metallspitzen von deutlich stärkeren Kraftunterschieden im Bereich von einigen 100 pN berichtet. Bei Messungen mit CO-Spitzen wurde auf anderen Materialien ebenfalls ein stärkerer Kraftunterschied von ca. 20-30 pN gemessen. [Sch+14; Bon+12]

Der Vollständigkeit halber ist in den Abbildungen 5.6b) und c) die Normalkraft entlang der  $[11\bar{2}]$ -Richtung in Abhängigkeit des Abstandes dargestellt. Genau wie die in den Abbildungen 5.4f) und g) dargestellte Frequenzverschiebung zeigt auch  $F_{ts,z}$  für kleinere Abstände eine deutliche Verschiebung der Minima nach links. Für die Darstellung in Abbildungen 5.6c) wurde von jeder Kurve zunächst ihr Mittelwert subtrahiert und anschließend ein Offset von ca. 2,3 pN addiert. Daher können in dieser

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

Darstellung nur noch die relativen Kraftwerte innerhalb der Kurven miteinander verglichen werden.

### 5.3. Vergleichsmessungen auf Au(111)

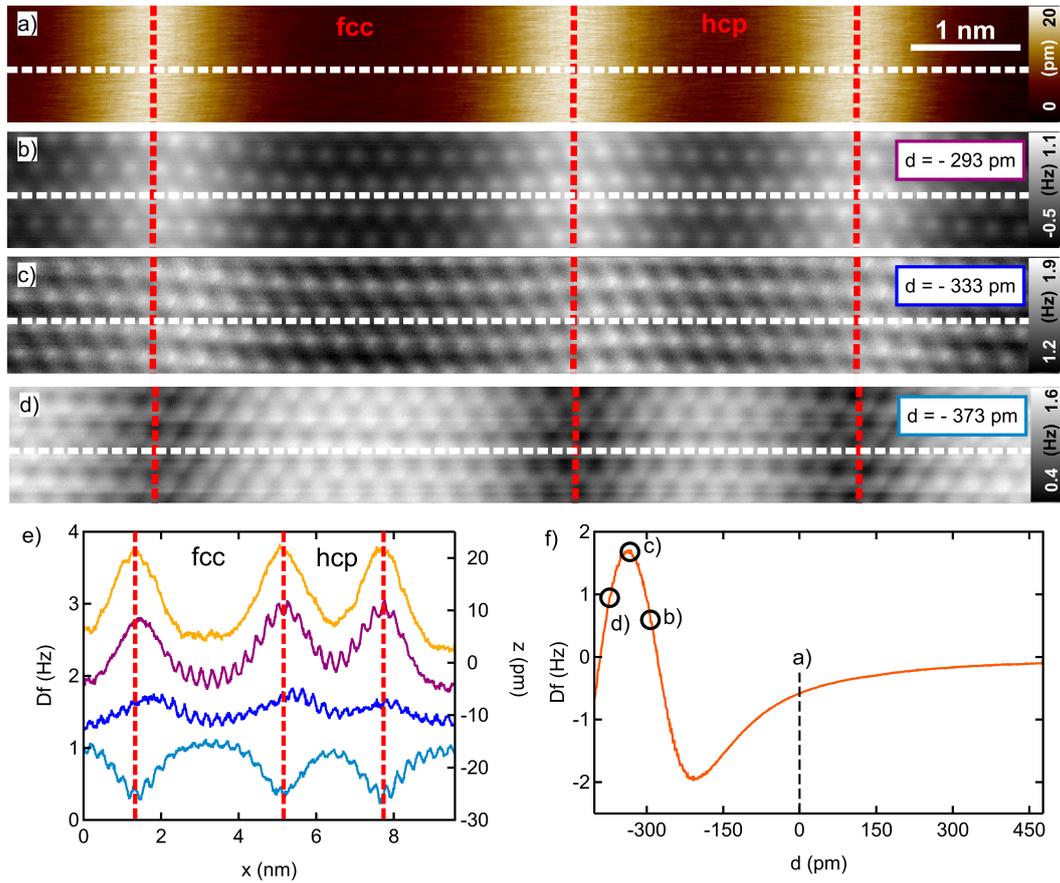
Das vorherige Kapitel führt zu dem Ergebnis, dass die Interpretation des atomaren Kontrastes durch die beschriebene Abstandsabhängigkeit problematisch ist. Die Wahl der richtigen Bildhöhe ist von entscheidender Bedeutung, um die laterale Verschiebung der atomaren Kontrastmerkmale zu verhindern bzw. zu verringern. Damit der atomare Kontrast auch auf Au(111) möglichst fehlerfrei zugeordnet werden kann, wurden entsprechende Vergleichsmessungen auf Au(111) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Messungen werden in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

#### 5.3.1. Kontrastumkehr des Fischgräten-Musters

Die Frequenzverschiebung von CO-terminierten Spitzen zeigt auf Au(111) grundsätzlich eine sehr ähnliche Abstandsabhängigkeit. In Abbildung 5.7f) ist dazu beispielsweise eine  $\Delta f(d)$ -Kurve dargestellt. Wie zuvor auf Cu(111) erreicht die Kurve für größere Abstandswerte zunächst ein lokales Minimum und für geringe Abstandswerte bildet sich erneut ein lokales Maximum aus. Anders als auf Cu(111) liegen die Atome in der Au(111)-Oberfläche durch die *Herringbone*-Rekonstruktion nicht exakt in einer Ebene. Die Oberfläche verfügt somit über eine intrinsische Topographie. Wie in Kapitel 2.2 beschrieben lässt sich die Oberfläche in *fcc*- bzw. *hcp*-Bereiche unterteilen. Zwischen den beiden Bereichen ragen die Atome wenige pm aus der Oberfläche heraus. [HB13] Dieser Bereich wird als *ridge* bezeichnet. In Abbildung 5.7a) ist eine STM-Messung über einer Au(111)-Oberfläche dargestellt. Dabei wurde eine CO-terminierte Spitze verwendet. Die Bereichsgrenzen sind klar als charakteristische helle Streifen zu erkennen. (markiert mit drei rot gestrichelten Linien)

Der selbe Bildausschnitt wurde in Abbildung 5.7b-d) im CH-Modus bei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen untersucht. In Abbildung 5.7f) sind die Abstände der drei gezeigten Messbilder entsprechend markiert. Abbildung 5.7e) zeigt zusätzlich jeweils eine Scanlinie an der Position der weiß-gestrichelten Linien in den Messbildern. Im  $\Delta f$ -Kanal kann in jedem Bild ein entsprechendes Streifenmuster beobachtet werden. Für große Abstände (Abbildung 5.7b)) sind die *ridges* als helle Streifen zu erkennen. Die Positionen entsprechen dabei der im STM ermittelten rot gestrichelten Linien.

### 5.3. Vergleichsmessungen auf Au(111)



**Abbildung 5.7.:** a) STM-CC-Messung. ( $I_t = 50$  pA,  $U_g = 100$  mV)  
 b-d) AFM-CH-Messungen bei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen.  
 e) Vergleich zwischen der STM-Topographie und  $\Delta f$  entlang der weiß gestrichelten Scanlinien. Die STM-Topographie ist orange. Die anderen Linien sind analog zu der Rahmenfarbe des Abstandsbezeichners gehalten und zur besseren Visualisierung entlang der  $\Delta f$ -Achse gegeneinander verschoben.  
 f) Frequenzverschiebung abhängig vom Spitze-Probe-Abstand  $d$ .

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 23$  pm,  $f_0 \approx 26969$  Hz,  $Q \approx 30128$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50$  pA,  $U_g = 100$  mV)

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

Die Frequenzverschiebung ist auf den *ridges* ca. 800-1000 mHz größer als über den *fcc*-Regionen.

Für einen Abstandswert an der Position des  $\Delta f$ -Maximums sind in Abbildung 5.7c) ebenfalls helle Streifen erkennbar. Die Streifen sind jedoch nicht exakt an der selben Stelle sondern etwas nach rechts verschoben. Der  $\Delta f$ -Wert unterscheidet sich zwischen den *ridges* und dem *fcc*-Gebiet nur noch um ca. 400 mHz. (Siehe Scanlinien in Abbildung 5.7e)) Für kleinere Abstände sind die *ridges* hingegen als dunkle Streifen erkennbar (Abbildung 5.7d)). Ihre Position ist wieder mit der aus Abbildung 5.7a) bzw. b) identisch. Die Frequenzverschiebung an den *ridges* ist nun ca. 800 mHz geringer als auf dem *fcc*-Gebiet.

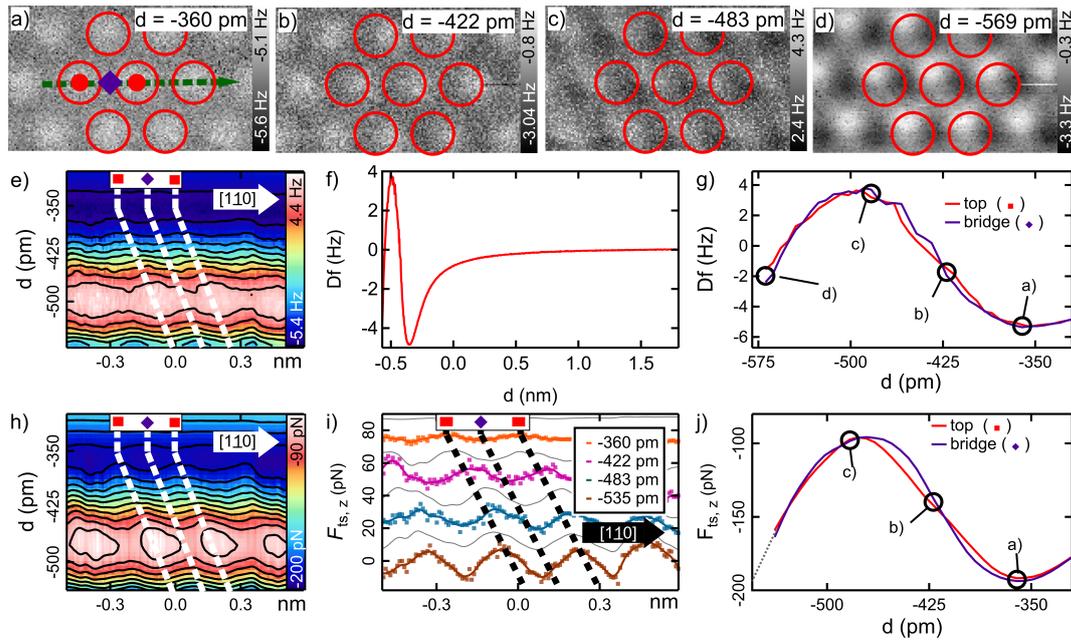
Die im  $\Delta f$ -Kanal beobachtete Kontrastumkehr des Fischgrätenmusters bestätigt die in Kapitel 5.2.1 beobachtete Topographieabhängigkeit des  $\Delta f$ -Kontrastes. Abhängig vom Abstand werden die *ridges* als helle bzw. als dunkle Streifen repräsentiert. Der Wechsel zwischen den beiden Kontrastmustern korreliert dabei mit der relativen Position der Messung zum  $\Delta f(d)$ -Maximum in den Spektroskopiekurven. Rechts des Maximums erscheinen die *ridges* als helle Streifen, links davon hingegen als dunkle Streifen.

### 5.3.2. Atomare Auflösung

Der große Scanbereich der in Abbildung 5.7 dargestellten Messungen eignet sich nicht, um die relative Position der atomaren Kontrastmerkmale für verschiedene Bildhöhen sinnvoll miteinander zu vergleichen. In einer anderen Messung wurde die Frequenzverschiebung daher in einem kleineren Bildausschnitt dreidimensional erfasst. Dazu wurde an jedem xy-Rasterpunkt eine kurzreichweitige z-Spektroskopie ausgeführt und anschließend mit einer langreichweitigen  $\Delta f$  vs.  $d$ -Kurve kombiniert. In Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse dieser Messung dargestellt. Die Messung wurde mit einer anderen CO-terminierten Spitze durchgeführt. Es wurde das *fcc*-Gebiet ausgewählt, da viele Moleküle bevorzugt in diesem Gebiet adsorbieren. [Zin+16; Kos+11; Nen+09; Lau+07]

In Abbildung 5.8a-d) sind  $\Delta f$ -Bilder für verschiedene Abstandswerte dargestellt. Auffallend ist, dass der oberflächenfernste atomare Kontrast aus hellen  $\Delta f$ -Maxima gebildet wird. (Abbildung 5.8a). Auch für geringere Abstände besteht das Kontrastmuster zunächst nur aus Maxima, die jedoch lateral bereits einige 10 pm von der ursprüngli-

### 5.3. Vergleichsmessungen auf Au(111)



**Abbildung 5.8.:** Atomarer Kontrast auf Au(111).

- a)-d) atomarer Kontrast für verschiedene Bildhöhen.
- e)  $\Delta f$  für verschiedene Abstände entlang der grün gestrichelten Richtung in a).
- f) Allgemeiner Verlauf der Frequenzverschiebung.
- g)  $\Delta f$  an verschiedenen Gitterpositionen.
- h,i) Abstandsabhängige Spitze-Probe-Kraft entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Kurven in i) sind zur besseren Visualisierung offsetbereinigt und auf der y-Achse äquidistant gegeneinander verschoben.
- j) Rekonstruierter Kraftverlauf für verschiedene Gitterpositionen und Abstände.

Parameter:

$A_{vib.} \approx 85$  pm,  $f_0 \approx 25860$  Hz,  $Q \approx 23368$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

chen Position entfernt erscheinen. Erst bei einem Abstand von  $d \approx -480$  pm können zusätzlich auch ganz schwache  $\Delta f$ -Minima beobachtet werden. (Abbildung 5.8c) Für noch geringere Abstände sind die  $\Delta f$ -Maxima und -Minima schließlich deutlich zu erkennen. (Siehe Abbildung 5.8d)

In Abbildung 5.8e) ist die abstandsabhängige Frequenzverschiebung entlang der gestrichelten grünen Linie aus Abbildung 5.8a dargestellt. Die Linie verläuft entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, weil in dieser Messung die Verschiebung der Kontrastmerkmale näherungsweise in diese Richtung erfolgt. Im Gegensatz zur Cu(111)-Oberfläche liegt auf Gold allerdings das Augenmerk auf den Positionen der  $\Delta f$ -Maxima, da diese den oberflächenfernsten Kontrast ausbilden und somit die Positionen der Au-Atome angeben.

Die aus den Messdaten berechnete Spitze-Probe-Kraft ist in den Abbildungen 5.8h-j) dargestellt. Für große Bildhöhen ist der ermittelte Kraftwert an den *top*-Sites etwas repulsiver als an den Stellen der direkten Umgebung. Die rote Kurve in Abbildungen 5.8j) verläuft daher im Bereich ( $-420$  pm  $< d < -350$  pm) etwas oberhalb der violetten Kurve für die *bridge*-Sites. Der quantitative Kraftunterschied beträgt in diesem Bereich erneut nur ca. 3-6 pN. In einem Abstandsbereich von ( $-483$  pm  $< d < -422$  pm) ist die Kraft über den *top*-Sites hingegen etwas attraktiver als an den *bridge*-Sites. Durch die bereits einsetzende Verkippung der CO-Spitze können die Kraftkurven in diesem Bereich allerdings nicht mehr sinnvoll miteinander verglichen werden.

Die Messungen auf Gold bestätigen den auf Cu(111) beobachteten Einfluss des Spitze-Probe-Abstandes auf das Kontrastmuster. Der oberflächenfernste Kontrast besteht auf Au(111) jedoch aus hellen  $\Delta f$ -Maxima. Geringere Abstände bewirken zunächst ebenfalls eine laterale Verschiebung der Kontrastmerkmale. Eine Reduktion des Spitze-Probe-Abstandes um 10 pm führt zu einer lateralen Verschiebung der  $\Delta f$ -Maxima von ungefähr 12 pm. Dies entspricht quantitativ ungefähr dem auf Cu(111) festgestellten Verhalten. Für sehr geringe Spitze-Probe-Abstände können in den Messungen sowohl dunkle  $\Delta f$ -Minima als auch helle  $\Delta f$ -Maxima beobachtet werden. Das Atomgitter kann daher erneut nicht bei allen Abständen eindeutig identifiziert werden. Wie auf Cu(111) muss zur exakten Bestimmung der atomaren Gitterpositionen ein möglichst großer Spitze-Probe-Abstand gewählt werden.

## 5.4. Vergleichsmessungen auf Ag(111)

Neben den umfangreichen Messungen auf Cu(111) und Au(111) wurden im reduzierten Umfang auch Messungen auf Ag(111) durchgeführt. Ziel dieser Messungen war es, herauszufinden welches atomare Kontrastmuster auf Silber zur Bestimmung des Atomgitters verwendet werden muss. Dazu wurde an jedem Rasterpunkt die Abstandsabhängigkeit der Frequenzverschiebung mit Hilfe einer kurzreichweitigen z-Spektroskopiemessung ermittelt und so ein dreidimensionaler Datensatz erstellt. Der atomare Kontrast dieses Datensatzes ist deutlich schwächer als auf den anderen Metalloberflächen. Der Datensatz wurde daher gefiltert.<sup>3</sup> Im Anhang E ist zum Vergleich auch eine ungefilterte Version des Datensatzes dargestellt.

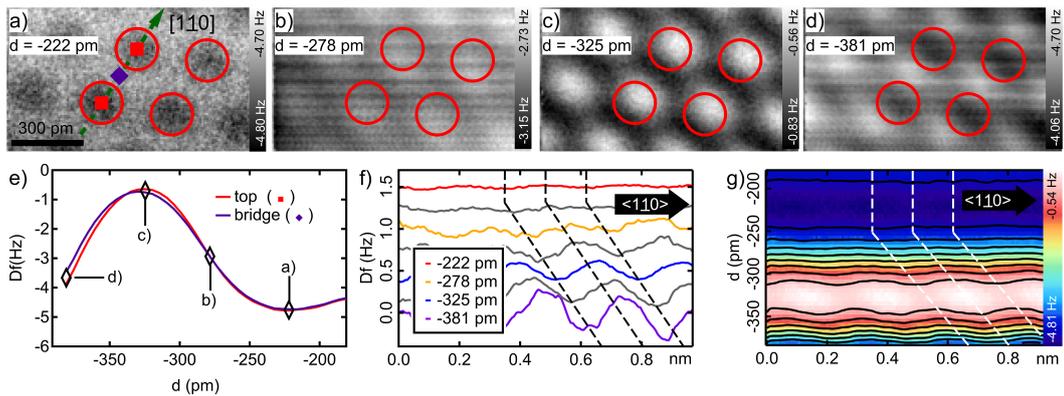
In den Abbildungen 5.9a-d) wurde der  $\Delta f$ -Kanal für verschiedene Bildhöhen aus dem 3D-Datensatz extrahiert. Erneut kann für verschiedene Bildhöhen ein unterschiedlicher atomarer Kontrast festgestellt werden. Der oberflächenfernste Kontrast wird dabei aus  $\Delta f$ -Minima gebildet. In Abbildung 5.9e) kann ein geringer Unterschied zwischen den  $\Delta f$ -Kurven an den verschiedenen Adsorptionspositionen beobachtet werden. Im Bereich des lokalen Minimums liegt die Kurve für *top*-Sites nur geringfügig unter der Kurve für die *bridge*-Sites. Der Unterschied zwischen den Minima und dem  $\Delta f$ -Untergrund beträgt nur ca. 40 mHz und ist in der ungefilterten Version praktisch nicht erkennbar.

In Abbildung 5.9b) kann für  $d = -278$  pm schließlich ein schwacher Kontrast aus  $\Delta f$ -Maxima beobachtet werden. Die Positionen dieser Maxima weichen bereits merkbar von den Positionen der vorherigen Minima ab. Für einen Abstand von  $d = -325$  pm bzw.  $d = 381$  pm zeigen die Abbildungen 5.9c) und d) schließlich einen mehrdeutigen Kontrast bestehend aus  $\Delta f$ -Minima und -Maxima. In den Abbildungen 5.9f) und g) ist die Frequenzverschiebung analog zum Cu(111)- und Au(111)-Datensatz entlang der grün gestrichelten Linie (Siehe Abbildung 5.9a)) für verschiedene Bildhöhen dargestellt. Erneut findet eine Verschiebung der atomaren Kontrastmerkmale für geringere Bildhöhen statt. Die gestrichelten Linien markieren dabei die Position der in Abbildung 5.9a) hervorgehobenen Adsorptionspositionen und orientieren sich am Verlauf der  $\Delta f$ -Minima.

---

<sup>3</sup>Dazu wurde jeder Bildpunkt des 3D-Datensatzes mit den direkt benachbarten Bildpunkten anteilig verrechnet. (3D-Gauß-Filter)

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen



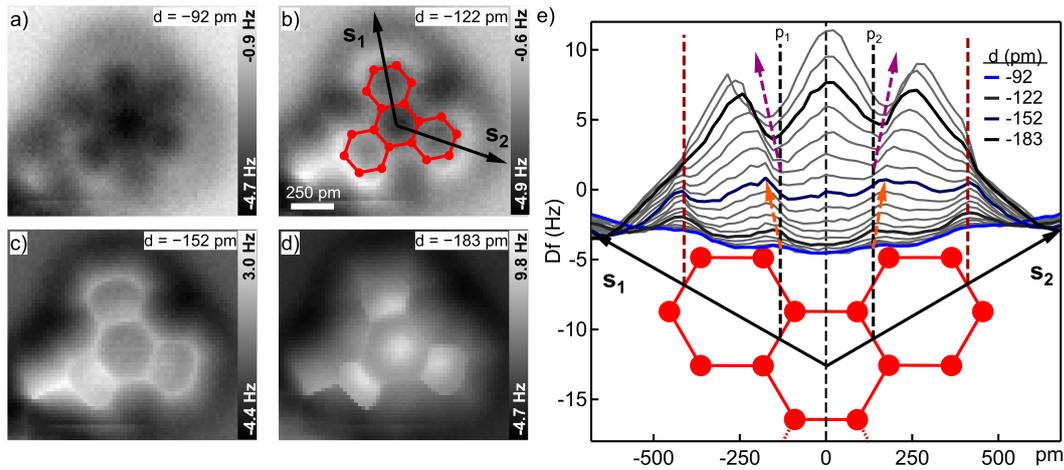
**Abbildung 5.9.:** Atomarer Kontrast auf Ag(111). (Messung durchgeführt von Daniel Ebeling, Datenauswertung von Jalmar Tschakert)  
a-d)  $\Delta f$ -Kanal bei verschiedenen Bildhöhen. ( $A_{\text{vib.}} = 61 \text{ pm}$ )  
e) Abstandsabhängige Frequenzverschiebung für die in a) dargestellten Positionen.  
f,g) Abstandsabhängige Frequenzverschiebung entlang der in a) grüne gestrichelten Linie. Die Kurven sind in f) zur besseren Visualisierung auf der  $\Delta f$ -Achse gegeneinander verschoben dargestellt.

Parameter:  
 $A_{\text{vib.}} \approx 55 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26968 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 37643$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 18 \text{ pA}$ ,  $U_g = 7 \text{ mV}$ )

Die Messungen zeigen, dass auch auf Silber eine laterale Verschiebung der atomaren Kontrastmerkmale beobachtet werden kann. Die Tatsache, dass der erste Kontrast aus dunklen  $\Delta f$ -Minima besteht ist eine wichtige Erkenntnis. Der Kontrast in dem gezeigten Beispiel ist jedoch so schwach, dass er in einer schnelleren Messung und ohne den zusätzlichen Filter visuell vermutlich gar nicht wahrzunehmen wäre. Der für kürzere Abstände gemessene helle Kontrast verschiebt sich analog zu dem auf Kupfer und Gold beobachteten Verhalten. Eine Reduktion des Spitze-Probe-Abstandes um ca. 10 pm führt in der gezeigten Messung ungefähr zu einer laterale Verschiebung von ca. 23 pm. Für sehr geringe Abstände ist erneut keine exakte Identifizierung des Oberflächengitters möglich, da kein eindeutiges Kontrastmuster gemessen werden kann.

### 5.5. Kontrast auf adsorbierten Molekülen

Eine abstandsabhängige Kontraständerung findet nicht nur auf den gezeigten reinen Substratoberflächen statt sondern kann auch das Erscheinungsbild von adsorbierten Molekülen beeinflussen. Dieser Effekt ist bereits seit der Einführung der *chemical bond imaging*-Methode bekannt und wird im Wesentlichen auf die Flexibilität der



**Abbildung 5.10.:** Dreidimensionale AFM-Messung über 2-Triphenylencarbaldehyd. (Messung durchgeführt von Qigang Zhong, Datenauswertung von Jalmir Tschakert)

a-d) Frequenzverschiebung bei verschiedenen Bildhöhen.  $A_{\text{vib.}} = 51$  pm.

e) Frequenzverschiebung für verschiedene Bildhöhen entlang der mit  $s_1$  bzw.  $s_2$  markierten Richtungen.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 51$  pm,  $f_0 \approx 26963$  Hz,  $Q \approx 22701$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

CO-Spitze zurückgeführt. [Gro+12; Neu+14] In Abbildung 5.10 ist dazu exemplarisch die Messung eines 2-Triphenylencarbaldehyd-Moleküls ( $\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}$ ) auf einer Cu(111)-Oberfläche dargestellt. Bei der Messung handelt es sich um eine dreidimensionale Spektroskopiemessung. Die Abbildungen 5.10a-d) zeigen vier bei verschiedenen Abständen extrahierte  $\Delta f$ -Bilder.

Mit abnehmendem Spitze-Probe-Abstand wird die Struktur zunehmend stärker verzerrt abgebildet. Insbesondere der mittlere aromatische Ring wird dadurch vergrößert dargestellt. Des Weiteren erscheint für größere Abstände das Zentrum des Ringes als dunkles  $\Delta f$ -Minimum und für geringere Abstände hingegen als helles  $\Delta f$ -Maximum. In Abbildung 5.10e) ist die Frequenzverschiebung entlang der in Abbildung 5.10b) dargestellten Molekülachsen  $s_1$  bzw.  $s_2$  für verschiedene Bildhöhen dargestellt. Die gestrichelten Linien markieren einige markante Positionen in der Molekülstruktur und orientieren sich an der für große Bildhöhen unverzerrt abgebildeten Struktur.

Es ist klar erkennbar, dass sich an den Positionen der inneren C-C-Bindungen (Position  $p_1$  bzw.  $p_2$ ) zunächst  $\Delta f$ -Maxima ausprägen und diese anschließend für

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen

geringere Bildhöhen entlang der orangenen Pfeile nach außen wandern. In den Abbildungen 5.10a-d) wird dies als Vergrößerung des inneren Ringes wahrgenommen. Für geringere Abstände prägen sich an den Stellen der inneren C-C-Bindungen schließlich  $\Delta f$ -Minima aus, die ihrerseits ebenfalls entlang der violetten Pfeile nach außen wandern. Hervorzuheben ist dabei, dass die Richtungen der Merkmalverschiebung jeweils vom Zentrum des Moleküls nach außen gerichtet sind.

Wenn man annimmt, dass die Verzerrung durch eine Verkippung des CO-Moleküls hervorgerufen wird, dann belegt diese Messung den isotropen Charakter dieser Ausweichbewegung. Im Gegensatz zu den Messungen auf den Metalloberflächen bewegen sich die Kontrastmerkmale (z.B. die  $\Delta f$ -Maxima der  $p_1$ - bzw.  $p_2$ -Position) sowohl nach rechts als auch nach links. Die Ausweichbewegung wird daher von der Struktur des Moleküls vorgegeben. In einem Symmetriezentrum des Moleküls wird die Verkippung der CO-Spitze näherungsweise ausgeglichen. Für das gezeigte Molekül kann beispielsweise das Zentrum des inneren aromatischen Ringsystems näherungsweise als Symmetriezentrum ausgewählt werden. (Schnittpunkt von  $s_1$  und  $s_2$ ) Die Position des Moleküls kann dann trotz der flexiblen Spitzengeometrie freiäugig mit einer Genauigkeit von ungefähr  $\pm 20$  pm bestimmt werden, wenn dieses Zentrum als Ankerpunkt zum Abgleich zwischen der Molekülstruktur und dem Messbild verwendet wird. (Siehe Anhang F)

### 5.6. Zusammenfassung

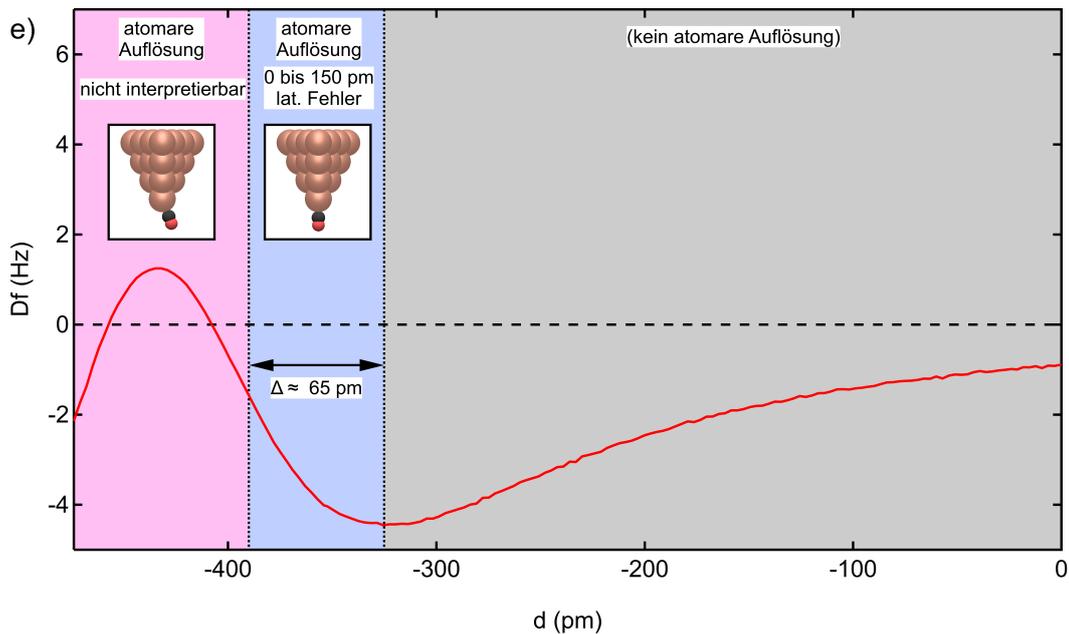
Die korrekte Positionsermittlung der Oberflächenatome ist mit CO-terminierten Spitzen keine triviale Aufgabe. Die systematischen Messungen zeigen, dass die gemessene Position eines Oberflächenatoms sehr stark vom Spitze-Probe-Abstand abhängt. Nach dem Erreichen des ersten atomaren Kontrastes setzt für geringere Abstände unmittelbar eine laterale Bewegung der Kontrastmerkmale ein. Die gemessene Positionsabweichung nimmt für geringere Bildhöhen stetig zu und vergrößert so den Fehler in der lateralen Positionsbestimmung des Atomgitters. Für sehr geringe Abstände kann schließlich sogar ein mehrdeutiges Kontrastmuster aus Minima und Maxima beobachtet werden. Die Effekte wurden auf Kupfer-, Silber- und Goldoberflächen nachgewiesen und ist weitestgehend unabhängig von der verwendeten Amplitude. Ebenso konnte der Effekt mit verschiedenen CO-Spitzen und bei allen benutzten Quarz-Stimmgabel-Sensoren reproduziert werden.

Die Ungenauigkeit der atomaren Positionsbestimmung ist in der Flexibilität der CO-Spitze begründet. Eine Verkipfung des CO-Moleküls führt zu einer signifikanten Änderung der chemischen und elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe. Die bei geringen Abständen sichtbaren Kontrastmuster aus Minima und Maxima deuten auf eine zusätzliche Wechselwirkung zwischen Probe und Spitze hin.

Der Fehler bei der Positionsbestimmung kann in der Praxis minimiert werden, indem ein möglichst großer Spitze-Probe-Abstand gewählt wird. Es bietet sich an, den Abstand so groß zu wählen, dass im  $\Delta f$ -Kanal gerade noch eine atomare Struktur erkennbar ist. Die laterale Verschiebung des Kontrastmusters ist dann am kleinsten und die Messung bildet somit am ehesten das tatsächliche Atomgitter ab. Mit Hilfe einer  $\Delta f(d)$ -Kurve lässt sich der optimale Spitze-Probe-Abstand gut abschätzen. (Siehe Abbildung 5.11) Bei den drei untersuchten Substraten liegt er unmittelbar unterhalb des Abstandwertes für das markante  $\Delta f$ -Minimum. Auf Cu(111) und Ag(111) wird bei diesem Abstandswert im  $\Delta f$ -Kanal ein Muster aus dunklen  $\Delta f$ -Minima beobachtet. Für Au(111) wird der erste atomare Kontrast hingegen durch ein Muster aus hellen  $\Delta f$ -Maxima gebildet und die *ridges* der Herringbone sind in den Messungen als helle Streifen zu erkennen.

Es ist wichtig festzuhalten, dass der schwache  $\Delta f$ -Kontrast nur mit einer geringen Rastergeschwindigkeit erfasst werden kann. Das Ziel den lateralen Abbildungsfehler durch einen möglichst großen Spitze-Probe-Abstand so klein wie möglich zu halten führt so zwangsläufig zu einem Zielkonflikt. Eine langsame Scangeschwindigkeit ermöglicht zwar die Detektion des schwachen Kontrastmusters, verlängert jedoch gleichzeitig die Messzeit. Dies wiederum vergrößert den Einfluss von lateralem Drift, wodurch das gemessene Atomgitter verzerrt dargestellt wird. Bei der Wahl des Spitze-Probe-Abstandes und der Rastergeschwindigkeit muss daher ein geeigneter Kompromiss eingegangen werden. Wie in Abbildung 5.11 dargestellt erstreckt sich der Bereich, in dem das Kontrastmuster eindeutig einem Gitter zugeordnet werden kann, jedoch über einen ca. 65 pm großen Abstandsbereich. Die laterale Verschiebung der *top*-Site-Merkmale kann sich abhängig von der verwendeten Spitze in diesem Bereich bereits auf ca. 150 pm aufsummieren. Dieser Wert bezieht sich auf die Spitze mit der größten festgestellten Flexibilität von ca. 23 pm lateraler Verschiebung pro 10 pm Abstandsverringern. (Siehe Kapitel 5.4) Bereits ein geringfügig zu kleiner Abstand kann so zu einem signifikanten Fehler führen.

## 5. Atomarer Kontrast für CO-terminierte Spitzen auf fcc-(111)-Oberflächen



**Abbildung 5.11.:** Beispiel für die abstandsabhängige Frequenzverschiebung mit einer CO-Spitze. Die Positionen der Substratatome werden nur im blau markierten Bereich korrekt dargestellt. Im pinken Bereich verfälscht die Verkipfung der CO-Spitze das atomare Kontrastmuster der Gitteratome. Im grauen Bereich ist keine atomare Auflösung vorhanden.

Eine systematische Analyse an einem nahezu symmetrischen Molekül zeigt, dass der Bildkontrast über einem Molekül ebenfalls stark vom Abbildungsabstand abhängt. Die Wahl des Spitze-Probe-Abstandes verändert die xy-Position des Moleküls jedoch nicht signifikant und diese lässt sich deshalb sehr präzise bestimmen. Der abstandsabhängige Abbildungsfehler auf dem Substrat lässt sich daher von den bekannten Kontrastveränderungen über adsorbierten Molekülen bzw. über einzelnen Adatomen unterscheiden.

Die präsentierten Ergebnisse zeigen, dass Substratoberflächen mit der *chemical bond imaging*-Technik nur in einem eingeschränkten Abstandsbereich positionsgetreu abgebildet werden können. (Siehe Abbildung 5.11) Um die Adsorptionsposition von Molekülen so präzise wie möglich bestimmen zu können, ist es erforderlich abstandsabhängige Messungen auf dem Substrat durchzuführen, da es andernfalls zu einer Fehlinterpretationen des atomaren Gitters kommen kann.

# 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

## 6.1. Einführung

Bindungen zwischen Halogengruppen sind von entscheidender Bedeutung für die Selbstorganisation von adsorbierten Molekülen. In vielen chemischen Syntheseprozessen sind Halogengruppen zudem Ausgangspunkt für komplexe organische Reaktionsmechanismen. Die Darstellung von zweidimensionalen Nanostrukturen durch die Ullmann-Reaktion (Siehe Kapitel 2.3) ist ein prominentes Beispiel für eine Reaktion, die an Halogengruppen durchgeführt werden kann. Durch unterschiedliche Halogensorten und durch die Wahl verschiedener Katalysatoren können damit die Nanostrukturen gezielt beeinflusst werden. [Lac17; Jud+17; Fri+19] Elektronische und optische Eigenschaften lassen sich damit zielgerichtet einstellen, wodurch die Ullmann-Reaktion großes Potential für die Fabrikation von elektronischen Bauteilen auf Kohlenstoffbasis besitzt. In diesem Zusammenhang steht auch die Halogenbindung im Fokus der Wissenschaft, da diese die Selbstorganisation zwischen den Molekülen von potentiellen Ausgangsstoffen beeinflussen kann.

Die Eigenschaften dieser Bindung können mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Technik sehr präzise untersucht werden. Kawai et al. konnte dadurch zeigen, dass Monolagen aus fluorierten Kohlenwasserstoffen auf Ag(111) sogenannte Synthon-Bindungen enthalten können. (Siehe Kapitel 2.3) [Kaw+15] Han et al. konnte dies auch für andere Moleküle nachweisen und darüber hinaus zeigen, dass die Moleküle auch bei geringerer Bedeckung untereinander durch Synthonbindung wechselwirken. [Han+17] Eine genaue Untersuchung der Bindungseigenschaften z.B. unter dem Einfluss von konkurrierenden Halogensorten oder eine Studie auf verschiedenen Oberflächen ist in den bisher veröffentlichten Arbeiten allerdings nicht enthalten. In diesem Kapitel werden deshalb AFM-Messungen an halogengebundenen Kohlenwasserstoffmolekülen

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

präsentiert und der Einfluss unterschiedlicher Oberflächen auf das Bindungsverhalten diskutiert.

### 6.2. IBrTP und BrITP

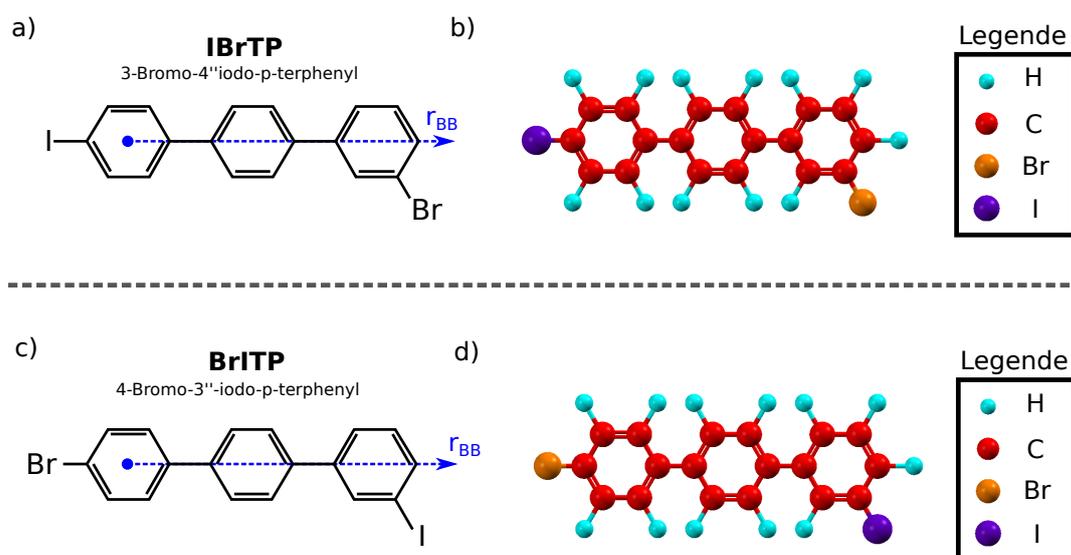
Zur Analyse der Halogenbindung werden in dieser Doktorarbeit zwei organische Moleküle verwendet. Die Strukturformeln der Moleküle sind in Abbildung 6.1 dargestellt. Beide Moleküle basieren auf *para*-Terphenyl und besitzen jeweils eine Brom- und eine Iodgruppe. Die Moleküle sind somit Strukturisomere mit der gemeinsamen Summenformel  $C_{18}H_{12}BrI$ . Die Isomere sind ein geeignetes Modellsystem, um die chemische Selektivität der Halogenbindung genauer zu erforschen, da jedes Molekül über zwei unterschiedliche Halogengruppen verfügt. Der Vergleich der beiden Strukturisomere ermöglicht dabei die Berücksichtigung von sterischen Effekten. Zur vereinfachten Identifizierung werden die Isomere im Folgenden mit IBrTP bzw. BrITP abgekürzt. Des Weiteren wurde in den Abbildungen 6.1a) und c) jeweils eine Molekülachse hervorgehoben und mit  $r_{bb}$  bezeichnet.

Beide Stoffe wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hermann Wegner an der Justus-Liebig-Universität synthetisiert. Im Zusammenhang mit dieser Doktorarbeit werden zum ersten Mal die Adsorptionseigenschaften und Anordnungen dieser Moleküle systematisch erforscht. Beide Stoffe bilden bei Raumtemperatur ein kristallines weißes Pulver und lassen sich an Luft über einen Zeitraum von mehreren Monaten stabil lagern. Kleine Mengen können problemlos in die UHV-Kammer einschleust werden und gasen bei Raumtemperatur praktisch nicht aus.

Die Moleküle konnten mit der in Kapitel 4.4 vorgestellten Methode auf kalte Substratoberflächen abgeschieden werden. Es wurden ausschließlich sortenreine Proben hergestellt, die entweder mit IBrTP oder mit BrITP bedeckt sind. Eine mit IBrTP gefüllte Molekülkanone muss dazu auf ca. 423 K erwärmt werden. Die mit BrITP gefüllte Kanone setzt hingegen bereits bei ca. 377 K die entsprechenden Moleküle frei.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup>Die Temperaturangaben resultieren aus einer entsprechenden Kalibrierung mit einer auf dem Manipulator geheizten Probenplatte. Die tatsächliche Temperatur in der eingesetzten Molekülkanone wurde während des PVD-Prozesses nicht erfasst.



**Abbildung 6.1.:** Strukturen der verwendeten  $C_{18}H_{12}BrI$ -Moleküle.

a), c) Skelettförmel von IBrTP bzw. BrITP.

b), d) Kugel-Stab-Modell von IBrTP bzw. BrITP. (Die Atome sind abweichend zum CPK-Standard eingefärbt, um später einen besseren Kontrast auf den AFM-Bildern zu erzielen.)

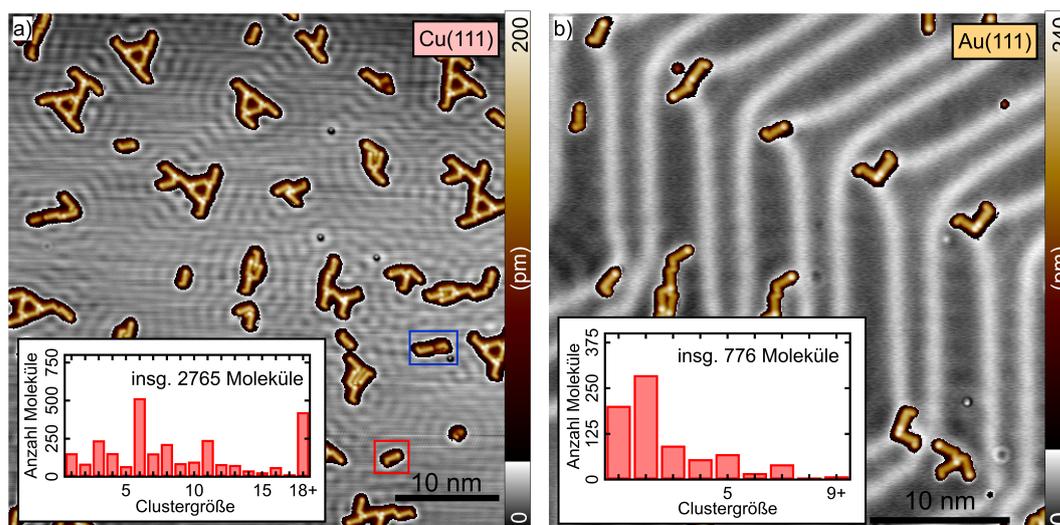
## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

Bei Substrattemperaturen von weniger als 150 K bleiben die Moleküle auf Cu(111) und Au(111) überwiegend intakt, können aber bereits über die Oberfläche diffundieren und zweidimensionale Netzwerke ausbilden. Durch die beiden unterschiedlichen Halogengruppen sind die Moleküle vielversprechende Kandidaten, um z.B. gezielt größere organische Moleküle herzustellen. Die Moleküle können bei höheren Temperaturen durch Ullmann-Kupplung zu langen Phenylketten reagieren. Die Kopplungsreaktion benötigt auf Cu(111) mehrere Teilschritte. Der initiale Schritt ist die Abspaltung der Halogengruppen. Bei ca. 150 K spaltet sich zunächst die Iodgruppe ab. Von 150-300 K spaltet sich anschließend auch die Bromgruppe ab. [Ebe+18b; Tsc+18]

### 6.3. Selektivität der Halogenbindung

Bereits vor der ersten Dehalogenierung können sich die Moleküle auf der Oberfläche zu regelmäßigen Mustern organisieren. Durch diese Selbstorganisation kann die weitere Reaktion möglicherweise zu Gunsten eines bestimmten Produktes beeinflusst werden. Daher ist es interessant die genauen Eigenschaften der molekularen Selbstorganisation zu untersuchen. Im Folgenden werden Ergebnisse aus STM- und AFM-Messungen präsentiert. Im Detail wird dabei die Auswirkung der Oberfläche auf die Formation von intermolekularen Halogenbindungen untersucht. Es werden überwiegend Messungen von IBrTP-Proben präsentiert. Messungen mit BrITP wurden ebenfalls ausgewertet und mit den Ergebnissen von IBrTP verglichen. Entsprechende BrITP-Messungen sind dazu im Anhang dargestellt. Die Moleküle wurden sowohl auf Cu(111) als auch auf Au(111) abgeschieden. Beide Substrate wurden zuvor, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, gereinigt. Um die Selbstassemblierung der intakten Moleküle systematisch erforschen zu können, wurden zunächst einige Übersichtsmessungen im STM-Modus (*constant current*) durchgeführt. Dafür wurde bereits eine CO-terminierte Spitze verwendet, da dies die Auflösung bereits erheblich verbessert und eine direkte Identifizierung der Adsorptionsrichtung ermöglicht. In Abbildung 6.2 ist exemplarisch jeweils eine Übersichtsmessung einer IBrTP-Probe auf Cu(111) bzw. Au(111) dargestellt.

Bereits im STM-Modus kann das Molekül eindeutig identifiziert werden. Das IBrTP-Molekül erscheint auf beiden Oberflächen mit der Form eines Hockey-Schlägers. Die Iodgruppe befindet sich an der *para*-Position und ist im STM als heller Fleck erkennbar (Siehe rotes Recheck in Abbildung 6.2a) bzw. Anhang I). Dieser markante Helligkeitsunterschied zwischen Iodgruppen und Bromgruppen ist bereits häufiger



**Abbildung 6.2.:** STM-Übersichtsmessung adsorbierter IBrTP-Moleküle und statistische Häufigkeitsverteilung der Clustergrößen. Der graue Teil der Farbskala markiert die Substratoberfläche. Der gelb-braune Teil hebt hingegen die Moleküle hervor.

- a) IBrTP auf Cu(111). (Parameter:  $U_g = 100$  mV,  $I_t = 100$  pA)  
 b) IBrTP auf Au(111). (Parameter:  $U_g = 100$  mV,  $I_t = 10$  pA)

beobachtet worden. [Laf+12] Die BrITP-Moleküle besitzen im STM eine ähnliche Form. Der helle Fleck der Iodgruppe befindet sich allerdings wie erwartet an der *meta*-Position. (Siehe Anhang G und I, [Zho+18])

Mehr als 90 % der über 3500 beobachteten Moleküle sind intakt und besitzen die zuvor beschriebene Form. Ein kleiner Teil der Moleküle ist jedoch etwas kürzer und besitzt keinen hellen Fleck. In Abbildung 6.2a) gilt dies z.B. für eines der blau eingerahmten Moleküle. Es handelt sich dabei um deiodierte Moleküle, die als Radikal stark zur Oberfläche gekrümmt sind. (Siehe Anhang H) Auf den BrITP-Proben existieren ebenfalls deiodierte Moleküle. [Ebe+18b] Für die weiteren Auswertungen wurden ausschließlich intakte Moleküle berücksichtigt.

In den Übersichtsbildern fällt bereits auf, dass die Moleküle auf beiden Oberflächen Cluster bilden. Sie berühren sich dabei jeweils an der *para*- oder an der *meta*-Position. Die Triebkraft für die Clusterbildung sind Halogenbindungen. (Siehe Kapitel 2.3.2) Die genaue Bindungsgeometrie lässt sich aus den STM-Übersichtsmessungen nicht präzise genug erfassen. Für diesen Zweck wurden jedoch einige Cluster mit der *che*-

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

*mical bond imaging*-Technik untersucht. Die Ergebnisse dieser Messungen folgen im nächsten Kapitel. Die STM-Übersichtsmessungen erlauben jedoch eine statistische Erfassung der untersuchten Probenoberflächen. Für jedes Molekül wurde dazu händisch die  $xy$ -Position der beiden Halogengruppen markiert und anschließend rechnergestützt ausgewertet. Aus diesen Datensätzen konnten anschließend zusammenhängende Moleküle als Cluster identifiziert werden und statistische Informationen wie z.B. die Häufigkeit bestimmter Bindungstypen ermittelt werden. Insgesamt wurden dazu 3541 intakte IBrTP-Moleküle (2765 auf Cu(111) und 776 auf Au(111)) ausgewertet.

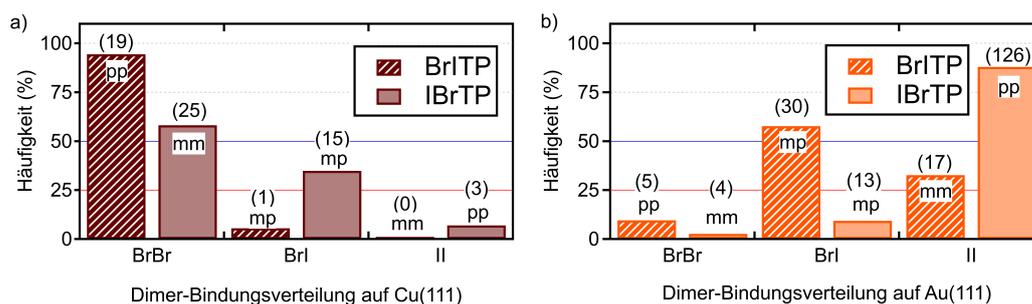
In Abbildung 6.2 wurde bereits eine statistisch ermittelte Kenngröße präsentiert. Im unteren Bildbereich sind jeweils Histogramme dargestellt, die die Häufigkeit verschiedener Clustergrößen<sup>2</sup> verdeutlichen. Die IBrTP-Moleküle bilden auf der Cu(111)-Probe deutlich größere Cluster als auf der Au(111)-Probe. Im Cu(111)-Datensatz befinden sich die meisten Moleküle in einem Cluster mit mehr als drei Molekülen. Auf Au(111) sind stattdessen Monomere oder Dimere am häufigsten. Die Bedeckung der IBrTP/Au(111)-Probe beträgt ca. 0,016 Moleküle/(nm)<sup>2</sup>. Auf der IBrTP/Cu(111)-Probe ist die Bedeckung etwa viermal höher (ca. 0,064 Moleküle/(nm)<sup>2</sup>). Die höhere Bedeckung ist eine Erklärung für das verstärkte Auftreten von großen Clustergrößen. Für BrITP wurde jedoch auch bei einer vergleichsweise großen Bedeckung (ca. 0,038 Moleküle/(nm)<sup>2</sup>) festgestellt, dass die Moleküle auf Gold nur sehr selten auf den Herringbone-Ridges adsorbieren. (Siehe Anhang G) Dieses Verhalten ist auch für andere Moleküle bereits bekannt [Zin+16; Kos+11; Nen+09; Lau+07] und verhindert die Bildung von großen zweidimensionalen Clustern.

Aus den statistisch ermittelten Datensätzen kann außerdem die relative Häufigkeit von Halogenbindungen zwischen den beiden vorhandenen Halogensorten ermittelt werden. Für Dimere kann eine Halogenbindung auf drei unterschiedliche Arten gebildet werden. Entweder binden zwei Bromgruppen aneinander (BrBr-Bindung), oder es binden zwei Iodgruppen aneinander (II-Bindung), oder es bindet eine Bromgruppe an eine Iodgruppe (BrI-Bindung). Rein kombinatorisch betrachtet würde man für die BrI-Bindung eine Häufigkeit von 50 % erwarten und für BrBr- und II-Bindungen jeweils 25 %. Für das Verhältnis der drei Bindungskombinationen gilt daher BrBr:BrI:II = 25%:50%:25%. Die experimentell ermittelten Häufigkeiten für diese drei Bindungen weichen jedoch für alle Proben signifikant von den rein kombinatorisch

---

<sup>2</sup>Die Clustergröße ist in diesem Fall definiert als die Anzahl der Moleküle eines Clusters. Monomere besitzen die Clustergröße eins, Dimere die Clustergröße zwei, usw.

### 6.3. Selektivität der Halogenbindung



**Abbildung 6.3.:** Relative Bindungshäufigkeiten von IBrTP- bzw. BrITP-Dimeren. Absolute Häufigkeiten in Klammern. Die rote und blaue Linie markieren die kombinatorischen Erwartungswerte. Die Bezeichnungen mm, mp und pp beschreiben die sterische Konfiguration der Dimere. (m = meta, p = para)  
a) Dimer-Bindungshäufigkeiten auf Cu(111)  
b) Dimer-Bindungshäufigkeiten auf Au(111)

erwarteten Werten ab und sind in Abbildung 6.3 dargestellt. Es wurden dazu ausschließlich Dimere berücksichtigt, weil die Bindungsverteilung bei größeren Clustern keinen Rückschluss auf die Selektivität der Halogenbindung zulässt. (Siehe Kapitel 6.6)

Auf Cu(111) werden IBrTP-Dimere und BrITP-Dimere am häufigsten durch BrBr-Bindungen gebildet. (58%:35%:7% bei IBrTP bzw. 94%:6%:0% bei BrITP) Verglichen mit der II-Bindung ist die BrBr-Bindung also für beide Isomere deutlich häufiger. Im Gegensatz dazu ist auf Au(111) die II-Bindung deutlich häufiger anzutreffen als die BrBr-Bindung. (3%:9%:88% bei IBrTP bzw. 9%:57%:33% bei BrITP) Die Moleküle besitzen daher eine oberflächenabhängige Präferenz für die Bindungsbildung. Diese beobachtete Selektivität kann verschiedene Ursachen haben. Die Stärke einer Halogenbindung wird wesentlich durch die Größe des  $\sigma$ -Loches und durch die Bindungsgeometrie beeinflusst. (Siehe Kapitel 2.3) In der Regel besitzen Iodgruppen ein größeres  $\sigma$ -Loch und II-Bindungen folglich eine höhere Bindungsstärke als BrBr-Bindungen. Dennoch bevorzugen beide Isomere auf Kupfer die BrBr-Bindung und auf Gold die II-Bindung. Darüber hinaus werden Bindungen zwischen Halogengruppen an der *para*-Position gegenüber Bindungen zwischen den *meta*-Positionen bevorzugt. Dies kann vermutlich auf eine geringere sterische Hinderung zurückgeführt werden.

Die Adsorptionswechselwirkung zwischen einem BrITP-Molekül und einer Cu(111)-Oberfläche beträgt ungefähr 2,93 eV. [Ebe+18b] Die Stärke einer Halogenbindung liegt typischerweise zwischen 0,1 bis 1,5 eV (Siehe Kapitel 2.3.2) und dadurch grundsätzlich

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

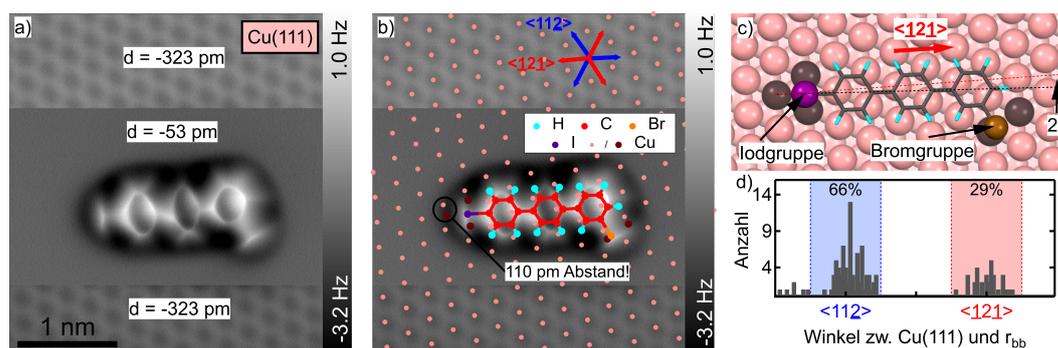
in einer ähnlichen Größenordnung. Im folgenden Kapitel wurden deshalb zunächst Monomere mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Technik untersucht und die Adsorptionsgeometrie experimentell bestimmt. Anschließend wurden mit dieser Methode die Bindungsgeometrie in ausgewählten kleinen Clustern analysiert.

### 6.4. Adsorption von Monomeren

Abbildung 6.4a) zeigt die Messung eines IBrTP-Moleküls auf Cu(111) mit der *chemical bond imaging*-Methode. Das gezeigte Molekül richtet sich mit der  $r_{bb}$ -Achse entlang einer  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung der Oberfläche aus. Die Mehrheit der IBrTP-Monomere adsorbiert entlang dieser blau markierten Richtungen. Ungefähr 29% der Moleküle adsorbieren jedoch entlang der roten  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtungen. (Siehe Abbildung 6.4d)) Die beiden Richtungen unterscheiden sich erst bei Berücksichtigung der zweiten Atomlage. (Siehe Kapitel 2.2) Die unterschiedliche Adsorptionshäufigkeit entlang dieser Kristallrichtungen ist darauf zurückzuführen, dass die Moleküle nicht nur mit der obersten Kupferebene sondern auch mit den darunterliegenden Schichten signifikant wechselwirken. Für das BrITP-Molekül wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. (Siehe [Ebe+18b], bzw. Anhang J) Auf Kupfer kann dies auch für andere Terphenylderivate und strukturell ähnliche Moleküle beobachtet werden. [Zho+18; Ohm+11]

In Abbildung 6.4b) sind zusätzlich die Atompositionen einer simulierten Adsorptionsstruktur dargestellt. Dazu wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Doreen Mollenhauer eine DFT-basierte Adsorptionsstruktur eines IBrTP-Monomers auf Cu(111) berechnet. Die Struktur ist in Abbildung 6.4c) dargestellt. Auf den ersten Blick stimmt die berechnete Struktur mit der Messung gut überein. (Siehe Abbildung 6.4b)) Die laterale Position der berechneten Struktur wurde in Abbildung 6.4b) an den Zentren der Phenylringe ausgerichtet. Dies hat den Vorteil, dass die Verzerrung der gemessenen Struktur nur geringe Auswirkungen auf die Positionsbestimmung des Moleküls hat. (Siehe Kapitel 5.5)

In der berechneten Struktur ist das Molekül entlang der roten  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Die Molekülachse ist nur um ca.  $2^\circ$  im Uhrzeigersinn dagegen geneigt. (siehe Abbildung 6.4c)) Das gemessene Molekül ist relativ dazu hingegen um ca.  $178^\circ$  im Uhrzeigersinn gedreht und zeigt in die blaue Richtung. (Weniger als  $1^\circ$  Abweichung) Dies hat zur Folge, dass die Iodgruppe in der Messung direkt über einer *top*-Position liegt. In der simulierten Struktur ist die Iodgruppe stattdessen näherungsweise auf



**Abbildung 6.4.:** Vergleich zwischen gemessener und berechneter Adsorptionsposition.

- a) AFM-Messung eines IBrTP-Monomers auf Cu(111).  
 b) Projektion der DFT-Struktur aus c) auf das Messbild von a). Die großen Punkte markieren die Atome des IBrTP-Molekül und fünf in c) hervorgehobene Cu-Atome. Die kleinen Punkte markieren das gemessene Cu(111)-Oberflächengitter.  
 c) DFT-basierte Adsorptionsgeometrie von IBrTP auf Cu(111).  
 d) Adsorptionsrichtungen von IBrTP-Monomeren auf Cu(111).

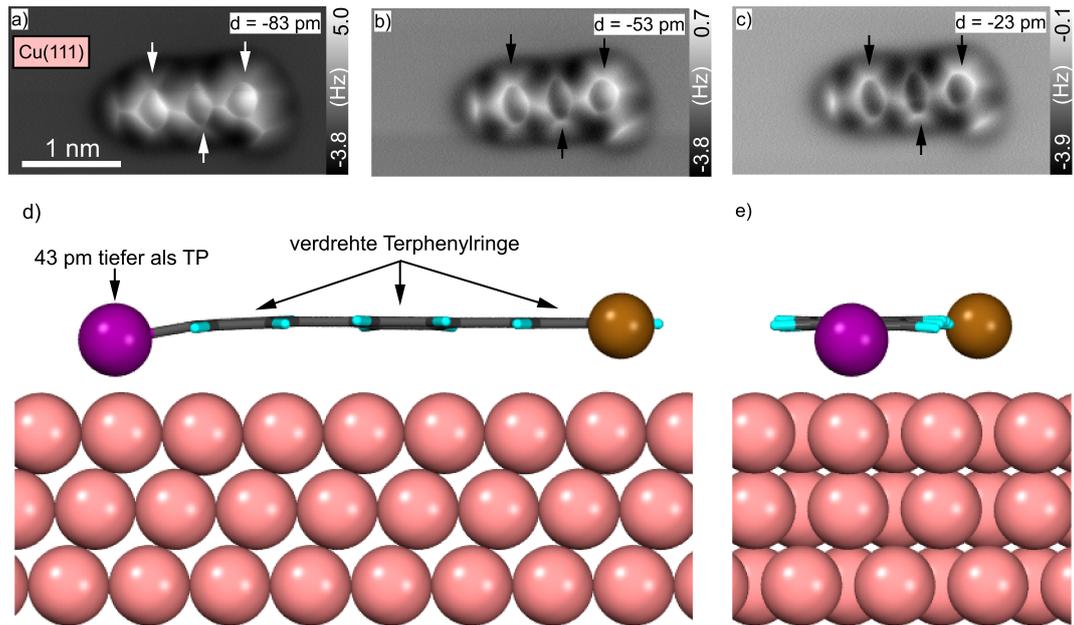
Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 63 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26971 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 25980$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

einer *bridge*-Position. Die berechneten Positionen der Kupferatome (weinrote Atome in Abbildung 6.4b)) weichen deshalb um ca. 110 pm von den Positionen des gemessenen Cu(111)-Gitters ab. Dies entspricht ungefähr der halben Gitterkonstante des Kupfergitters ( $b \approx 255 \text{ pm}$ ). Für diese Abweichung kommen verschiedene Gründe in Frage. Zum einen kann, wie in Kapitel 5 beschrieben, die tatsächliche Position der Substratome nur bis auf einige 10 pm genau bestimmt werden. Um diesen Fehler möglichst klein zu halten, wurde in dem in Kapitel 5 empfohlenen Abstandsregime gemessen. Zum anderen ist ein direkter Vergleich der berechneten Struktur mit dem Experiment hier nicht möglich, da die beiden Strukturen um ca.  $178^\circ$  zueinander gedreht sind.

Obwohl die Adsorptionsposition nicht eindeutig bestimmt werden kann, stimmt die beobachtete Gestalt des IBrTP-Moleküls gut mit den Rechnungen überein. In den Abbildungen 6.5a-c) sind AFM-Messbilder aus einer Serie bei verschiedenen Höhen dargestellt. Die große Abhängigkeit des  $\Delta f$ -Kontrastes vom Spitze-Probe-Abstand kann hier benutzt werden, um die Verkippung der Phenylringe zu analysieren. Die Phenylringe des Moleküls besitzen jeweils eine etwas hellere Seite, die in den Abbildungen durch kleine Pfeile markiert wurde. An den hellen Seiten hat die Spitze einen geringeren Abstand zur Probe. Aus dem Helligkeitsunterschied folgt daher, dass die

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen



**Abbildung 6.5.:** Adsorptionsstruktur von IBrTP auf Cu(111).

a-c) AFM-Messungen eines IBrTP-Monomers auf Cu(111) bei verschiedenen Höhen. Die Helligkeitsunterschiede der Phenylringe indizieren eine Verdrehung des Moleküls entlang der  $r_{bb}$ -Achse.

d, e) Seitenansichten der DFT-Struktur von IBrTP auf Cu(111). Die Phenylringe sind leicht verkippt und die Iodgruppe ist zur Oberfläche herunter gebogen.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 63$  pm,  $f_0 \approx 26971$  Hz,  $Q \approx 25980$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50$  pA,  $U_g = 100$  mV)

Ringe leicht um die  $r_{bb}$ -Achse gegeneinander verdreht sind. Dies ist ansatzweise auch in der DFT-optimierten Struktur zu erkennen. (Siehe Abbildungen 6.5d) und e)). Für das BrITP-Molekül konnte ein ähnliches Verhalten gezeigt werden. [Ebe+18b]

Die Iodgruppe des IBrTP ist in der DFT-Berechnung außerdem signifikant zur Oberfläche heruntergebogen. Das gilt ebenso für das BrITP-Molekül. [Ebe+18b] Dies deutet auf eine starke Interaktion zwischen dem Substrat und der Iodgruppe hin und könnte bei der Bevorzugung von BrBr-Bindungen eine Rolle spielen. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben sind Halogenbindungen im Allgemeinen sehr stark richtungsabhängig. Durch das Herunterbiegen ist das  $\sigma$ -Loch der Iodgruppe möglicherweise ebenfalls signifikant in Richtung der Oberfläche ausgerichtet und nur noch eingeschränkt zur Ausbildung von Halogenbindungen in der Lage. Die Stärke des  $\sigma$ -Loches wird darüber hinaus nachweislich von der Ladungsverteilung des Moleküls beeinflusst und könnte z.B. durch die starke Substratinteraktion der Iodgruppe verringert werden.

## 6.5. Halogenbindungen zwischen Dimeren

In den STM-Bildern erscheint die Iodgruppe als topografische Erhöhung, obwohl sich das Iodatomben in der DFT-Struktur ca. 40 pm unter den Terphenyl-Ringen befindet. (Siehe Anhang I) Die höhere lokale Zustandsdichte über dem Iodatomben könnte deshalb ein weiterer Hinweis für eine verstärkte Wechselwirkung mit der Kupferoberfläche sein.

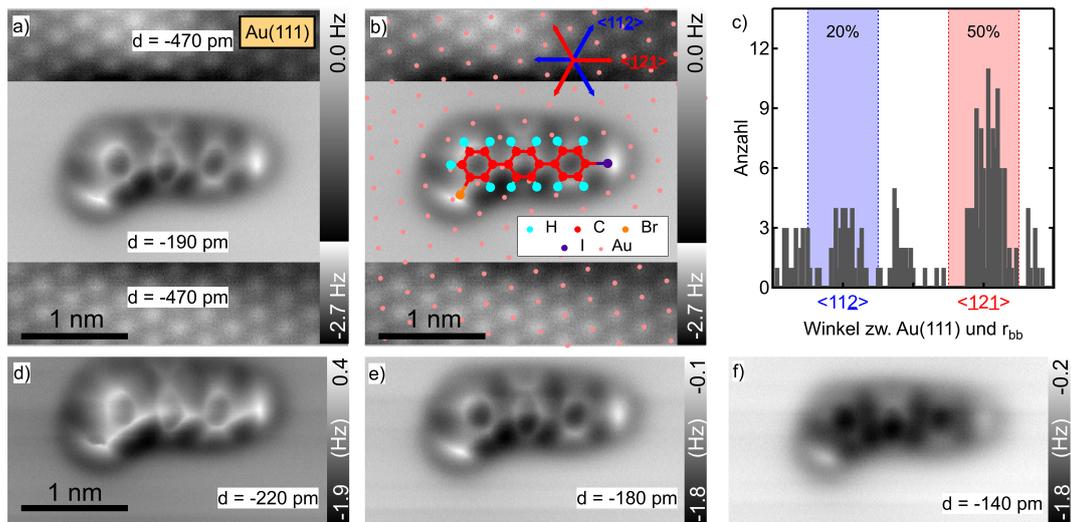
In Abbildung 6.6 ist zum Vergleich die Messung eines auf Au(111) adsorbierten IBrTP-Monomers dargestellt. Die  $r_{bb}$ -Achse des gezeigten Moleküls richtet sich hier parallel zu einer roten  $\langle\bar{1}2\bar{1}\rangle$ -Richtung aus. In der Adsorptionsstatistik (Abbildung 6.6c)) dominieren auf Gold die  $\langle\bar{1}2\bar{1}\rangle$ -Richtungen gefolgt von den  $\langle 11\bar{2}\rangle$ -Richtungen. Insgesamt adsorbieren jedoch nur ca. 70 % der Moleküle entlang einer der beiden Richtungen. Der Adsorptionswinkel besitzt somit auf Au(111) eine stärkere Streuung. Dies kann ein Hinweis auf eine geringere Molekül-Substrat-Wechselwirkung sein, insbesondere da die tiefer liegenden Atomlagen einen geringeren Einfluss auf die Adsorptionsrichtung nehmen.

Für IBrTP auf Au(111) wurde keine DFT-optimierte Struktur berechnet. In Abbildung 6.6b) wurde daher stattdessen eine planare DFT-Struktur aus der Gasphase verwendet. In dieser Struktur liegen alle Atome in einer Ebene. Die Struktur passt dennoch gut zu der gezeigten Messung. In den Abbildungen 6.6d-f) fällt darüber hinaus auf, dass die zuvor auf Cu(111) beobachteten Helligkeitsunterschiede innerhalb der Phenylringe weniger stark ausgeprägt sind. Dies deutet darauf hin, dass die Phenylringe auf Au(111) weniger stark gegeneinander verdreht sind.

## 6.5. Halogenbindungen zwischen Dimeren

Die Präferenz der Monomere entlang von ausgewiesenen Gitterrichtungen zu adsorbieren hat erhebliche Auswirkungen auf die Struktur der intermolekularen Halogenbindungen. Aus der Struktur des IBrTP bzw. BrITP-Moleküls folgt, dass die Halogengruppen immer in eine der sechs favorisierten Adsorptionsrichtungen zeigen. Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben ist eine Halogenbindung jedoch optimal, wenn beide Halogengruppen mit einem Winkel von  $90^\circ$  aufeinander zeigen. (Siehe Abbildung 6.7a)) Dies ist nicht möglich, solange beide Moleküle entlang der bevorzugten Gitterrichtungen adsorbieren. Beträgt der Winkel  $\theta_2$  stattdessen  $120^\circ$ , dann ist ein Einrasten für beide Bindungspartner entlang der bevorzugten Adsorptionsrichtungen jedoch weiterhin möglich. (Siehe Abbildung 6.7b)) Mit Hilfe der *chemical bond ima-*

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen



**Abbildung 6.6.:** Adsorptionsstruktur von IBrTP-Monomeren auf Au(111).

a) AFM-Messung eines IBrTP-Monomers auf Au(111).

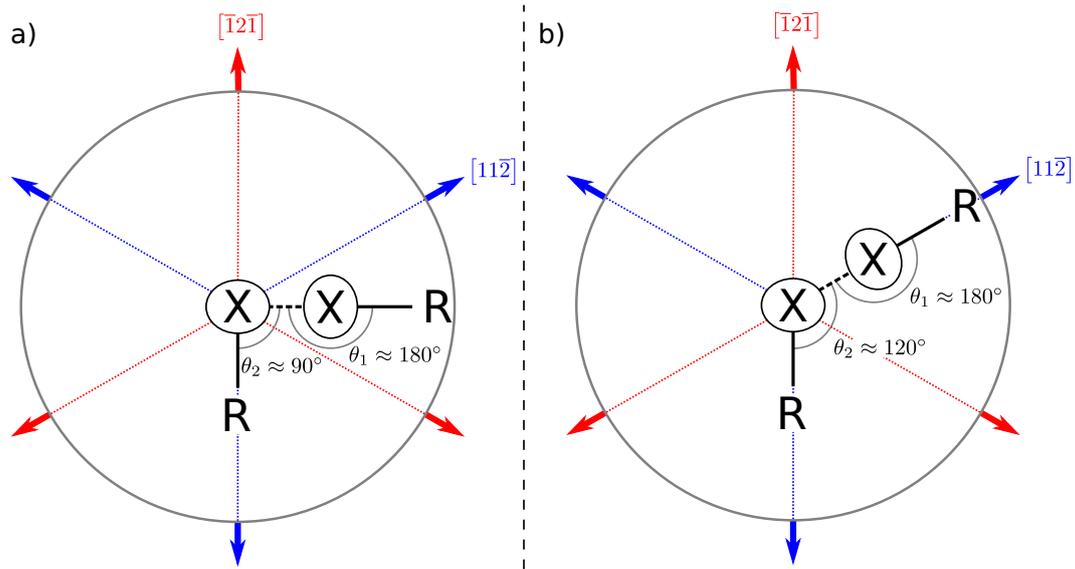
b) AFM-Messung aus a) zusammen mit einer planaren DFT-Struktur von IBrTP. Die kleinen Punkte beschreiben das experimentell ermittelte Au(111)-Gitter. (Es wird ein reguläres Gitter dargestellt. Die Herrinbone-Rekonstruktion wird somit nicht berücksichtigt.)

c) Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsrichtungen von IBrTP-Monomeren auf Au(111).

d-f) AFM-Messungen bei verschiedenen Höhen. Die Phenylringe sind weniger stark zueinander verdreht.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 170$  pm,  $f_0 \approx 25970$  Hz,  $Q \approx 8722$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)



**Abbildung 6.7.:** Auswirkung der Adsorptionspräferenz auf die Geometrie der Halogenbindung.

- a) Geometrie einer idealen Typ 2-Halogenbindung und Vergleich der sechs häufigsten Adsorptionsrichtungen des IBrTP/BrITP-Moleküls.  
 b) Veränderte Geometrie der Halogenbindung unter Berücksichtigung des Einrastens entlang der bevorzugten Adsorptionsrichtungen.

*ging*-Technik können die tatsächlichen Bindungsgeometrien von einigen ausgewählte Dimeren untersucht werden. Die Auswirkungen des Adsorptionsverhaltens auf die Halogenbindung kann dadurch ermittelt werden.

In Abbildung 6.8a) ist eine entsprechende AFM-Messung eines auf Cu(111) adsorbierten IBrTP-Dimers dargestellt. Der mittlere Phenylring besitzt keine eindeutig interpretierbare Form. Dies kann z.B. bedeutet, dass das Molekül während der Messung durch die CO-Spitze bewegt wird. [Sch+17a] Durch die Struktur des IBrTP-Moleküls kann der mittlere Ring z.B. eine Kippbewegung um die  $r_{bb}$ -Achse vollführen. [Zho+18; Ebe+18b]

In Abbildung 6.8b) wurde die DFT-optimierte Struktur eines IBrTP-Monomers über die beiden gemessenen Molekülstrukturen gelegt. Anschließend konnten die Bindungswinkel der BrI-Halogenbindung, sowie die Bindungslänge analysiert werden. Die Bindungswinkel betragen ungefähr  $186^\circ$  bzw.  $116^\circ$ . (Siehe Abbildung 6.9). Sie weichen also signifikant von der Geometrie einer idealen Typ 2-Bindung ab. Die

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

gemessene Bindungslänge beträgt ca.  $392(\pm 30)$  pm. Eine statistische Analyse des Adsorptionswinkels ist in Abbildung 6.8c) dargestellt. Die Moleküle adsorbieren auch in Dimeren mehrheitlich entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtungen. Für BrITP-Dimere wurde ein ähnliches Verhalten festgestellt. (Siehe Anhang L) Die Moleküle können daher auf Cu(111) keine optimalen Typ 2-Bindungen bilden. Dies bedeutet, dass auf der Cu-Oberfläche die optimale Adsorptionsposition einen erheblich stärkeren Einfluss auf die Anordnung der Moleküle hat als die Ausbildung einer optimalen Halogenbindung zwischen zwei Molekülen.

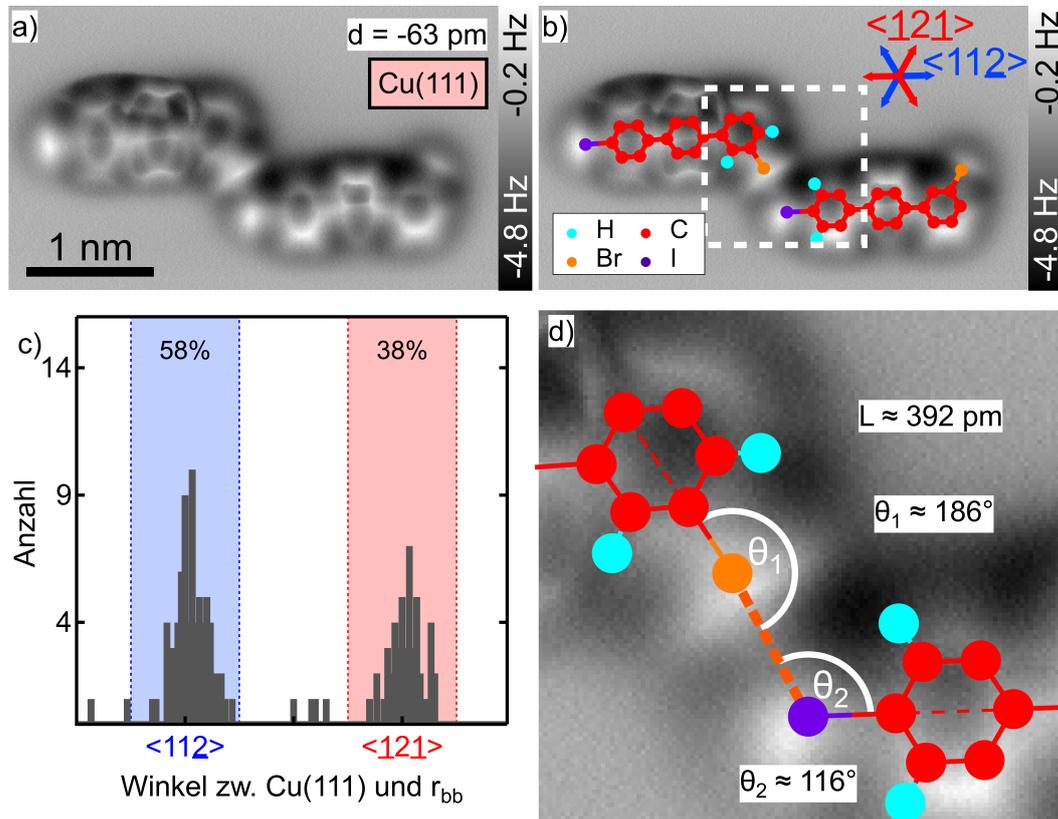
Ähnliche Messungen auf Au(111) zeigen hingegen mehrheitlich eine Typ 2-Bindungsgeometrie mit den nahezu optimalen Winkelverhältnissen. In Abbildung 6.9a) ist exemplarisch die Messung eines IBrTP-Dimers auf Au(111) dargestellt. Die gemessenen Winkel der Halogenbindung entsprechen ungefähr  $96^\circ$  bzw.  $178^\circ$ . Die Bindungslänge beträgt ca.  $358(\pm 30)$  pm. Auch die statistische Verteilung des Adsorptionswinkels in Abbildung 6.9c) zeigt auf Gold eine deutlich stärkere Streuung. Bereits für Monomere konnte dies beobachtet werden. Dies ist logisch, da sich die Moleküle in optimalen Typ 2-Dimeren nicht mehr ausschließlich auf die sechs Adsorptionsrichtungen beschränken können. Die Messungen bestätigen damit, dass das Einrasten der Moleküle auf Au(111) insgesamt eine geringere Rolle spielt als auf Cu(111) und die Ausbildung der optimalen Bindungsgeometrien dadurch nicht verhindert wird.

Im Anhang K sind weitere Messungen von IBrTP-Dimeren auf Au(111) dargestellt. Es wurde dabei auch ein Dimer beobachtet, in welchem die Moleküle weiterhin entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen adsorbieren. Die Halogenbindung entspricht für diesen Dimer folglich auch nicht der idealen Typ 2-Geometrie. Der Dimer wird allerdings durch die auf Gold sehr seltene BrBr-Halogenbindung zusammengehalten. Es handelt sich außerdem um eine Bindung zwischen zwei Halogengruppen an der *meta*-Position. Die Lage der Moleküle zueinander wird in diesem Fall auch durch die Prochiralität<sup>3</sup> von IBrTP beeinflusst. Für die Mehrheit der Dimere ist diese Messung daher nicht repräsentativ.

Aus der Auswertung der präsentierten Messdaten kann geschlussfolgert werden, dass auf den Oberflächen unterschiedliche Geometrien für die Halogenbindung vorherrschend sind. Auf Gold bilden die Moleküle eine ideale Typ 2-ähnliche Bindungsgeo-

---

<sup>3</sup>Ein Molekül ist prochiral, wenn es in der Gasphase keine Chiralität besitzt, auf einer Oberfläche adsorbiert hingegen schon. [Ste+16]



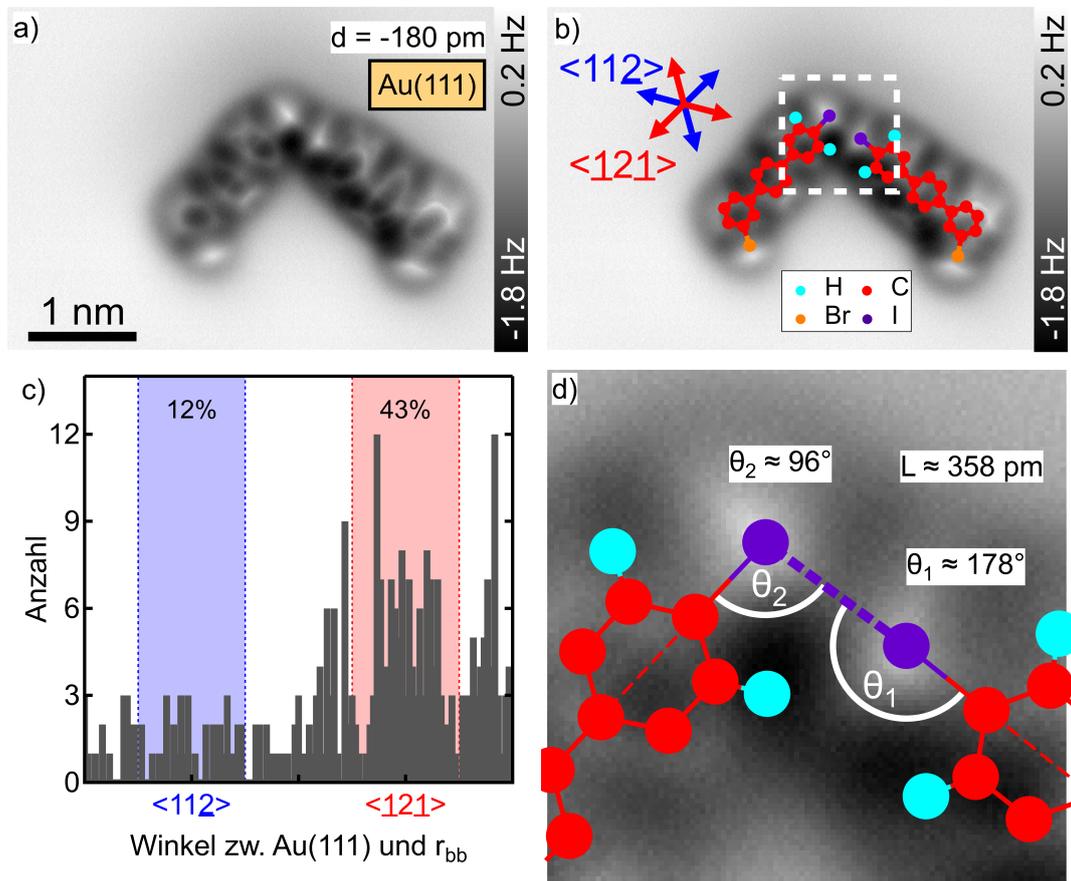
**Abbildung 6.8.:** IBrTP-Dimer auf Cu(111).

- AFM-Messung eines IBrTP-Dimers (II-Dimer) auf Au(111).
- AFM-Messung aus a) und die in Abbildung 6.4c) dargestellte DFT-Struktur von IBrTP. (Es sind nur die Halogene, Kohlenstoffatome und die unmittelbar benachbarten Wasserstoffatome dargestellt.)
- Häufige Adsorptionsrichtungen auf Cu(111) für IBrTP in Dimeren.
- Zoomdarstellung des in b) weiß umrandeten Bereichs.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 63 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26971 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 25870$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen



**Abbildung 6.9.:** IBrTP-Dimer auf Au(111).

- AFM-Messung eines IBrTP-Dimers (II-Dimer) auf Au(111).
- AFM-Messung aus a) und planare DFT-Struktur von IBrTP.
- Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsrichtungen für Moleküle in IBrTP-Dimeren auf Au(111).
- Zoomdarstellung des in b) weiß umrandeten Bereichs.

Parameter:  $A_{\text{vib.}} \approx 170$  pm,  $f_0 \approx 25970$  Hz,  $Q \approx 8722$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

metrie. Auf Cu(111) weichen hingegen die Bindungswinkel signifikant davon ab. Das unterschiedlich starke Einrasten der Moleküle kann als eine Ursache dafür angesehen werden. Die in Kapitel 6.3 beschriebene Bevorzugung einer bestimmten Halogengruppe bei der Bindungsbildung kann jedoch aus den Messungen nicht zweifelsfrei erklärt werden. Es gibt jedoch Anzeichen, dass auf Cu(111) die Iodgruppe möglicherweise durch eine stärkere Substratwechselwirkung daran gehindert wird Halogenbindungen auszubilden.

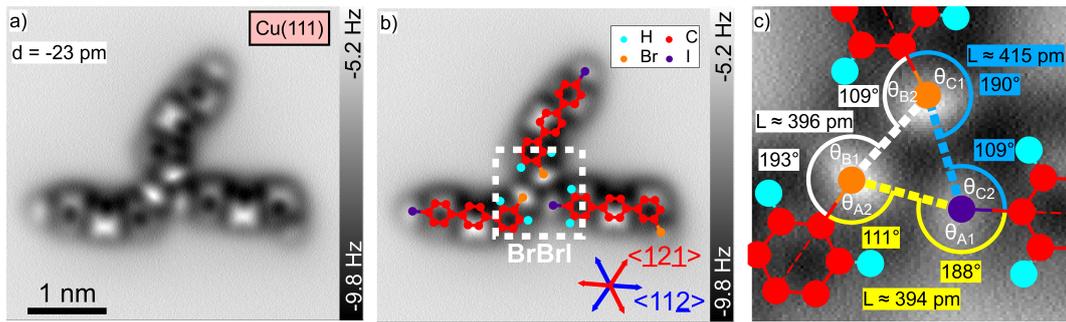
Neben den Bindungswinkeln wurden auch die Bindungslängen der Halogenbindungen ermittelt. Diese variierten zwischen  $340(\pm 30)$  pm und  $392(\pm 30)$  pm. Insgesamt wurden allerdings nur sechs Dimere betrachtet. Für die verschiedenen Bindungsarten kann daraus kein klarer Trend für die Bindungslänge festgestellt werden.

## 6.6. Trimere und größere Cluster

Bisher wurden nur Cluster mit maximal zwei Molekülen betrachtet. Beide Moleküle formen auf Cu(111) jedoch überwiegend Cluster mit mehr als zwei Molekülen. Diese werden dabei häufig durch Synthon-Bindungen zusammengehalten. (Siehe Kapitel 2.3.2). In Abbildung 6.10 ist exemplarisch die AFM-Messung eines auf Kupfer adsorbierten IBrTP-Trimers dargestellt. Dieser besitzt einen BrBrI-Synthon. Die Bindungswinkel der drei Halogenbindungen (zwei BrI- und eine BrBr-Bindung) betragen jeweils ungefähr  $110^\circ$  bzw.  $190^\circ$ . Dies entspricht nicht exakt den erwarteten Werten von  $120^\circ$  bzw.  $180^\circ$ . Messungen von Han et al. zeigen jedoch ähnlich große Abweichungen für die gemessenen Bindungswinkel auf einer Silberoberfläche. (ca.  $127^\circ$  bzw.  $173^\circ$  [Han+17]) Die von uns gemessenen Bindungslängen liegen zwischen  $394(\pm 30)$  pm und  $415(\pm 30)$  pm und damit ungefähr auf dem Niveau der in Kapitel 6.5 beschriebenen Dimerbindungen. Alle drei IBrTP-Moleküle des Clusters adsorbieren jeweils entlang einer  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung. Die Auswertung der STM-basierten Übersichtsbilder zeigt für Trimere und größere Cluster insgesamt einen sehr starken Einrasteffekt. (Siehe Abbildung 6.11b)). Dabei werden die  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen gegenüber den  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Richtungen eindeutig bevorzugt. Dies gilt auch für die BrITP-Molekülsorte. (Siehe Anhang M).

Für größere Cluster kann eine Verschiebung in der Selektivität beobachtet werden. In Abbildung 6.11c) ist die relative Häufigkeit der drei Bindungstypen (BrBr, BrI, II) für unterschiedlich große Cluster dargestellt. Synthonbindungen wurden in dieser Statistik jeweils anteilig berücksichtigt. So entspricht ein BrBrI-Synthon bspw. einer

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen



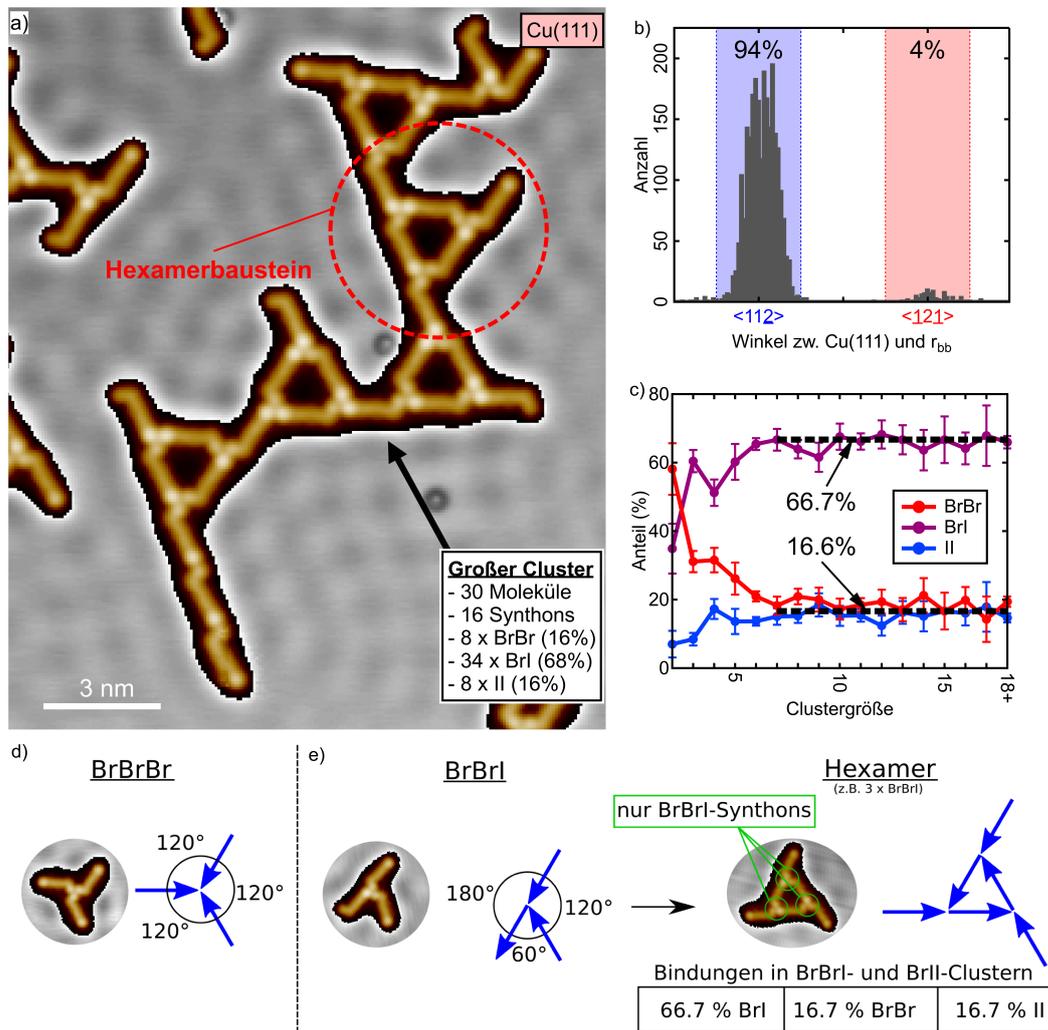
**Abbildung 6.10.:** IBrTP-Trimere auf Cu(111).

- AFM-Messung eines BrBrI-Trimeres.
- Messung aus a) mit überlagerter IBrTP-Struktur. (Die Mehrzahl der H-Atome wurden ausgeblendet)
- Zoomdarstellung der BrBrI-Synthonbindung.

Parameter:  $A_{\text{vib.}} \approx 40 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26971 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 10833$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 100 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

BrBr- und zwei BrI-Bindungen. Es fällt auf, dass sich in großen Clustern die Häufigkeit der BrBr- und II-Bindungen aneinander angleicht und jeweils ca. 16,6 % beträgt. Auf die BrI-Bindung entfällt der übrige Anteil von ungefähr 66,7 %. Dies kann durch die Struktur der Cluster nachvollzogen werden.

Wie in Abbildung 6.11a) verdeutlicht, bestehen große Cluster überwiegend aus charakteristischen Hexamerbausteinen. In diesem Baustein sind die Moleküle angeordnet wie in einem sogenannten Sierpinski-Dreieck. [Sha+15] Im Anhang N werden Beispiele von Sierpinski-Dreiecken mit unterschiedlichen Rekursionstiefen ( $n$ ) präsentiert. Der in Abbildung 6.11e) gezeigte Hexamer-Cluster besteht aus dem kleinsten Sierpinski-Dreieck mit  $n = 0$ . Da die IBrTP-Moleküle auf Cu(111) sehr stark entlang der blauen  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen einrasten, können sie in den Sierpinski-Strukturen ausschließlich BrBrI- oder BrII-Synthonbindungen ausbilden. Dies wird in den Abbildungen 6.11d) und e) deutlich. Die BrBrBr-Synthons der eingerasteten Moleküle besitzen die in Abbildungen 6.11d) dargestellte  $120^\circ$ -Struktur und können nicht in die Sierpinski-Dreiecke eingebaut werden. Gleiches gilt für die III-Synthons. (nicht gezeigt) In einem BrBrI- oder einem BrII-Synthon können sich die Moleküle hingegen wie in Abbildung 6.11e) gezeigt anordnen und zueinander einen Winkel von  $60^\circ$ ,  $120^\circ$  bzw.  $180^\circ$  einnehmen. Dies ist Voraussetzung zur Bildung von molekularen Sierpinski-Dreiecken. [NS14] Ob eine Sierpinski-Struktur oder ein anderes regelmäßiges 2D-Netzwerk (z.B. eine Bienenwabenstruktur) auftritt hängt vom Molekültyp, der Oberfläche und den



**Abbildung 6.11.:** Großer IBrTP-Cluster auf Cu(111).

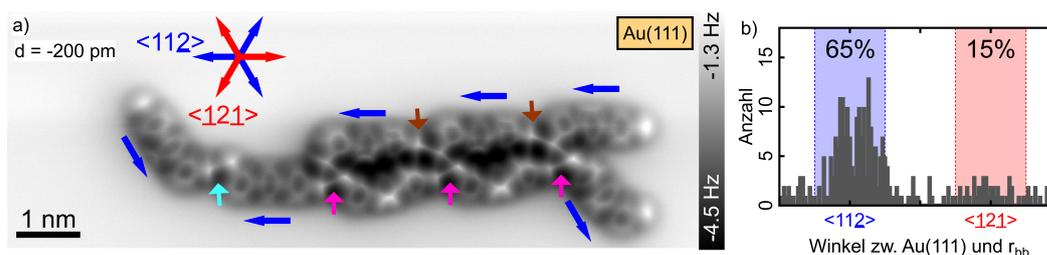
- STM-Messung eines großen IBrTP-Clusters. ( $I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )
- Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsrichtungen für Moleküle in Clustern mit mehr als zwei Molekülen.
- Relative Häufigkeiten der Halogen-Bindungstypen abhängig von der Clustergröße.
- Anordnung der Moleküle in einem BrBrBr-Trimer.
- Anordnung der Moleküle in einem BrBrI-Trimer und innerhalb von Hexamer-Cluster mit Sierpinski-Struktur. Die Tabelle zeigt die Bindungshäufigkeit dieser Cluster die nur aus BrBrI- oder BrII-Synthons gebildet werden.

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen

Präparationsbedingungen ab. [Sha+15; Wan+11; BCK05]. Vor allem bei Molekülen mit einer gewinkelten Struktur können Sierpinski-Strukturen auftreten. [NS14; NS13]

Die größeren IBrTP-Cluster auf Cu(111) bestehen überwiegend aus Sierpinski-Dreiecken. Die beobachtete Häufigkeitsverteilung mit jeweils 16,6% BrBr- und II-Bindungen und 66,7% BrI-Bindungen resultiert aus der damit einhergehenden Fokussierung auf BrBrI- und BrII-Synthons. Die großen Cluster können daher nicht verwendet werden, um die Selektivität der Halogenbindung zu untersuchen, da die Häufigkeitsverteilung bereits durch die Form der Cluster vorgegeben wird. Für die im Anhang M dargestellte Auswertung der BrITP/Cu(111)-Probe kann ein ähnlicher Trend beobachtet werden. Für große Cluster dominieren erneut die BrI-Halogenbindungen und es bilden sich ebenfalls Sierpinski-Strukturen. Im BrITP/Cu(111)-Datensatz sind jedoch große Cluster deutlich seltener, sodass bspw. die relative Häufigkeitsverteilung der Halogenbindungen einen vergleichsweise hohen Fehler aufweist. Für kleine Cluster werden BrBr-Bindungen außerdem sehr stark bevorzugt, was möglicherweise durch die geringere sterische Hinderung an der *para*-Position erklärt werden kann.

Auch auf Au(111) müssen die größeren Cluster für die Betrachtung der Selektivität ignoriert werden. Die Herringbone-Rekonstruktion verhindert die Ausprägung von großen zweidimensionalen Clustern, zumindest für die untersuchte molekulare Bedeckung. Nur in Ausnahmefällen adsorbieren die Moleküle über den Ridges der Rekonstruktion, sodass die Cluster jeweils auf den fcc- bzw. hcp-Bereich beschränkt werden. Dort bilden die Moleküle kettenförmige Cluster, wie exemplarisch in Abbildung 6.12a) dargestellt. Neben Typ-2-Bindungen können auch Synthonbindungen beobachtet werden, allerdings gibt es zusätzliche Bindungsstrukturen mit mehr als drei Halogengruppen (Siehe braun markierte Halogengruppen). Die Einschränkung der Cluster auf die fcc- und hcp-Bereiche hat entscheidenden Einfluss auf die Form der selbstassemblierten Cluster und führt in diesem Zusammenhang auch zu einer starken Bevorzugung der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ - bzw.  $\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$ -Adsorptionsrichtung.



**Abbildung 6.12.:** Größerer IBrTP-Cluster auf Au(111).

- a) Großer IBrTP-Cluster auf Au(111) mit Synthonbindungen (rosa Pfeil), Typ-2-Halogenbindung (türkieser Pfeil) und Bindungsmuster aus vier Halogensgruppen (zusätzlicher brauner Pfeil)
- b) Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsrichtungen für größere IBrTP-Cluster.

Parameter:

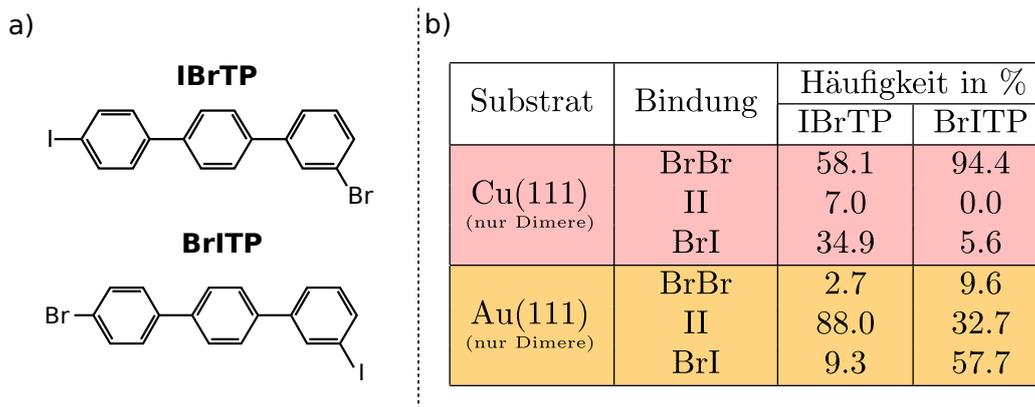
$A_{\text{vib.}} \approx 170 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 25870 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 9449$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

## 6.7. Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Oberfläche einen sehr starken Einfluss auf die Halogenbindung zwischen adsorbierten Molekülen besitzt. Die Dimere der beiden Strukturisomere IBrTP und BrITP beinhalten auf Cu(111) deutlich häufiger eine Halogenbindung zwischen den Bromgruppen als zwischen den Iodgruppen. Die Dimere auf Au(111) werden hingegen deutlich häufiger durch die Iod-Iod-Halogenbindungen gebildet. Der Vergleich zwischen den beiden Isomeren zeigt auf beiden Oberflächen außerdem eine Bevorzugung für Bindungen an der *para*-Position. Der Einfluss des Substitutionsmusters ist jedoch insgesamt geringer als die von der jeweiligen Oberfläche hervorgerufene Bindungsaffinität zwischen den Halogensorten. Die Kombination dieser beiden Einflüsse führt jedoch z.B. dazu, dass BrITP-Dimere auf Kupfer zu 94% durch Brom-Brom-Halogenbindungen gebunden sind und IBrTP-Dimere auf Gold hingegen zu 88% auf Iod-Iod-Halogenbindungen basieren. (Siehe Abbildung 6.13)

Mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Methode konnte darüber hinaus eine unterschiedliche Bindungsgeometrie festgestellt werden. Auf Cu(111) besitzt die Halogenbindung nicht die optimale Typ-2-Bindungsstruktur sondern besitzt Bindungswinkel von  $\Theta_1 \approx 190^\circ$  bzw.  $\Theta_2 \approx 110^\circ$ . Die Ursache dafür liegt im starken Einrasten der Moleküle entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen des Cu(111)-Gitters. Die Strukturen der Dimere besitzen

## 6. Halogenbindungen auf Metalloberflächen



**Abbildung 6.13.:** Oberflächenselektivität der Halogenbindung.

a) Strukturformeln von IBrTP und BrITP.

b) Experimentell ermittelte Bindungsaffinität der Brom- bzw. Iodgruppe auf Cu(111) und Au(111) im Vergleich.

auf Gold hingegen nahezu die optimale Typ-2-Bindungsgeometrie mit  $\Theta_1 \approx 180^\circ$  bzw.  $\Theta_2 \approx 90^\circ$  und das Einrasten der Moleküle ist auf der Au(111)-Oberfläche etwas schwächer ausgeprägt als auf Cu(111). Die AFM-Messungen liefern zusammen mit DFT-Berechnungen darüber hinaus einen Hinweis, dass der Abstand zwischen Iodgruppe und Kupferoberfläche etwa 40 pm geringer ist als für die Bromgruppe. [Zho+18] Durch die starke Interaktion des Iodatoms mit der Cu(111)-Oberfläche ist die Iodgruppe möglicherweise nur noch eingeschränkt in der Lage eine Halogenbindung auszubilden. Dies erklärt warum auf Kupfer mehrheitlich die eigentlich schwächere Brom-Brom-Halogenbindung gebildet wird.

Ab einer Clustergröße von ca. sechs Molekülen wird die statistische Häufigkeit der Halogenbindungen auf Kupfer durch Sierpinski-Strukturen bestimmt und liegt jeweils bei ca. 17% für BrBr- und II-Bindungen, sowie ca. 66% für BrI-Bindungen. Auf Gold konnten hingegen keine Sierpinski-Strukturen beobachtet werden. Die Form der Cluster wird hier maßgeblich durch die Herringbone-Rekonstruktion von Au(111) beeinflusst.

Die vorgelegte Studie zeigt, dass die molekulare Selbstassemblierung sehr deutlich durch die Oberfläche beeinflusst werden kann. Die Halogenbindungen zwischen Ullmann-Präkusoren können sowohl durch die Halogensorte, als auch durch die Wahl der Oberfläche gesteuert werden. Die detaillierte Erforschung der unterschiedlichen Bin-

## 6.7. Zusammenfassung

dungsgeometrien und des molekularen Adsorptionsverhaltens liefern einen wichtigen Beitrag zum Verständnis dieser intermolekularen Bindungsform. Für die oberflächenkatalysierte Synthese von Kohlenstoffstrukturen sind dies wichtige Erkenntnisse auf dem Weg zu einem möglichst selektiven Fertigungsprozess.



## 7. Fazit

In dieser Doktorarbeit wurde der Einfluss von Halogenbindungen auf die Assemblierung von adsorbierten organischen Präkursoren der Ullmann-Reaktion experimentell untersucht. Im Detail wurden molekulare Cluster aus 3-Bromo-4''-iodo-*p*-terphenyl und 4-Bromo-3''-iodo-*p*-terphenyl auf Cu(111)- und Au(111)-Oberflächen, mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Methode untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Wahl der Oberfläche die Struktur und Selektivität der Halogenbindung beeinflusst. Auf Cu(111) weichen die Strukturen der Cluster von einer idealen Typ-2-Bindungsgeometrie ab und besitzen stattdessen Bindungswinkel von ca. 190° bzw. ca. 110°. Hervorgerufen wird dies durch einen starken Einrasteffekt entlang der  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtungen.

Außerdem wird auf Cu(111) für beide Isomere eine Halogenbindung zwischen den Bromgruppen gegenüber einer Halogenbindung zwischen den Iodgruppen bevorzugt, obwohl dies dem allgemeinen Trend für Halogenbindungen aus der Gasphase widerspricht. Als Ursache konnte eine starke Wechselwirkung zwischen der Iodgruppe und der Kupferoberfläche ausgemacht werden, die einen Einfluss auf das  $\sigma$ -Loch hat. Auf Au(111) treten die Halogenbindungen stattdessen überwiegend zwischen den Iodgruppen auf und besitzen nahezu die idealen Bindungswinkel von 180° bzw. 90°. Das Bindungsverhalten der Moleküle entspricht daher auf Gold eher dem für die Gasphase erwarteten Verhalten und lässt auf eine geringere Substratwechselwirkung schließen. Der systematische Vergleich zwischen den beiden Oberflächen macht eindrucksvoll deutlich, dass sich die Halogenbindung signifikant durch die Wahl der Oberfläche steuern lässt. Für die gezielte Synthese zweidimensionaler Kohlenstoffstrukturen spielt die Wahl der Oberfläche somit bereits für die Assemblierung der Eduktmoleküle eine entscheidende Rolle. Die Ergebnisse aus dieser Arbeit legen den Grundstein für die Erforschung eines zielgerichteten Syntheseverfahrens von maßgeschneiderten Kohlenstoffstrukturen.

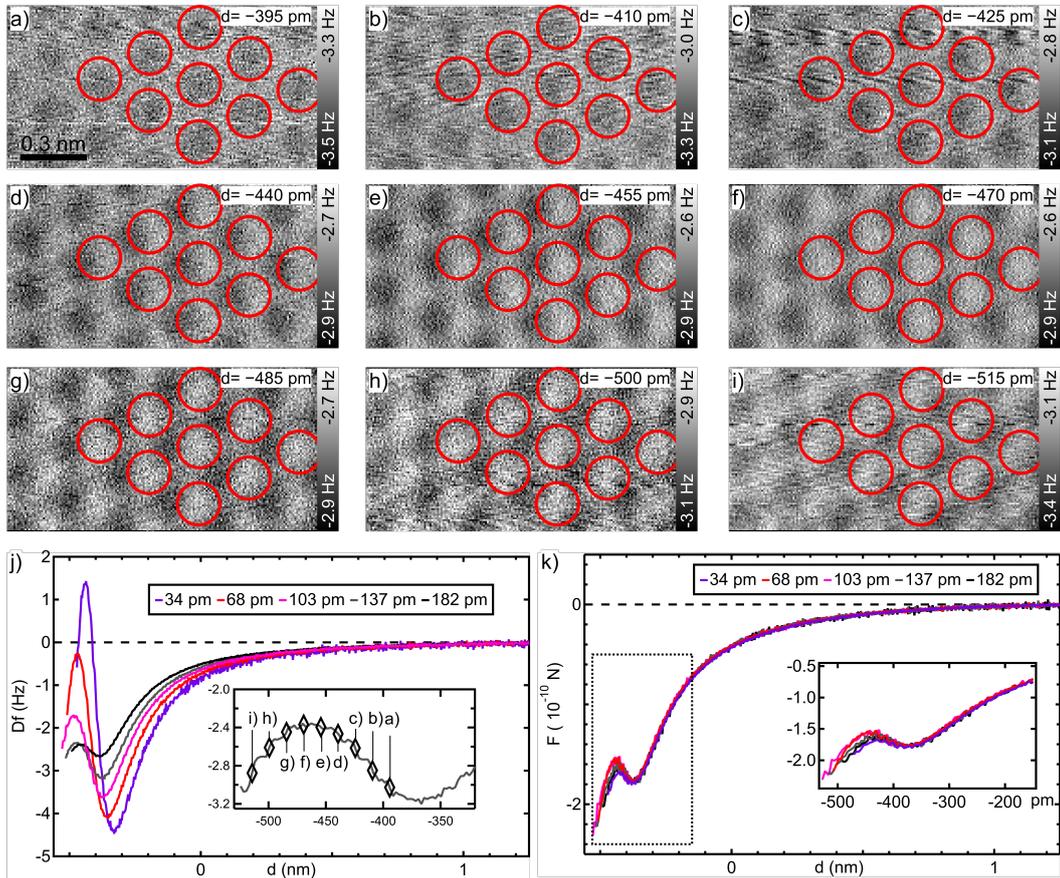
Darüber hinaus konnte in einer weiteren Studie nachgewiesen werden, dass die exakte Bestimmung von Adsorptionspositionen mit Hilfe der *chemical bond imaging*-Technik durch die Flexibilität der CO-funktionalisierten Spitze limitiert wird. Der

## 7. Fazit

atomare Kontrast auf der Substratoberfläche ist für Cu(111), Ag(111) und Au(111) verschieden und das Kontrastmuster wird stark vom Spitze-Probe-Abstand beeinflusst. Die Wahl eines ungeeigneten Spitze-Probe-Abstandes führt schnell zu einem signifikanten lateralen Abbildungsfehler. Eine positionsgetreue Bestimmung der Gitterpositionen wird dadurch erschwert. Der Effekt konnte mit verschiedenen Messspitzen und auf mehreren Oberflächen nachgewiesen werden und ist daher grundsätzlich auch auf anderen Oberflächen zu erwarten. Er ist nicht zu verwechseln mit den bereits ausführlich erforschten Abbildungsfehlern auf adsorbierten Molekülstrukturen, die als *bond sharpening* bekannt sind. Diese Doktorarbeit liefert einen Lösungsansatz für die Vermeidung des daraus entstehenden systematischen Fehlers und trägt daher dazu bei, die Adsorptionspositionen von Molekülen in Zukunft präziser bestimmen zu können.

# Anhang

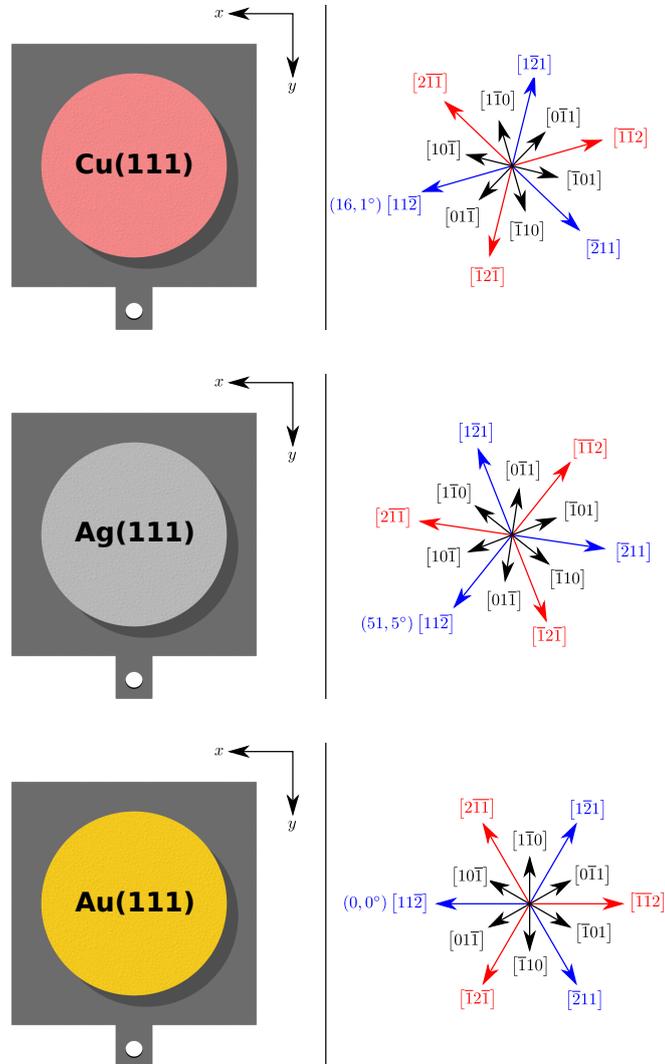
# A. Kontrast auf Cu(111) - Verschiedene Amplituden



**Abbildung A.1.:** a)-i): CH-Modus-Messungen für verschiedenen Bildhöhen. Die roten Kreise zeigen ein hexagonales Gitter, welches auf die dunklen  $\Delta f$ -Minima in a) angepasst wurde.  
 j)  $\Delta f(d)$ -Kurvenverlauf für verschiedene Schwingungsamplituden.  
 k) Durch Sader-Jarvis-Methode rekonstruierte Kraft-Abstandskurven für die in j) gezeigten  $\Delta f(d)$ -Kurven.)

Parameter:  $A_{\text{vib.}} \approx 137$  pm,  $f_0 \approx 26960$  Hz,  $Q \approx 15791$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

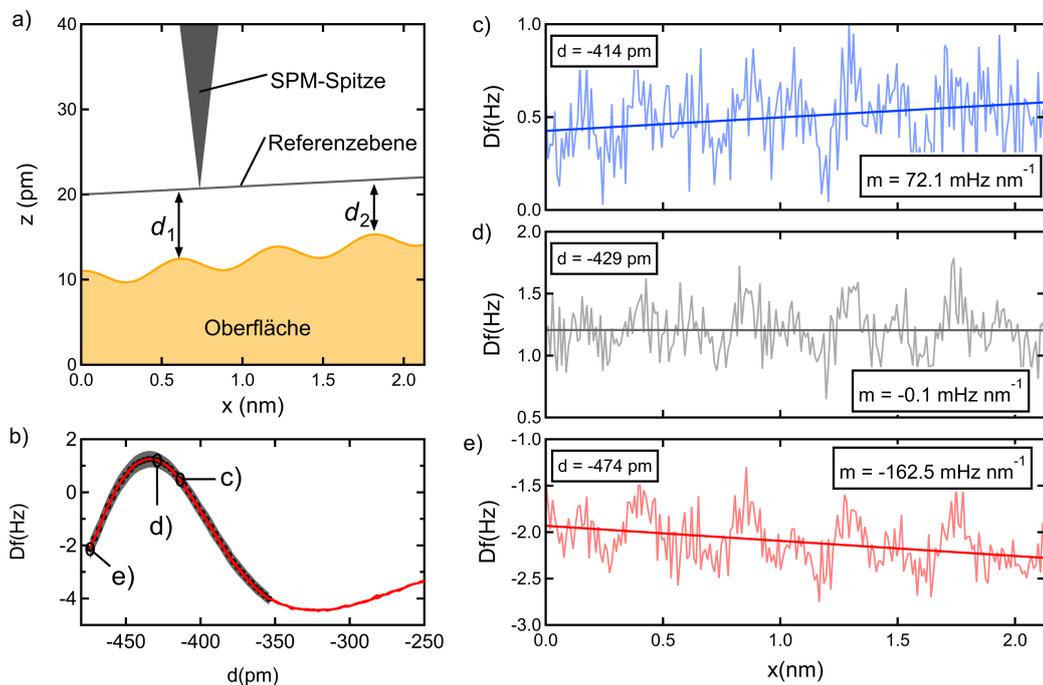
## B. Absolute Kristallorientierungen



**Abbildung B.1.:** Kristallorientierungen der verwendeten Probensysteme. Die in runden Klammern dargestellten absoluten Winkelangaben identifizieren den Scanwinkel einer willkürlich ausgewählte  $\langle 11\bar{2} \rangle$ -Richtung. Die Stapelfolge der Metallkristalle wurde auf Kupfer und Silber anhand einer Stufenkante und für Gold durch die Richtung des charakteristischen *Herringbone*-Linienmusters ermittelt.

## C. Kontrastauswirkung von nicht planaren Oberflächen

In Abbildung C.1a) sind die Eigenschaften einer CH-Modus-Messung mit einer nicht exakt detektierten Referenzebene dargestellt. Die Referenzebene ist gegenüber der Oberfläche weiterhin leicht geneigt. ( $d_1 > d_2$ ) Die Scanlinien in den Abbildungen C.1c-e) besitzen abhängig von ihrem Spitze-Probe-Abstand eine unterschiedliche Steigung. Dies kann durch den Vorzeichenwechsel in der Steigung der  $\Delta f$ -vs.- $d$ -Kurve (Abbildung C.1b)) erklärt werden.



**Abbildung C.1.:** Scanlinien aus Abbildung 5.2 für verschiedenen Scanhöhen.

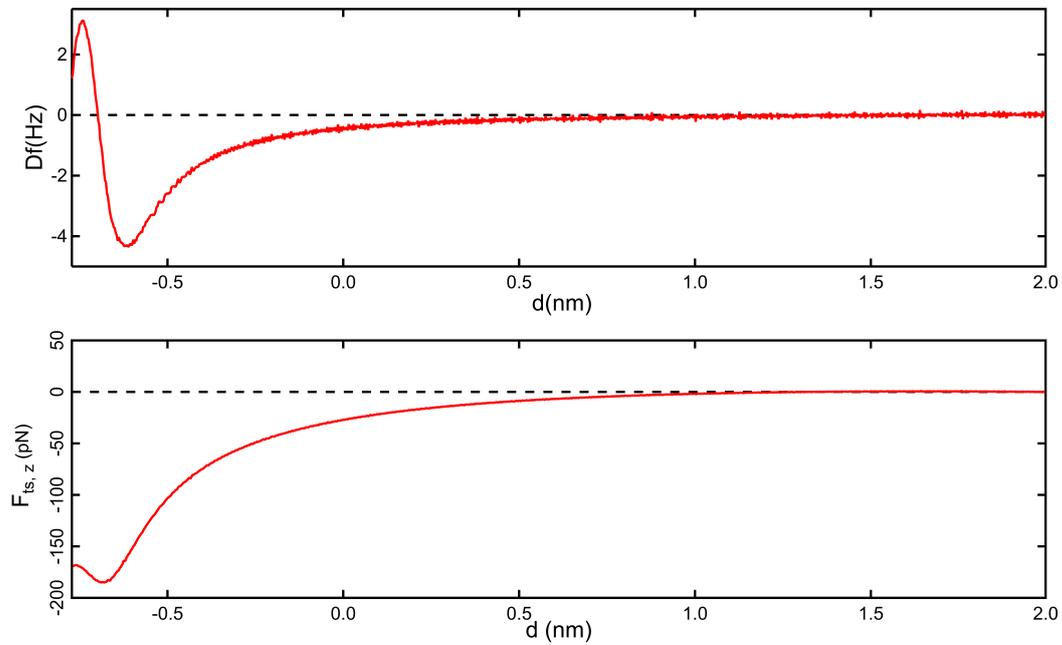
a) Schematische Darstellung einer Verkippung zwischen Referenz- und Oberflächenebene.

b) Abstandshängige  $\Delta f(d)$ -Kurve.

c-e) Scanlinien im CH-Modus bei verschiedenen Abstandswerten entlang der  $[11\bar{2}]$ -Richtung. Der  $\Delta f$ -Untergrund steigt bzw. fällt abhängig von der verwendeten Bildhöhe. ( $m$  entspricht der Steigung eines linearen Fits)

Parameter:  
 $A_{\text{vib.}} \approx 34$  pm,  $f_0 \approx 26960$  Hz,  $Q \approx 15791$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

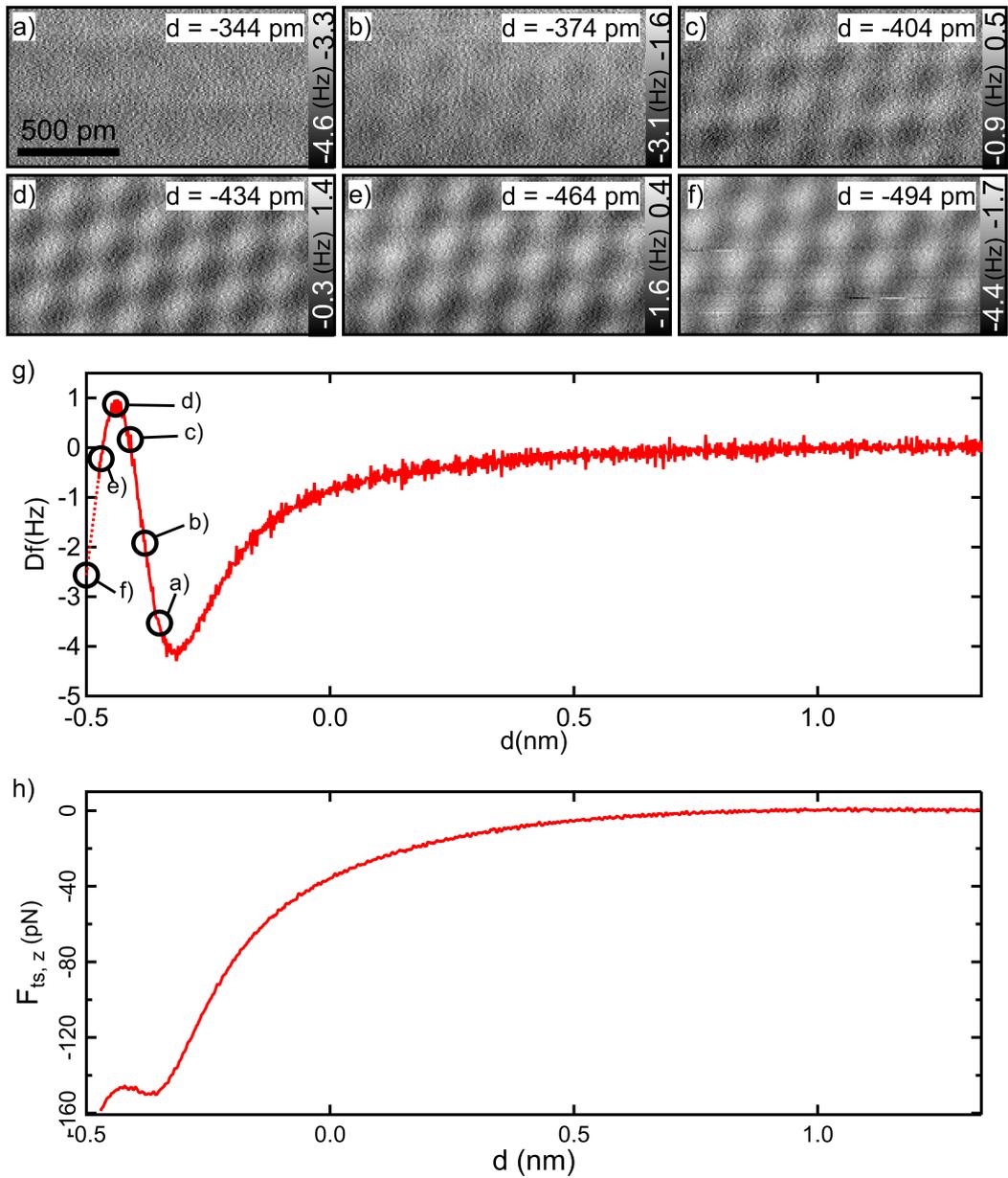
## D. Kontrast auf Cu(111) - Andere Spitzen



**Abbildung D.1.:**  $\Delta f(d)$ - und  $F_{t,z}(d)$ -Kurve einer CO-terminierten Spitze auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Daniel Ebeling)

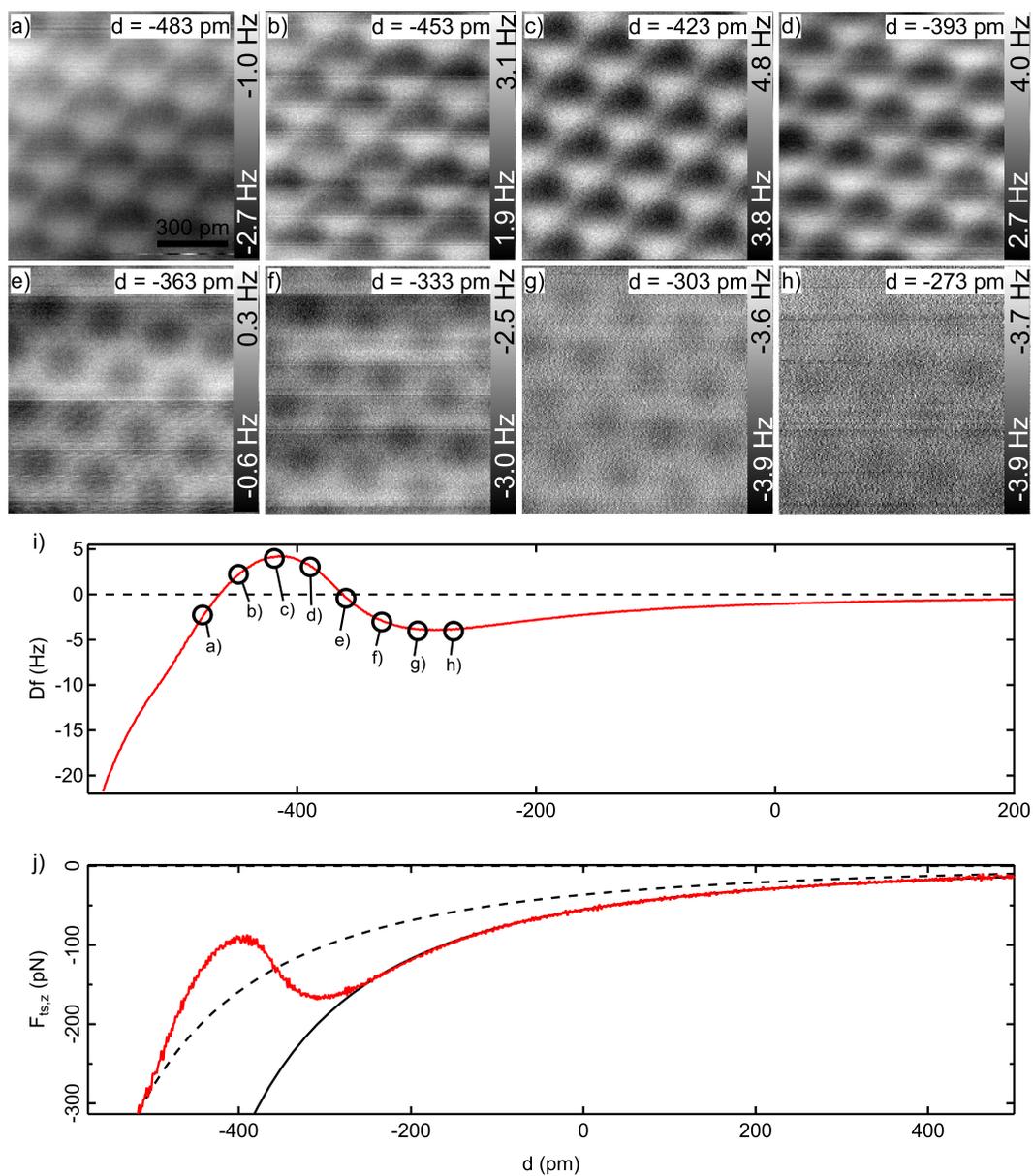
Parameter:  $A_{\text{vib.}} \approx 171$  pm,  $f_0 \approx 26966$  Hz,  $Q \approx 35637$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

D. Kontrast auf Cu(111) - Andere Spitzen



**Abbildung D.2.:** a)-f) CH-Modus-Messbilder mit CO-terminierter Spitze auf Cu(111) bei verschiedenen Höhen. (Messung durchgeführt von Daniel Ebeling, Datenauswertung von Jalmar Tschakert)  
g), f) Zugehörige  $\Delta f(d)$ - und  $F_{t,z}(d)$ -Kurven.

Parameter:  $A_{vib} \approx 34$  pm,  $f_0 \approx 26958$  Hz,  $Q \approx 19256$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)



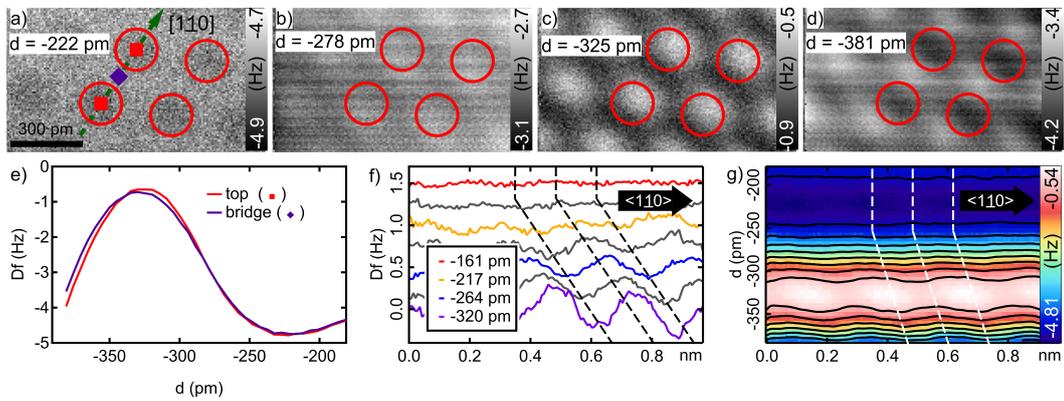
**Abbildung D.3.:** a)-h) CH-Modus-Messbilder mit CO-terminierter Spitze auf Cu(111) bei verschiedenen Höhen.

i), j) Zugehörige  $\Delta f(d)$ - und  $F_{t,z}(d)$ -Kurven.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 63 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26968 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 27629$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

## E. Kontrast auf Ag(111) - Ungefilterte Version

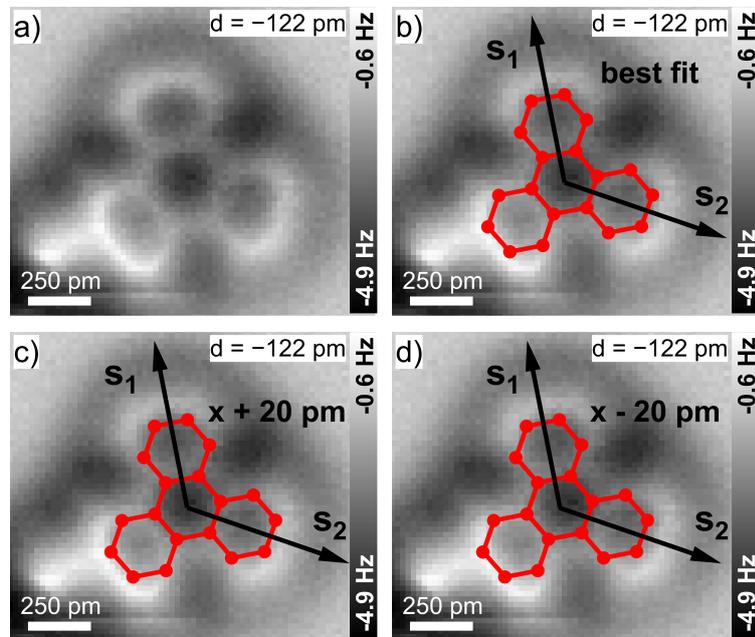


**Abbildung E.1.:** Ungefilterte Version der Messdaten aus Abbildung 5.9. (Messung durchgeführt von Daniel Ebeling, Datenauswertung von Jalmar Tschakert)  
a-d)  $\Delta f$ -Kanal bei verschiedenen Bildhöhen.  
e) Abstandsabhängige Frequenzverschiebung für die in a) dargestellten Positionen.  
f,g) Abstandsabhängige Frequenzverschiebung entlang der in a) grüne gestrichelten Linie. Die Kurven sind in f) zur besseren Visualisierung auf der  $\Delta f$ -Achse gegeneinander verschoben dargestellt.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 55$  pm,  $f_0 \approx 26968$  Hz,  $Q \approx 37643$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 18$  pA,  $U_g = 7$  mV)

## F. Freiäugiger Abgleich zwischen Molekülstruktur und AFM-Messung



**Abbildung F.1.:** Positionsgenauigkeit von adsorbierten Molekülen. (Messung durchgeführt von Qigang Zhong, Datenauswertung von Jalmal Tschakert)

a) AFM-Messung von 2-Triphenylcarbaldehyd.

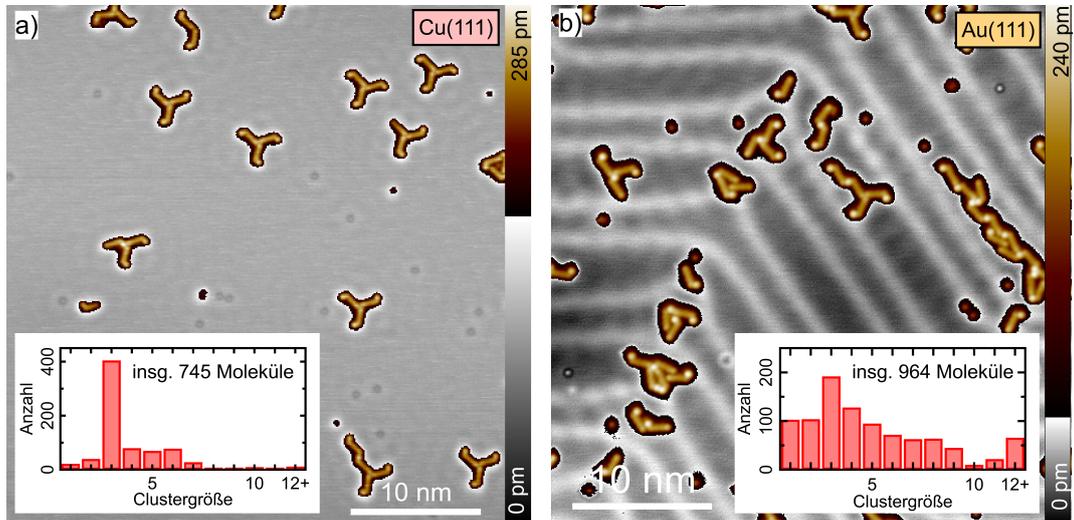
b) Bestmöglicher freiäugiger Abgleich zwischen AFM-Messung aus a) und der Triphenylstruktur.

c, d) Die Triphenylstruktur wurde in x-Richtung um  $\pm 20$  pm gegenüber der Position aus b) verschoben. Der innere aromatische Ring liegt nicht mehr im Zentrum der im  $\Delta f$ -Kanal sichtbaren Molekülstruktur.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 51$  pm,  $f_0 \approx 26963$  Hz,  $Q \approx 22701$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10$  pA,  $U_g = 100$  mV)

## G. BrITP STM-Übersicht

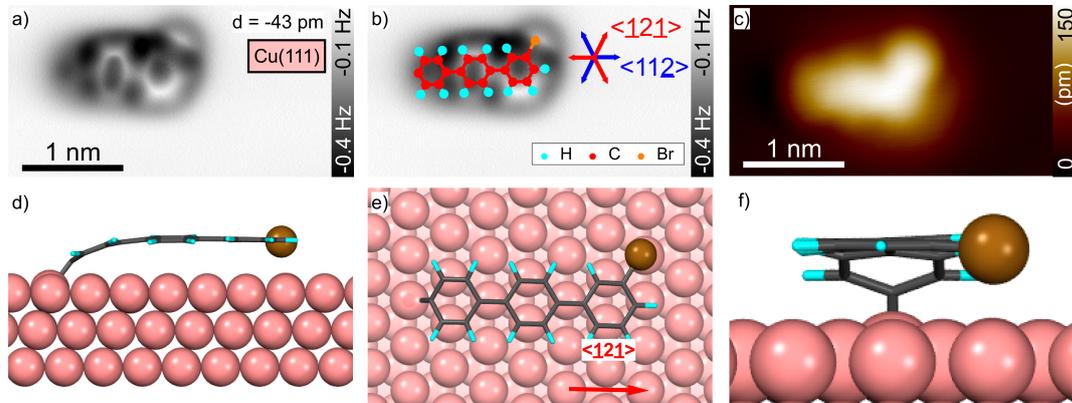


**Abbildung G.1.:** STM-Übersichtsmessung adsorbierter BrITP-Moleküle und statistische Häufigkeitsverteilung der Clustergrößen. Die Iodgruppe an der *meta*-Position erscheint im STM als heller Fleck.

a) BrITP auf Cu(111). ( $U_g = 100$  mV,  $I_t = 10$  pA) (Messung durchgeführt von Qigang Zhong, Datenauswertung von Jalmar Tschakert)

b) BrITP auf Au(111). ( $U_g = 100$  mV,  $I_t = 10$  pA) (Messung durchgeführt von Daniel Jimenez, Datenauswertung von Jalmar Tschakert)

## H. IBrTP-Radikal auf Cu(111)



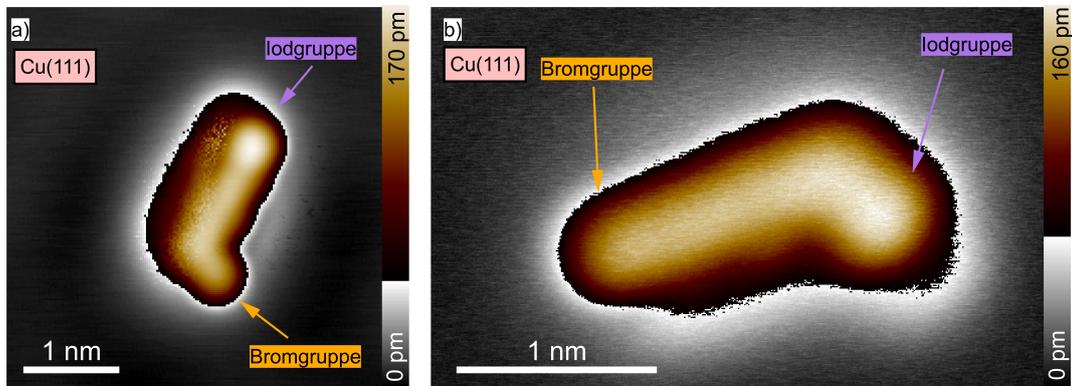
**Abbildung H.1.:** Deiodiertes IBrTP-Molekül auf Cu(111).

- AFM-Messung eines IBrTP-Radikals.
- Messung aus a) mit überlagerter DFT-Struktur aus d-f).
- STM-Messung eines IBrTP-Radikals.
- d-f) DFT-basierte Struktur eines an der *para*-Position radikalisierten IBrTP-Moleküls auf Cu(111). [HSM18]

Parameter: \_\_\_\_\_

$A_{\text{vib.}} \approx 63$  pm,  $f_0 \approx 26967$  Hz,  $Q \approx 17767$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 50$  pA,  $U_g = 100$  mV)

# I. IBrTP/BrITP STM-Messungen



**Abbildung I.1.:** STM-Messungen von IBrTP und BrITP auf Cu(111). Die Iodgruppe erscheint etwas heller als die Bromgruppe.

a) IBrTP auf Cu(111).

b) BrITP auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Qigang Zhong)

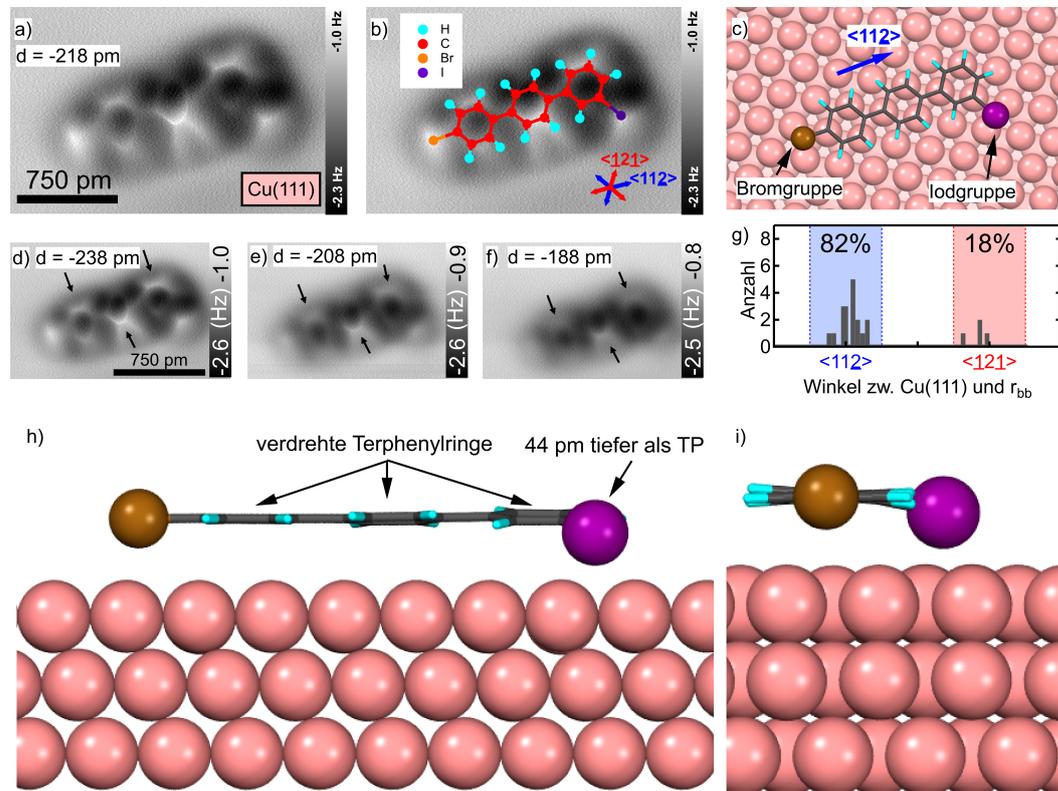
Parameter(a): \_\_\_\_\_

$I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$

Parameter(b): \_\_\_\_\_

$I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 200 \text{ mV}$

## J. BrITP-Monomer auf Cu(111)



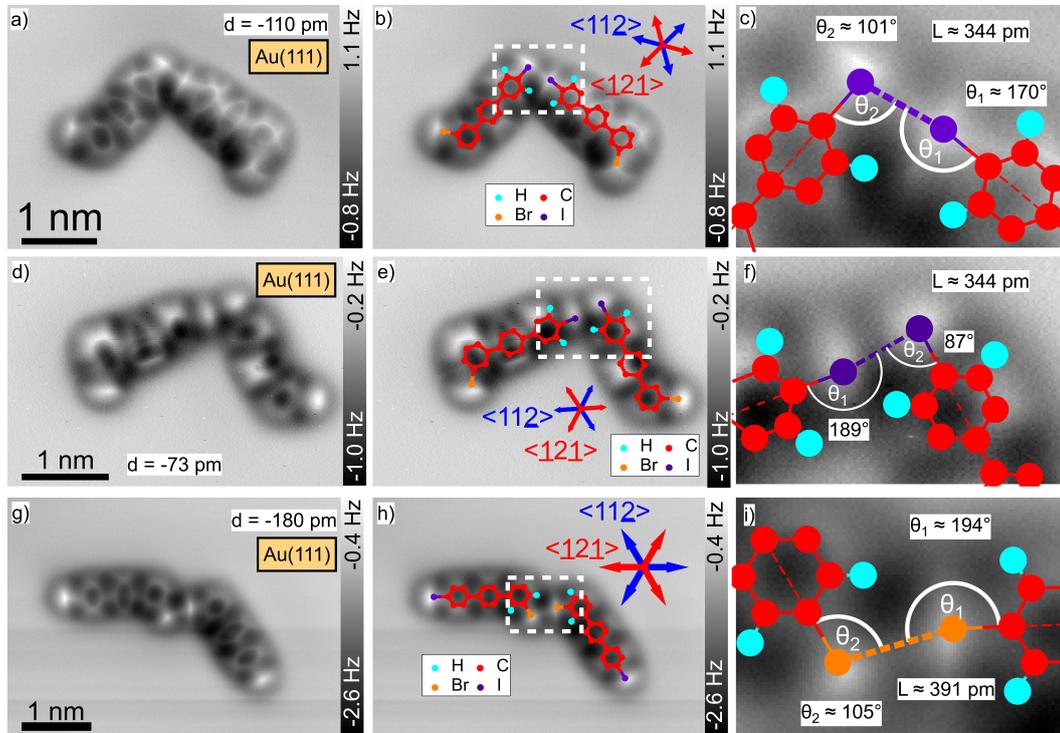
**Abbildung J.1.:** Adsorptionseigenschaften von BrITP auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Qigang Zhong) [Zho18]

- a) CH-Modus AFM-Messung über BrITP-Monomer auf Cu(111).
- b) Vergleich zwischen AFM-Messbild und DFT-Struktur aus c)
- c) DFT-basierte Adsorptionsstruktur für BrITP auf Cu(111) [HSM18].
- d-f)  $\Delta f$ -Kontrast bei verschiedenen Spitze-Probe-Abständen für das in a) gezeigte Molekül.
- g) Häufigkeitsverteilung des Adsorptionswinkels für BrITP auf Cu(111). Ermittelt aus STM-Übersichtsbildern.
- h, i) Seitenansicht der DFT-basierten Adsorptionsstruktur. Das "Verdrehen" der Phenylringe und das Absenken der Iodgruppe ist deutlich zu erkennen. [HSM18]

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 158 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 19313 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 20133$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 200 \text{ mV}$ )

## K. IBrTP-Dimere auf Au(111)



**Abbildung K.1.:** Weitere NC-AFM Messungen von IBrTP-Dimeren auf Au(111)  
a-f) IBrTP-Dimere mit II-Bindung und Typ 2 ähnlicher Bindungsgeometrie.  
g-i) IBrTP-Dimer mit BrBr-Bindung und sichtbarer Abweichung von Typ 2-Bindungsgeometrie.

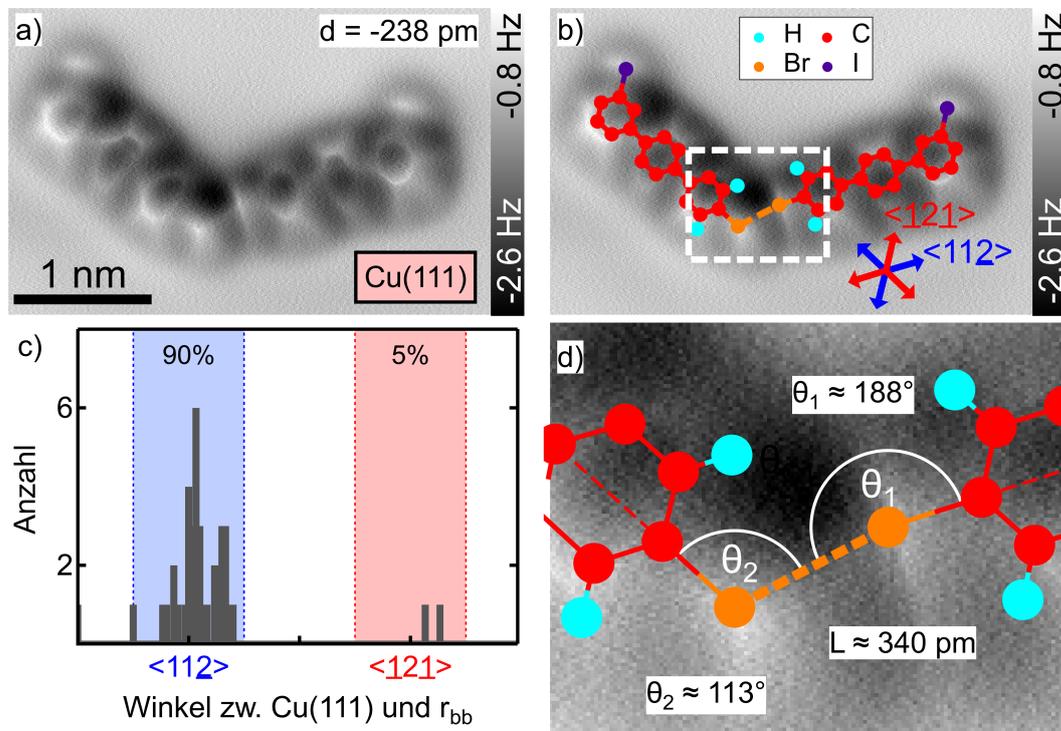
Parameter(a-c, g-i):

$A_{\text{vib.}} \approx 170 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 25870 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 9449$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

Parameter(d-f):

$A_{\text{vib.}} \approx 63 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 26971 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 25678$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$ )

## L. BrITP-Dimer auf Cu(111)

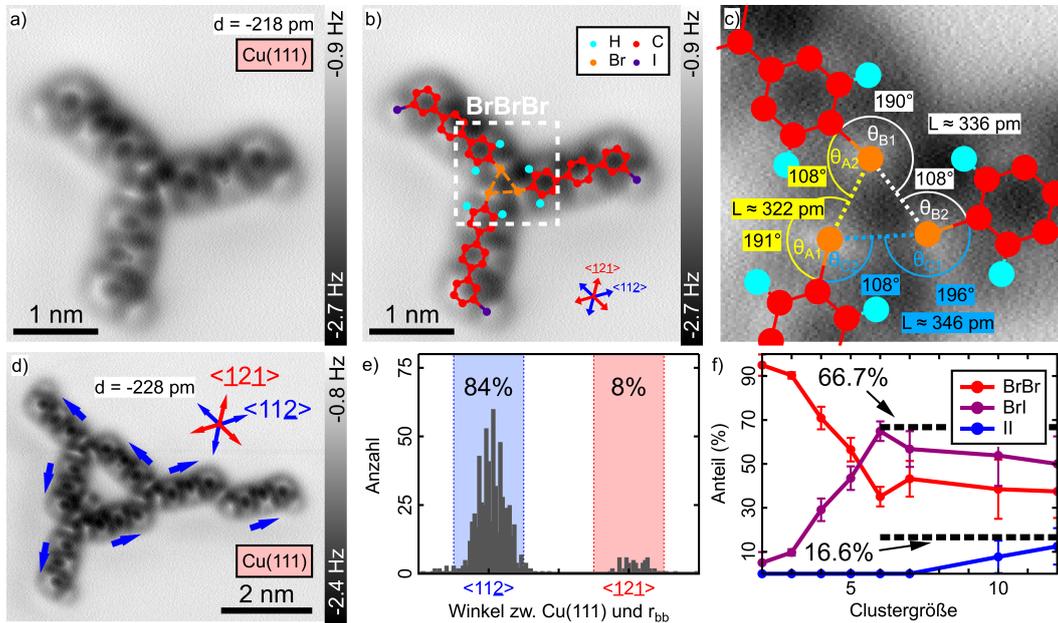


**Abbildung L.1.:** Struktur von BrITP-Dimeren auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Qigang Zhong, , Datenauswertung von Jalmar Tschakert)  
a) AFM-Messung eines BrITP-Dimers mit BrBr-Halogenbindung. [Zho18]  
b) Messung aus a) mit überlagerten DFT-Strukturen für BrITP-Monomere. [HSM18]  
c) Häufigkeit der Adsorptionswinkel für BrITP-Moleküle in Dimerstrukturen auf Cu(111).  
d) Zoom zur Bestimmung der Bindungsgeometrie.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 158 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 19313 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 20133$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 200 \text{ mV}$ )

# M. Große BrITP-Cluster auf Cu(111)



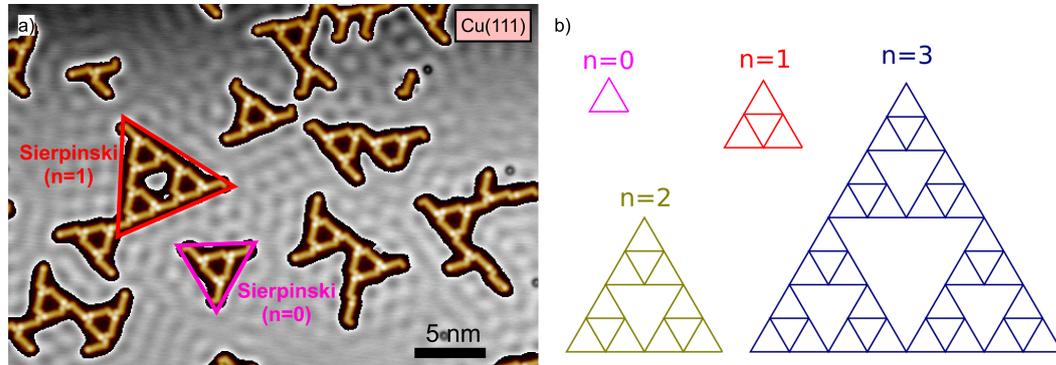
**Abbildung M.1.:** Strukturen von größeren BrITP-Clustern auf Cu(111). (Messung durchgeführt von Qigang Zhong, Datenauswertung von Jalmar Tschakert) [Zho18]

- a) AFM-Messung eines BrBrBr-Trimers.
- a) Messung aus a) mit überlagerten DFT-Strukturen von BrITP-Molekülen auf Cu(111).
- c) Zoomdarstellung der Bindungsgeometrie.
- d) AFM-Messung eines größeren BrITP-Clusters mit einem Sierpinski-Dreieck ( $n = 0$ ).
- e) Häufigkeitsverteilung der Adsorptionsrichtung von BrITP-Molekülen in Clustern mit mehr als zwei Molekülen.
- f) Relative Häufigkeit der Selektivität der Halogenbindung in Abhängigkeit von der Clustergröße.

Parameter:

$A_{\text{vib.}} \approx 158 \text{ pm}$ ,  $f_0 \approx 19313 \text{ Hz}$ ,  $Q \approx 20133$ , STM-Referenzpunkt ( $I_t = 10 \text{ pA}$ ,  $U_g = 200 \text{ mV}$ )

## N. Sierpinski-Strukturen



**Abbildung N.1.:** IBrTP-Cluster mit Sierpinski-Strukturen.

a) STM-Übersichtsmessung der IBrTP/Cu(111)-Probe. Zwei Sierpinski-Dreiecke sind farblich hervorgehoben.

b) Schematische Darstellung von Sierpinski-Dreiecken mit unterschiedlicher Rekursionstiefe  $n$ .

Parameter: \_\_\_\_\_

$I_t = 50 \text{ pA}$ ,  $U_g = 100 \text{ mV}$



# Danksagung

Ich möchte folgenden Personen und Institutionen für Ihre Unterstützung während meines Promotionsstudium danken:

- Prof. André Schirmeisen für die fortlaufende Unterstützung während meines Studiums. Die fachlichen Diskussionen während der Betreuung meiner Promotion und sein umfassendes Wissen auf dem Gebiet der Rastersondentechnik waren sehr hilfreich für die Auswertung und Verbesserung der Experimente. Die Aufnahme in Seine Arbeitsgruppe ermöglichten es mir meine Forschungsarbeit durchzuführen.
- Prof. Peter Klar für die Betreuung während meines Promotionsstudiums. Die Möglichkeit in Seiner Arbeitsgruppe auf dem Gebiet der nahfeldoptischen Rastersondentechnik zu forschen, erlaubten mir sehr interessante Einblicke in ein interdisziplinäres Themengebiet.
- Dr. Daniel Ebeling für Seine tagtägliche Unterstützung bei der experimentellen Durchführung der Experimente und bei der Auswertung und Aufbereitung der Messergebnisse. Sein detailliertes Fachwissen auf dem Gebiet der *chemical bond imaging*-Technik ermöglichten die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse.
- Prof. Doreen Mollenhauer für die theoretischen Berechnungen der Adsorptionsstrukturen und für die hilfreichen Diskussionen bei der Interpretation der Ergebnisse.
- Prof. Hermann Wegner für die Synthese und Bereitstellung der organischen Moleküle.
- Der DFG für die finanzielle Unterstützung über das GRK (Graduiertenkolleg) 2204 „Substitutionsmaterialien für nachhaltige Energietechnologien“.
- Meinen Kollegen, die während der letzten Jahre zu guten Freunden wurden. Ich möchte besonders Qigang Zhong und Dr. Daniel Jimenez für die tägliche Zusammenarbeit im Labor und für die Bereitstellung von zusätzlichem Rohdatenmaterial danken.
- Meiner Familie für die großartige Unterstützung während meiner gesamten Ausbildungszeit.



# Liste von Publikationen

Die Forschungsergebnisse meines Promotionsstudiums sind Bestandteile der folgenden bereits veröffentlichten bzw. zukünftigen Publikationen:

1. J. Tschakert, D. Ebeling, Q. Zhong, D. Martin-Jimenez, T. Schlöder, P. Henkel, S. Ahles, L. Chi, D. Mollenhauer, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. *Tunability of halogen bond assisted self assembly on Cu(111) and Au(111)*. Manuskript in Arbeit
2. J. Tschakert, D. Ebeling, Q. Zhong, P. Henkel, T. Schlöder, L. Chi, D. Mollenhauer und A. Schirmeisen. *Precise measuring of adsorption sites with CO functionalized afm probes on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*. Manuskript in Arbeit
3. Q. Zhong, Y. Hu, K. Niu, H. Zhang, B. Yang, D. Ebeling, J. Tschakert, T. Cheng, A. Schirmeisen, A. Narita, K. Müllen und L. Chi. "Benzo-Fused Periacenes or Double Helicenes? Different Cyclodehydrogenation Pathways on Surface and in Solution". In: *Journal of the American Chemical Society* 141.18 (Apr. 2019), S. 7399–7406. DOI: 10.1021/jacs.9b01267
4. D. Ebeling, Q. Zhong, T. Schlöder, J. Tschakert, P. Henkel, S. Ahles, L. Chi, D. Mollenhauer, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. "Adsorption Structure of Mono- and Diradicals on a Cu(111) Surface: Chemoselective Dehalogenation of 4-Bromo-3*I*-iodo-*p*-terphenyl". In: *ACS Nano* 13.1 (Dez. 2018), S. 324–336. DOI: 10.1021/acsnano.8b06283
5. Q. Zhong, D. Ebeling, J. Tschakert, Y. Gao, D. Bao, S. Du, C. Li, L. Chi und A. Schirmeisen. "Symmetry breakdown of 4,4'*I*-diamino-*p*-terphenyl on a Cu(111) surface by lattice mismatch". In: *Nature Communications* 9.1 (Aug. 2018). DOI: 10.1038/s41467-018-05719-y
6. D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen und P. R. Schreiner. "Assigning the absolute configuration of single aliphatic molecules by visual inspection". In: *Nature Communications* 9.1 (Juni 2018). DOI: 10.1038/s41467-018-04843-z

*N. Sierpinski-Strukturen*

7. Q. Fan, S. Werner, J. Tschakert, D. Ebeling, A. Schirmeisen, G. Hilt, W. Hieringer und J. M. Gottfried. “Precise Monoselective Aromatic C–H Bond Activation by Chemisorption of Meta-Aryne on a Metal Surface”. In: *Journal of the American Chemical Society* 140.24 (Mai 2018), S. 7526–7532. DOI: 10.1021/jacs.8b01658
8. D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stiefermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen und P. R. Schreiner. “London Dispersion Directs On-Surface Self-Assembly of [121]Tetramantane Molecules”. In: *ACS Nano* 11.9 (Sep. 2017), S. 9459–9466. DOI: 10.1021/acsnano.7b05204

# Literatur

- [Aba+08] E. Abad, J. Ortega, Y. J. Dappe und F. Flores. “Dipoles and band alignment for benzene/Au(111) and C60/Au(111) interfaces”. In: *Applied Physics A* 95.1 (Dez. 2008), S. 119–124. DOI: 10.1007/s00339-008-5010-4.
- [Alb+13] F. Albrecht, M. Neu, C. Quest, I. Swart und J. Repp. “Formation and Characterization of a Molecule–Metal–Molecule Bridge in Real Space”. In: *Journal of the American Chemical Society* 135.24 (Juni 2013), S. 9200–9203. DOI: 10.1021/ja404084p.
- [Alb+17] E. Albright, J. Cann, A. Decken und S. Eisler. “Halogen···halogen interactions in diiodo-xylenes”. In: *CrystEngComm* 19.7 (2017), S. 1024–1027. DOI: 10.1039/c6ce02339h.
- [Alb+91] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne und D. Rugar. “Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity”. In: *Journal of Applied Physics* 69.2 (Jan. 1991), S. 668–673. DOI: 10.1063/1.347347.
- [Ans+94] D. Anselmetti, R. J. Behm, P. J. M. van Bentum, S. Chiang und H.-J. Güntherodt. *Scanning Tunneling Microscopy I*. Springer Berlin Heidelberg, 24. Okt. 1994. 296 S. ISBN: 3540584153.
- [AR58] A. Allred und E. Rochow. “A scale of electronegativity based on electrostatic force”. In: *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 5.4 (Jan. 1958), S. 264–268. DOI: 10.1016/0022-1902(58)80003-2.
- [Auf+04] P. Auffinger, F. A. Hays, E. Westhof und P. S. Ho. “Halogen bonds in biological molecules”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101.48 (Nov. 2004), S. 16789–16794. DOI: 10.1073/pnas.0407607101.
- [Bar+90] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl und R. J. Behm. “Scanning tunneling microscopy observations on the reconstructed Au(111) surface: Atomic structure, long-range superstructure, rotational domains, and surface defects”. In: *Physical Review B* 42.15 (Nov. 1990), S. 9307–9318. DOI: 10.1103/physrevb.42.9307.

## Literatur

- [Bar61] J. Bardeen. “Tunnelling from a Many-Particle Point of View”. In: *Physical Review Letters* 6.2 (Jan. 1961), S. 57–59. DOI: 10.1103/physrevlett.6.57.
- [Bat+87] I. P. Batra, N. García, H. Rohrer, H. Salemink, E. Stoll und S. Ciraci. “A study of graphite surface with stm and electronic structure calculations”. In: *Surface Science* 181.1-2 (März 1987), S. 126–138. DOI: 10.1016/0039-6028(87)90149-x.
- [BB02] E. Bosch und C. L. Barnes. “Triangular Halogen-Halogen-Halogen Interactions as a Cohesive Force in the Structures of Trihalomesitylenes”. In: *Crystal Growth & Design* 2.4 (Juli 2002), S. 299–302. DOI: 10.1021/cg025517w.
- [BCK05] J. V. Barth, G. Costantini und K. Kern. “Engineering atomic and molecular nanostructures at surfaces”. In: *Nature* 437.7059 (Sep. 2005), S. 671–679. DOI: 10.1038/nature04166.
- [BGK03] H.-J. Butt, K. Graf und M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 2003. ISBN: 3-527-40413-9.
- [BHS13] J. Björk, F. Hanke und S. 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.
- [Bie+10] M. Bieri, M.-T. Nguyen, O. Gröning, J. Cai, M. Treier, K. Ait-Mansour, P. Ruffieux, C. A. Pignedoli, D. Passerone, M. Kastler, K. Müllen und R. Fasel. “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.
- [Bin+82a] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. “Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Physical Review Letters* 49.1 (Juli 1982), S. 57–61. DOI: 10.1103/physrevlett.49.57.
- [Bin+82b] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. “Tunneling through a controllable vacuum gap”. In: *Applied Physics Letters* 40.2 (Jan. 1982), S. 178–180. DOI: 10.1063/1.92999.

- [Bin+83] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel. “ $7 \times 7$  Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space”. In: *Physical Review Letters* 50.2 (Jan. 1983), S. 120–123. DOI: 10.1103/physrevlett.50.120.
- [Bin+86] G. Binnig, H. Fuchs, C. Gerber, H. Rohrer, E. Stoll und E. Tosatti. “Energy-Dependent State-Density Corrugation of a Graphite Surface as Seen by Scanning Tunneling Microscopy”. In: *Europhysics Letters (EPL)* 1.1 (Jan. 1986), S. 31–36. DOI: 10.1209/0295-5075/1/1/005.
- [BMP92] T. Brinck, J. S. Murray und P. Politzer. “Surface electrostatic potentials of halogenated methanes as indicators of directional intermolecular interactions”. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 44.S19 (März 1992), S. 57–64. DOI: 10.1002/qua.560440709.
- [BMP93] T. Brinck, J. S. Murray und P. Politzer. “Molecular surface electrostatic potentials and local ionization energies of Group V-VII hydrides and their anions: Relationships for aqueous and gas-phase acidities”. In: *International Journal of Quantum Chemistry* 48.2 (Okt. 1993), S. 73–88. DOI: 10.1002/qua.560480202.
- [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.
- [Bon+12] M. P. Boneschanscher, J. van der Lit, Z. Sun, I. Swart, P. Liljeroth und D. Vanmaekelbergh. “Quantitative Atomic Resolution Force Imaging on Epitaxial Graphene with Reactive and Nonreactive AFM Probes”. In: *ACS Nano* 6.11 (Okt. 2012), S. 10216–10221. DOI: 10.1021/nm3040155.
- [Bou+12] J. Bouloc, L. Nony, C. Loppacher, W. Rahajandraibe, F. Bocquet und L. Zaid. “All digital control system for a novel high frequency force sensor in non contact atomic force microscopy”. In: *2012 IEEE Sensors*. IEEE, Okt. 2012. DOI: 10.1109/icsens.2012.6411039.
- [BQG86] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. “Atomic Force Microscope”. In: *Physical Review Letters* 56.9 (März 1986), S. 930–933. DOI: 10.1103/physrevlett.56.930.
- [BR84] G. Binnig und H. Rohrer. “Scanning apparatus for surface analysis using vacuum-tunnel effect at cryogenic temperatures.” CH643397 (A5). 30. Mai 1984.

## Literatur

- [Bro+13] W. H. Brown, B. L. Iverson, E. V. Anslyn und C. S. Foote. *Organic Chemistry 7th edition*. 7. Aufl. Cengage Learning, 28. Jan. 2013. ISBN: 978-1-133-95284-8.
- [Bun+12] A. Bundhun, P. Ramasami, J. S. Murray und P. Politzer. "Trends in  $\sigma$ -hole strengths and interactions of F<sub>3</sub>MX molecules (M = C, Si, Ge and X = F, Cl, Br, I)". In: *Journal of Molecular Modeling* 19.7 (Sep. 2012), S. 2739–2746. DOI: 10.1007/s00894-012-1571-4.
- [Cai+10] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen und R. Fasel. "Atomically precise bottom-up fabrication of graphene nanoribbons". In: *Nature* 466.7305 (Juli 2010), S. 470–473. DOI: 10.1038/nature09211.
- [Cav+16] G. Cavallo, P. Metrangolo, R. Milani, T. Pilati, A. Priimagi, G. Resnati und G. Terraneo. "The Halogen Bond". In: *Chemical Reviews* 116.4 (Jan. 2016), S. 2478–2601. DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00484.
- [Cha08] J. J. L. Charles E. Burkhardt. *Foundations of Quantum Physics*. Springer-Verlag GmbH, 19. Sep. 2008. ISBN: 0387776516.
- [Che88] C. J. Chen. "Theory of scanning tunneling spectroscopy". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 6.2 (März 1988), S. 319–322. DOI: 10.1116/1.575444.
- [Che93] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. OXFORD UNIV PR, 11. Apr. 1993. 412 S. ISBN: 0195071506.
- [Cho+17] M. C. Chong, N. Afshar-Imani, F. Scheurer, C. Cardoso, A. Ferretti, D. Prezzi und G. Schull. "Bright Electroluminescence from Single Graphene Nanoribbon Junctions". In: *Nano Letters* 18.1 (Dez. 2017), S. 175–181. DOI: 10.1021/acs.nanolett.7b03797.
- [Cho12] D. Chopra. "Is Organic Fluorine Really "Not" Polarizable?" In: *Crystal Growth & Design* 12.2 (Jan. 2012), S. 541–546. DOI: 10.1021/cg201498u.
- [Cla+06] T. Clark, M. Hennemann, J. S. Murray und P. Politzer. "Halogen bonding: the  $\sigma$ -hole". In: *Journal of Molecular Modeling* 13.2 (Aug. 2006), S. 291–296. DOI: 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". In: *Nature* 363.6429 (Juni 1993), S. 524–527. DOI: 10.1038/363524a0.

- [Cor+00] E. Corradi, S. V. Meille, M. T. Messina, P. Metrangolo und G. Resnati. “Halogen Bonding versus Hydrogen Bonding in Driving Self-Assembly Processes”. In: *Angewandte Chemie International Edition* 39.10 (Mai 2000), S. 1782–1786. DOI: 10.1002/(sici)1521-3773(20000515)39:10<1782::aid-anie1782>3.0.co;2-5.
- [Des+13] G. R. Desiraju, P. S. Ho, L. Kloo, A. C. Legon, R. Marquardt, P. Metrangolo, P. Politzer, G. Resnati und K. Rissanen. “Definition of the halogen bond (IUPAC Recommendations 2013)”. In: *Pure and Applied Chemistry* 85.8 (Juli 2013), S. 1711–1713. DOI: 10.1351/pac-rec-12-05-10.
- [Dov+89] M. M. Dovek, C. A. Lang, J. Nogami und C. F. Quate. “Epitaxial growth of Ag on Au(111) studied by scanning tunneling microscopy”. In: *Physical Review B* 40.17 (Dez. 1989), S. 11973–11975. DOI: 10.1103/physrevb.40.11973.
- [DP89] G. R. Desiraju und R. Parthasarathy. “The nature of halogen.cntdot..cntdot..cntdot.halogen interactions: are short halogen contacts due to specific attractive forces or due to close packing of nonspherical atoms?” In: *Journal of the American Chemical Society* 111.23 (Nov. 1989), S. 8725–8726. DOI: 10.1021/ja00205a027.
- [Dür99] U. Dürig. “Relations between interaction force and frequency shift in large-amplitude dynamic force microscopy”. In: *Applied Physics Letters* 75.3 (Juli 1999), S. 433–435. DOI: 10.1063/1.124399.
- [DZS92] U. Dürig, O. Züger und A. Stalder. “Interaction force detection in scanning probe microscopy: Methods and applications”. In: *Journal of Applied Physics* 72.5 (Sep. 1992), S. 1778–1798. DOI: 10.1063/1.352348.
- [Ebe+17] D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen und P. R. Schreiner. “London Dispersion Directs On-Surface Self-Assembly of [121]Tetramantane Molecules”. In: *ACS Nano* 11.9 (Sep. 2017), S. 9459–9466. DOI: 10.1021/acsnano.7b05204.
- [Ebe+18a] D. Ebeling, M. Šekutor, M. Stieffermann, J. Tschakert, J. E. P. Dahl, R. M. K. Carlson, A. Schirmeisen und P. R. Schreiner. “Assigning the absolute configuration of single aliphatic molecules by visual inspection”.

## Literatur

- In: *Nature Communications* 9.1 (Juni 2018). DOI: 10.1038/s41467-018-04843-z.
- [Ebe+18b] D. Ebeling, Q. Zhong, T. Schlöder, J. Tschakert, P. Henkel, S. Ahles, L. Chi, D. Mollenhauer, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. “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 (Dez. 2018), S. 324–336. DOI: 10.1021/acsnano.8b06283.
- [Ell+16] M. Ellner, N. Pavliček, P. Pou, B. Schuler, N. Moll, G. Meyer, L. Gross und R. Pérez. “The Electric Field of CO Tips and Its Relevance for Atomic Force Microscopy”. In: *Nano Letters* 16.3 (Feb. 2016), S. 1974–1980. DOI: 10.1021/acs.nanolett.5b05251.
- [Emm+15] M. Emmrich, F. Huber, F. Pielmeier, J. Welker, T. Hofmann, M. Schneiderbauer, D. Meuer, S. Polesya, S. Mankovsky, D. Kodderitzsch, H. Ebert und F. J. Giessibl. “Subatomic resolution force microscopy reveals internal structure and adsorption sites of small iron clusters”. In: *Science* 348.6232 (März 2015), S. 308–311. DOI: 10.1126/science.aaa5329.
- [EPP17] M. Ellner, P. Pou und R. Pérez. “Atomic force microscopy contrast with CO functionalized tips in hydrogen-bonded molecular layers: Does the real tip charge distribution play a role?” In: *Physical Review B* 96.7 (Aug. 2017). DOI: 10.1103/physrevb.96.075418.
- [EPP19] M. Ellner, P. Pou und R. Pérez. “Molecular Identification, Bond Order Discrimination, and Apparent Intermolecular Features in Atomic Force Microscopy Studied with a Charge Density Based Method”. In: *ACS Nano* 13.1 (Jan. 2019), S. 786–795. DOI: 10.1021/acsnano.8b08209.
- [EZ16] D. Ebeling und S. Zint. *Private Konversation*. 2016.
- [Fan+18] Q. Fan, S. Werner, J. Tschakert, D. Ebeling, A. Schirmeisen, G. Hilt, W. Hieringer und J. M. Gottfried. “Precise Monoselective Aromatic C–H Bond Activation by Chemisorption of Meta-Aryne on a Metal Surface”. In: *Journal of the American Chemical Society* 140.24 (Mai 2018), S. 7526–7532. DOI: 10.1021/jacs.8b01658.
- [Fri+19] M. Fritton, D. A. Duncan, P. S. Deimel, A. Rastgoo-Lahrood, F. Allegretti, J. V. Barth, W. M. Heckl, J. Björk und M. Lackinger. “The Role of Kinetics versus Thermodynamics in Surface-Assisted Ullmann Coupling

- on Gold and Silver Surfaces”. In: *Journal of the American Chemical Society* 141.12 (Feb. 2019), S. 4824–4832. DOI: 10.1021/jacs.8b11473.
- [Gie00] F. J. Giessibl. “Atomic resolution on Si(111)-(7×7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork”. In: *Applied Physics Letters* 76.11 (März 2000), S. 1470–1472. DOI: 10.1063/1.126067.
- [Gie01] F. J. Giessibl. “A direct method to calculate tip–sample forces from frequency shifts in frequency-modulation atomic force microscopy”. In: *Applied Physics Letters* 78.1 (Jan. 2001), S. 123–125. DOI: 10.1063/1.1335546.
- [Gie95] F. J. Giessibl. “Atomic Resolution of the Silicon (111)-(7x7) Surface by Atomic Force Microscopy”. In: *Science* 267.5194 (Jan. 1995), S. 68–71. DOI: 10.1126/science.267.5194.68.
- [Gie96] F. J. Giessibl. “Vorrichtung zum berührungslosen Abtasten von Oberflächen und Verfahren dafür”. DE 196 33 546. 1996.
- [Gir01] P. Girard. “Electrostatic force microscopy: principles and some applications to semiconductors”. In: *Nanotechnology* 12.4 (Nov. 2001), S. 485–490. DOI: 10.1088/0957-4484/12/4/321.
- [Gro+09] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth und G. Meyer. “The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy”. In: *Science* 325.5944 (Aug. 2009), S. 1110–1114. DOI: 10.1126/science.1176210.
- [Gro+10] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, G. Meyer, R. Ebel, W. M. Abdel-Mageed und M. Jaspars. “Organic structure determination using atomic-resolution scanning probe microscopy”. In: *Nature Chemistry* 2.10 (Aug. 2010), S. 821–825. DOI: 10.1038/nchem.765.
- [Gro+12] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, B. Schuler, A. Criado, E. Guitian, D. Pena, A. Gourdon und G. Meyer. “Bond-Order Discrimination by Atomic Force Microscopy”. In: *Science* 337.6100 (Sep. 2012), S. 1326–1329. DOI: 10.1126/science.1225621.
- [HA92] Y. Hasegawa und P. Avouris. “Manipulation of the Reconstruction of the Au(111) Surface with the STM”. In: *Science* 258.5089 (Dez. 1992), S. 1763–1765. DOI: 10.1126/science.258.5089.1763.

## Literatur

- [Häm+14] S. K. Hämäläinen, N. van der Heijden, J. van der Lit, S. den Hartog, P. Liljeroth und I. Swart. “Intermolecular Contrast in Atomic Force Microscopy Images without Intermolecular Bonds”. In: *Physical Review Letters* 113.18 (Okt. 2014). DOI: 10.1103/physrevlett.113.186102.
- [Han+07] M. Y. Han, B. Özyilmaz, Y. Zhang und P. Kim. “Energy Band-Gap Engineering of Graphene Nanoribbons”. In: *Physical Review Letters* 98.20 (Mai 2007). DOI: 10.1103/physrevlett.98.206805.
- [Han+17] Z. Han, G. Czap, C.-l. Chiang, C. Xu, P. J. Wagner, X. Wei, Y. Zhang, R. Wu und W. Ho. “Imaging the halogen bond in self-assembled halogenbenzenes on silver”. In: *Science* 358.6360 (Sep. 2017), S. 206–210. DOI: 10.1126/science.aai8625.
- [Hap+14] P. Hapala, G. Kichin, C. Wagner, F. S. Tautz, R. Temirov und P. Jelínek. “Mechanism of high-resolution STM/AFM imaging with functionalized tips”. In: *Physical Review B* 90.8 (Aug. 2014). DOI: 10.1103/physrevb.90.085421.
- [Hap+15] P. Hapala, R. Temirov, F. S. Tautz und P. Jelínek. “Erratum: Origin of High-Resolution IETS-STM Images of Organic Molecules with Functionalized Tips [Phys. Rev. Lett.113, 226101 (2014)]”. In: *Physical Review Letters* 115.7 (Aug. 2015). DOI: 10.1103/physrevlett.115.079903.
- [Hap+16] P. Hapala, M. Švec, O. Stetsovych, N. J. van der Heijden, M. Ondráček, J. van der Lit, P. Mutombo, I. Swart und P. Jelínek. “Mapping the electrostatic force field of single molecules from high-resolution scanning probe images”. In: *Nature Communications* 7.1 (Mai 2016). DOI: 10.1038/ncomms11560.
- [Has+54] O. Hassel, J. Hvoslef, E. H. Vihovde und N. A. Sørensen. “The Structure of Bromine 1,4-Dioxanate.” In: *Acta Chemica Scandinavica* 8 (1954), S. 873–873. DOI: 10.3891/acta.chem.scand.08-0873.
- [HB13] F. Hanke und J. Björk. “Structure and local reactivity of the Au(111) surface reconstruction”. In: *Physical Review B* 87.23 (Juni 2013). DOI: 10.1103/physrevb.87.235422.
- [HSM18] P. Henkel, T. Schlöder und D. Mollenhauer. “DFT-Strukturen von IBrTP und BrITP”. Private Kommunikation. 2018.
- [Isr11] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Elsevier LTD, Oxford, 11. Aug. 2011. 704 S. ISBN: 0123919274.

- [Jar+14] S. P. Jarvis, A. M. Sweetman, I. Lekkas, N. R. Champness, L. Kantorovich und P. Moriarty. “Simulated structure and imaging of NTCDI on Si(1 1 1)-7 × 7: a combined STM, NC-AFM and DFT study”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 27.5 (Nov. 2014), S. 054004. DOI: 10.1088/0953-8984/27/5/054004.
- [Jar+15] S. P. Jarvis, A. M. Sweetman, L. Kantorovich, E. McGlynn und P. Moriarty. “Pauli’s Principle in Probe Microscopy”. In: *Imaging and Manipulation of Adsorbates Using Dynamic Force Microscopy*. Springer International Publishing, 2015, S. 1–24. DOI: 10.1007/978-3-319-17401-3\_1.
- [Jet+99] R. K. Jetti, F. Xue, T. C. Mak und A. Nangia. “2,4,6-tris-4-(bromophenoxy)-1,3,5-triazine: a hexagonal host framework assembled with robust Br ··· Br trimer synthons”. In: *Crystal Engineering* 2.4 (Dez. 1999), S. 215–224. DOI: 10.1016/s1463-0184(00)00020-4.
- [Jud+17] C. J. Judd, S. L. Haddow, N. R. Champness und A. Saywell. “Ullmann Coupling Reactions on Ag(111) and Ag(110); Substrate Influence on the Formation of Covalently Coupled Products and Intermediate Metal-Organic Structures”. In: *Scientific Reports* 7.1 (Nov. 2017). DOI: 10.1038/s41598-017-13315-1.
- [Kaw+15] S. Kawai, A. Sadeghi, F. Xu, L. Peng, A. Orita, J. Otera, S. Goedecker und E. Meyer. “Extended Halogen Bonding between Fully Fluorinated Aromatic Molecules”. In: *ACS Nano* 9.3 (März 2015), S. 2574–2583. DOI: 10.1021/nn505876n.
- [Kaw+16] S. Kawai, A. Sadeghi, T. Okamoto, C. Mitsui, R. Pawlak, T. Meier, J. Takeya, S. Goedecker und E. Meyer. “Organometallic Bonding in an Ullmann-Type On-Surface Chemical Reaction Studied by High-Resolution Atomic Force Microscopy”. In: *Small* 12.38 (Aug. 2016), S. 5303–5311. DOI: 10.1002/smll.201601216.
- [Kaw+18] S. Kawai, S. Nakatsuka, T. Hatakeyama, R. Pawlak, T. Meier, J. Tracey, E. Meyer und A. S. Foster. “Multiple heteroatom substitution to graphene nanoribbon”. In: *Science Advances* 4.4 (Apr. 2018), eaar7181. DOI: 10.1126/sciadv.aar7181.

## Literatur

- [KHH14] M. Kolář, J. Hostaš und P. Hobza. “The strength and directionality of a halogen bond are co-determined by the magnitude and size of the  $\sigma$ -hole”. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16.21 (2014), S. 9987–9996. DOI: 10.1039/c3cp55188a.
- [Kos+11] B. Koslowski, A. Tschetschetkin, N. Maurer, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle und P. Ziemann. “Terthiophene on Au(111): A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study”. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2 (Sep. 2011), S. 561–568. DOI: 10.3762/bjnano.2.60.
- [Kul+03] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, H.-J. Freund, T. P. Pearl und P. S. Weiss. “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 (Feb. 2003), S. 1027–1030. DOI: 10.1063/1.1532833.
- [Lac17] M. Lackinger. “Surface-assisted Ullmann coupling”. In: *Chemical Communications* 53.56 (2017), S. 7872–7885. DOI: 10.1039/c7cc03402d.
- [Laf+12] L. Lafferentz, V. Eberhardt, C. Dri, C. Africh, G. Comelli, F. Esch, S. Hecht und L. Grill. “Controlling on-surface polymerization by hierarchical and substrate-directed growth”. In: *Nature Chemistry* 4.3 (Jan. 2012), S. 215–220. DOI: 10.1038/nchem.1242.
- [Lau+07] P. Lauffer, R. Graupner, A. Jung, A. Hirsch und L. Ley. “Ordered arrangement of 9-aminoanthracene on Au(111) surfaces: A scanning tunneling microscopy study”. In: *Surface Science* 601.23 (Dez. 2007), S. 5533–5539. DOI: 10.1016/j.susc.2007.09.023.
- [Lau+69] K.-H. Lautenschläger, W. Schröter, H. Bibrack, W. Städtler und A. Schnabel. *Nachschlagebücher für Grundlagenfächer Chemie*. 6. Aufl. VEB Fachbuchverlag Leipzig, 31. Jan. 1969.
- [Lid06] D. R. Lide. “Crystallographic Data on Minerals”. In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet Version 2006. 2006. Kap. 4, S. 4–148.
- [Liu+15] W. Liu, F. Maaß, M. Willenbockel, C. Bronner, M. Schulze, S. Soubatch, F. S. Tautz, P. Tegeder und A. Tkatchenko. “Quantitative Prediction of Molecular Adsorption: Structure and Binding of Benzene on Coinage Metals”. In: *Physical Review Letters* 115.3 (Juli 2015). DOI: 10.1103/physrevlett.115.036104.

- [LKK08] H. P. Latscha, U. Kazmaier und H. A. Klein. *Organische Chemie*. Springer Berlin Heidelberg, 2008. DOI: 10.1007/978-3-540-77107-4.
- [Lli+17] J. P. Llinas u. a. “Short-channel field-effect transistors with 9-atom and 13-atom wide graphene nanoribbons”. In: *Nature Communications* 8.1 (Sep. 2017). DOI: 10.1038/s41467-017-00734-x.
- [Lop+98] C. Loppacher, M. Bammerlin, F. Battiston, M. Guggisberg, D. Müller, H. Hidber, R. Lüthi, E. Meyer und H. Güntherodt. “Fast digital electronics for application in dynamic force microscopy using high-Q cantilevers”. In: *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 66.7 (März 1998), S215–S218. DOI: 10.1007/s003390051132.
- [Lu+05] Y. Lu, J. Zou, H. Wang, Q. Yu, H. Zhang und Y. Jiang. “Triangular Halogen Trimers. A DFT Study of the Structure, Cooperativity, and Vibrational Properties”. In: *The Journal of Physical Chemistry A* 109.51 (Dez. 2005), S. 11956–11961. DOI: 10.1021/jp0547360.
- [MA90] G. Meyer und N. M. Amer. “Optical-beam-deflection atomic force microscopy: The NaCl(001) surface”. In: *Applied Physics Letters* 56.21 (Mai 1990), S. 2100–2101. DOI: 10.1063/1.102985.
- [Mar+19] D. Martin-Jimenez, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner, A. Schirmeisen und D. Ebeling. “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). DOI: 10.1103/physrevlett.122.196101.
- [Mau+16] R. J. Maurer, V. G. Ruiz, J. Camarillo-Cisneros, W. Liu, N. Ferri, K. Reuter und A. Tkatchenko. “Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: Bridging experiment and theory”. In: *Progress in Surface Science* 91.2 (2016), S. 72–100. ISSN: 0079-6816. DOI: 10.1016/j.progsurf.2016.05.001.
- [Mer+17] N. Merino-Díez, A. Garcia-Lekue, E. Carbonell-Sanromà, J. Li, M. Corso, L. Colazzo, F. Sedona, D. Sánchez-Portal, J. I. Pascual und D. G. de Oteyza. “Width-Dependent Band Gap in Armchair Graphene Nanoribbons Reveals Fermi Level Pinning on Au(111)”. In: *ACS Nano* 11.11 (Okt. 2017), S. 11661–11668. DOI: 10.1021/acsnano.7b06765.

## Literatur

- [Met+11a] P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati und G. Terraneo. "Fluorine-Centered Halogen Bonding: A Factor in Recognition Phenomena and Reactivity". In: *Crystal Growth & Design* 11.9 (Sep. 2011), S. 4238–4246. DOI: 10.1021/cg200888n.
- [Met+11b] P. Metrangolo, J. S. Murray, T. Pilati, P. Politzer, G. Resnati und G. Terraneo. "The fluorine atom as a halogen bond donor, viz. a positive site". In: *CrystEngComm* 13.22 (2011), S. 6593. DOI: 10.1039/c1ce05554b.
- [Min13] MinusK Technology. *Specification Sheet - CM-1 Low FrequencyVibration Isolator*. 2013.
- [Moh+13] F. Mohn, B. Schuler, L. Gross und G. Meyer. "Different tips for high-resolution atomic force microscopy and scanning tunneling microscopy of single molecules". In: *Applied Physics Letters* 102.7 (Feb. 2013), S. 073109. DOI: 10.1063/1.4793200.
- [Mol+10] N. Moll, L. Gross, F. Mohn, A. Curioni und G. Meyer. "The mechanisms underlying the enhanced resolution of atomic force microscopy with functionalized tips". In: *New Journal of Physics* 12.12 (Dez. 2010), S. 125020. DOI: 10.1088/1367-2630/12/12/125020.
- [MPP94] J. S. Murray, K. Paulsen und P. Politzer. "Molecular surface electrostatic potentials in the analysis of non-hydrogen-bonding noncovalent interactions". In: *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences* 106.2 (Apr. 1994), S. 267–275. ISSN: 0973-7103. DOI: 10.1007/BF02840749.
- [MTD14] A. Mukherjee, S. Tothadi und G. R. Desiraju. "Halogen Bonds in Crystal Engineering: Like Hydrogen Bonds yet Different". In: *Accounts of Chemical Research* 47.8 (Mai 2014), S. 2514–2524. DOI: 10.1021/ar5001555.
- [Mul50] R. S. Mulliken. "Structures of Complexes Formed by Halogen Molecules with Aromatic and with Oxygenated Solvents<sup>1</sup>". In: *Journal of the American Chemical Society* 72.1 (Jan. 1950), S. 600–608. DOI: 10.1021/ja01157a151.
- [Nen+09] G. Nenechev, B. Diaconescu, F. Hagelberg und K. Pohl. "Self-assembly of methanethiol on the reconstructed Au(111) surface". In: *Physical Review B* 80.8 (Aug. 2009). DOI: 10.1103/physrevb.80.081401.

- [Neu+14] M. Neu, N. Moll, L. Gross, G. Meyer, F. J. Giessibl und J. Repp. “Image correction for atomic force microscopy images with functionalized tips”. In: *Physical Review B* 89.20 (Mai 2014). DOI: 10.1103/physrevb.89.205407.
- [Niy+19] M. A. Niyas, R. Ramakrishnan, V. Vijay, E. Sebastian und M. Hariharan. “Anomalous Halogen–Halogen Interaction Assists Radial Chromophoric Assembly”. In: *Journal of the American Chemical Society* (Feb. 2019). DOI: 10.1021/jacs.8b13754.
- [NMT94] H. Nie, W. Mizutani und H. Tokumoto. “Au(111) reconstruction observed by atomic force microscopy with lateral force detection”. In: *Surface Science* 311.1-2 (Mai 1994), S. L649–L654. DOI: 10.1016/0039-6028(94)90467-7.
- [NS13] D. Nieckarz und P. Szabelski. “Understanding Pattern Formation in 2D Metal–Organic Coordination Systems on Solid Surfaces”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 117.21 (Mai 2013), S. 11229–11241. DOI: 10.1021/jp4022486.
- [NS14] D. Nieckarz und P. Szabelski. “Simulation of the self-assembly of simple molecular bricks into Sierpiński triangles”. In: *Chemical Communications* 50.52 (2014), S. 6843. DOI: 10.1039/c4cc01344a.
- [Ohm+11] R. Ohmann, G. Levita, L. Vitali, A. D. Vita und K. Kern. “Influence of Subsurface Layers on the Adsorption of Large Organic Molecules on Close-Packed Metal Surfaces”. In: *ACS Nano* 5.2 (Jan. 2011), S. 1360–1365. DOI: 10.1021/nn103058e.
- [Par05] V. A. Parsegian. *Van der Waals Forces*. Cambridge University Press, 28. Nov. 2005.
- [Pen+18] J. Peng, J. Guo, P. Hapala, D. Cao, R. Ma, B. Cheng, L. Xu, M. Ondráček, P. Jelínek, E. Wang und Y. Jiang. “Weakly perturbative imaging of interfacial water with submolecular resolution by atomic force microscopy”. In: *Nature Communications* 9.1 (Jan. 2018). DOI: 10.1038/s41467-017-02635-5.
- [Pér+97] R. Pérez, M. C. Payne, I. Štich und K. Terakura. “Role of Covalent Tip–Surface Interactions in Noncontact Atomic Force Microscopy on Reactive Surfaces”. In: *Physical Review Letters* 78.4 (Jan. 1997), S. 678–681. DOI: 10.1103/physrevlett.78.678.

## Literatur

- [PG16] M. S. Pavan und T. n Guru Row. “Analysis of an unusual hetero-halogen bonded trimer using charge density analysis: A case of concerted type I Br···Br and type II Br···Cl interactions”. In: *Journal of Chemical Sciences* 128.10 (Sep. 2016), S. 1579–1587. DOI: 10.1007/s12039-016-1149-2.
- [PI 19] PI Ceramic GmbH. *Piezoelektrische Aktoren - Bauelemente, Technologie, Ansteuerung*. Produktkatalog/Herstellerinformationen. 2019.
- [PMC07] P. Politzer, J. S. Murray und M. C. Concha. “Halogen bonding and the design of new materials: organic bromides, chlorides and perhaps even fluorides as donors”. In: *Journal of Molecular Modeling* 13.6-7 (März 2007), S. 643–650. DOI: 10.1007/s00894-007-0176-9.
- [PMC10] P. Politzer, J. S. Murray und T. Clark. “Halogen bonding: an electrostatically-driven highly directional noncovalent interaction”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 12.28 (2010), S. 7748. DOI: 10.1039/c004189k.
- [Pol+06] P. Politzer, P. Lane, M. C. Concha, Y. Ma und J. S. Murray. “An overview of halogen bonding”. In: *Journal of Molecular Modeling* 13.2 (Sep. 2006), S. 305–311. DOI: 10.1007/s00894-006-0154-7.
- [PSS18] D. Peyrot, M. G. Silly und F. Silly. “X3 synthon geometries in two-dimensional halogen-bonded 1,3,5-tris(3,5-dibromophenyl)benzene self-assembled nanoarchitectures on Au(111)-()”. In: *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.6 (2018), S. 3918–3924. DOI: 10.1039/c7cp06488h.
- [PWB09] C. Präsang, A. C. Whitwood und D. W. Bruce. “Halogen-Bonded Co-crystals of 4-(N,N-Dimethylamino)pyridine with Fluorinated Iodobenzenes”. In: *Crystal Growth & Design* 9.12 (Dez. 2009), S. 5319–5326. DOI: 10.1021/cg900823d.
- [Ril+11] K. E. Riley, J. S. Murray, J. Fanfrlík, J. Řezáč, R. J. Solá, M. C. Concha, F. M. Ramos und P. Politzer. “Halogen bond tunability I: the effects of aromatic fluorine substitution on the strengths of halogen-bonding interactions involving chlorine, bromine, and iodine”. In: *Journal of Molecular Modeling* 17.12 (März 2011), S. 3309–3318. DOI: 10.1007/s00894-011-1015-6.
- [RPM86] N. Ramasubbu, R. Parthasarathy und P. 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), S. 4308–4314. DOI: 10.1021/ja00275a012.
- [Ruf+16] P. Ruffieux, S. Wang, B. Yang, C. Sánchez-Sánchez, J. Liu, T. Dienel, L. Talirz, P. Shinde, C. A. Pignedoli, D. Passerone, T. Dumslaff, X. Feng, K. Müllen und R. Fasel. “On-surface synthesis of graphene nanoribbons with zigzag edge topology”. In: *Nature* 531.7595 (März 2016), S. 489–492. DOI: 10.1038/nature17151.
- [Sch+10] A. Schirmeisen, B. Anczykowski, H. Hölscher und H. Fuchs. *Dynamic Force Microscopy*. In: *Springer Handbook of Nanotechnology*. Hrsg. von B. Bhushan. Springer Berlin Heidelberg, 2010. DOI: 10.1007/978-3-642-02525-9.
- [Sch+13] B. Schuler, W. Liu, A. Tkatchenko, N. Moll, G. Meyer, A. Mistry, D. Fox und L. Gross. “Adsorption Geometry Determination of Single Molecules by Atomic Force Microscopy”. In: *Physical Review Letters* 111.10 (Sep. 2013). DOI: 10.1103/physrevlett.111.106103.
- [Sch+14] M. Schneiderbauer, M. Emmrich, A. J. Weymouth und F. J. Giessibl. “CO Tip Functionalization Inverts Atomic Force Microscopy Contrast via Short-Range Electrostatic Forces”. In: *Physical Review Letters* 112.16 (Apr. 2014). DOI: 10.1103/physrevlett.112.166102.
- [Sch+17a] B. Schuler, S. Fatayer, G. Meyer, E. Rogel, M. Moir, Y. Zhang, M. R. Harper, A. E. Pomerantz, K. D. Bake, M. Witt, D. Peña, J. D. Kushnerick, O. C. Mullins, C. Ovalles, F. G. A. van den Berg und L. Gross. “Heavy Oil Based Mixtures of Different Origins and Treatments Studied by Atomic Force Microscopy”. In: *Energy & Fuels* 31.7 (Juni 2017), S. 6856–6861. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00805.
- [Sch+17b] F. Schulz, P. H. Jacobse, F. F. Canova, J. van der Lit, D. Z. Gao, A. van den Hoogenband, P. Han, R. J. K. Gebbink, M.-E. Moret, P. M. Joensuu, I. Swart und P. Liljeroth. “Precursor Geometry Determines the Growth Mechanism in Graphene Nanoribbons”. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 121.5 (Jan. 2017), S. 2896–2904. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b12428.
- [SCL06] Y.-W. Son, M. L. Cohen und S. G. Louie. “Energy Gaps in Graphene Nanoribbons”. In: *Physical Review Letters* 97.21 (Nov. 2006). DOI: 10.1103/physrevlett.97.216803.

## Literatur

- [SE15] A. Schirmeisen und D. Ebeling. *Vorlesungskript - Oberflächen von und Grenzflächen mit Flüssigkeiten*. Gießen, 2015.
- [Sha+15] J. Shang, Y. Wang, M. Chen, J. Dai, X. Zhou, J. Kuttner, G. Hilt, X. Shao, J. M. Gottfried und K. Wu. “Assembling molecular Sierpiński triangle fractals”. In: *Nature Chemistry* 7.5 (März 2015), S. 389–393. DOI: 10.1038/nchem.2211.
- [SHR07] G. H. Simon, M. Heyde und H.-P. Rust. “Recipes for cantilever parameter determination in dynamic force spectroscopy: spring constant and amplitude”. In: *Nanotechnology* 18.25 (Juni 2007), S. 255503. DOI: 10.1088/0957-4484/18/25/255503.
- [Shu+18] C.-H. Shu, S.-Z. Zhang, C.-X. Wang, J.-L. Chen, Y. He, K.-J. Shi und P.-N. Liu. “Diverse supramolecular structures self-assembled by a simple aryl chloride on Ag(111) and Cu(111)”. In: *Chemical Communications* 54.97 (2018), S. 13670–13673. DOI: 10.1039/c8cc08673g.
- [SJ04] J. E. Sader und S. P. Jarvis. “Accurate formulas for interaction force and energy in frequency modulation force spectroscopy”. In: *Applied Physics Letters* 84.10 (März 2004), S. 1801–1803. DOI: 10.1063/1.1667267.
- [Smo41] R. Smoluchowski. “Anisotropy of the Electronic Work Function of Metals”. In: *Physical Review* 60.9 (Nov. 1941), S. 661–674. DOI: 10.1103/physrev.60.661.
- [Ste+16] O. Stetsovych, M. Švec, J. Vacek, J. V. Chocholoušová, A. Jančařík, J. Rybáček, K. Kosmider, I. G. Stará, P. Jelínek und I. Starý. “From helical to planar chirality by on-surface chemistry”. In: *Nature Chemistry* 9.3 (Nov. 2016), S. 213–218. DOI: 10.1038/nchem.2662.
- [Suc+12] B. Such, T. Glatzel, S. Kawai, E. Meyer, R. Turanský, J. Brndiar und I. Štich. “Interplay of the tip–sample junction stability and image contrast reversal on a Cu(111) surface revealed by the 3D force field”. In: *Nanotechnology* 23.4 (Jan. 2012), S. 045705. DOI: 10.1088/0957-4484/23/4/045705.
- [Swe+14] A. Sweetman, S. P. Jarvis, P. Rahe, N. R. Champness, L. Kantorovich und P. Moriarty. “Intramolecular bonds resolved on a semiconductor surface”. In: *Physical Review B* 90.16 (Okt. 2014). DOI: 10.1103/physrevb.90.165425.

- [Tem+08] R. Temirov, S. Soubatch, O. Neucheva, A. C. Lassise und F. S. Tautz. “A novel method achieving ultra-high geometrical resolution in scanning tunnelling microscopy”. In: *New Journal of Physics* 10.5 (Mai 2008), S. 053012. DOI: 10.1088/1367-2630/10/5/053012.
- [Teo+11] G. Teobaldi, K. Lämmle, T. Trevethan, M. Watkins, A. Schwarz, R. Wiesendanger und A. L. Shluger. “Chemical Resolution at Ionic Crystal Surfaces Using Dynamic Atomic Force Microscopy with Metallic Tips”. In: *Physical Review Letters* 106.21 (Mai 2011). DOI: 10.1103/physrevlett.106.216102.
- [Ter86] J. Tersoff. “Anomalous Corrugations in Scanning Tunneling Microscopy: Imaging of Individual States”. In: *Physical Review Letters* 57.4 (Juli 1986), S. 440–443. DOI: 10.1103/physrevlett.57.440.
- [TH83] J. Tersoff und D. R. Hamann. “Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope”. In: *Physical Review Letters* 50.25 (Juni 1983), S. 1998–2001. DOI: 10.1103/physrevlett.50.1998.
- [TH85] J. Tersoff und D. R. Hamann. “Theory of the scanning tunneling microscope”. In: *Physical Review B* 31.2 (Jan. 1985), S. 805–813. DOI: 10.1103/physrevb.31.805.
- [Tit+15] M.-M. Titirici, R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, D. S. Su, F. del Monte, J. H. Clark und M. J. MacLachlan. “Sustainable carbon materials”. In: *Chemical Society Reviews* 44.1 (2015), S. 250–290. DOI: 10.1039/c4cs00232f.
- [TRF16] L. Talirz, P. Ruffieux und R. Fasel. “On-Surface Synthesis of Atomically Precise Graphene Nanoribbons”. In: *Advanced Materials* 28.29 (Feb. 2016), S. 6222–6231. DOI: 10.1002/adma.201505738.
- [Tsc+a] J. Tschakert, D. Ebeling, Q. Zhong, P. Henkel, T. Schlöder, L. Chi, D. Mollenhauer und A. Schirmeisen. *Precise measuring of adsorption sites with CO functionalized afm probes on Cu(111), Ag(111) and Au(111)*. Manuskript in Arbeit.
- [Tsc+b] J. Tschakert, D. Ebeling, Q. Zhong, D. Martin-Jimenez, T. Schlöder, P. Henkel, S. Ahles, L. Chi, D. Mollenhauer, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. *Tunability of halogen bond assisted self assembly on Cu(111) and Au(111)*. Manuskript in Arbeit.

## Literatur

- [Tsc+18] J. Tschakert, Q. Zhong, D. Ebeling und A. Schirmeisen. “Ullmann-Kopplung von IBrTP auf Cu(111)”. Unveröffentlicht. 2018.
- [Voi15] B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 2015. DOI: 10.1007/978-3-662-45240-0.
- [Wan+11] W. Wang, X. Shi, S. Wang, M. A. V. Hove und N. Lin. “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.
- [Wan+19] L. F. Wan, E. S. Cho, T. Marangoni, P. Shea, S. Kang, C. Rogers, E. Zaia, R. R. Cloke, B. C. Wood, F. R. Fischer, J. J. Urban und D. Prendergast. “Edge-Functionalized Graphene Nanoribbon Encapsulation To Enhance Stability and Control Kinetics of Hydrogen Storage Materials”. In: *Chemistry of Materials* 31.8 (März 2019), S. 2960–2970. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b00494.
- [WHG14] A. J. Weymouth, T. Hofmann und F. J. Giessibl. “Quantifying Molecular Stiffness and Interaction with Lateral Force Microscopy”. In: *Science* 343.6175 (Feb. 2014), S. 1120–1122. DOI: 10.1126/science.1249502.
- [Wie03] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Methods and Applications*. CAMBRIDGE UNIV PR, 11. Juli 2003. 660 S. ISBN: 0521418100.
- [WIG12] J. Welker, E. Illek und F. J. Giessibl. “Analysis of force-deconvolution methods in frequency-modulation atomic force microscopy”. In: *Beilstein Journal of Nanotechnology* 3 (März 2012), S. 238–248. DOI: 10.3762/bjnano.3.27.
- [Wöl+89] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson und P. H. Lippel. “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.
- [XL16] W. Xu und T.-W. Lee. “Recent progress in fabrication techniques of graphene nanoribbons”. In: *Materials Horizons* 3.3 (2016), S. 186–207. DOI: 10.1039/c5mh00288e.
- [ZH09] H. J. Zandvliet und A. van Houselt. “Scanning Tunneling Spectroscopy”. In: *Annual Review of Analytical Chemistry* 2.1 (Juli 2009), S. 37–55. DOI: 10.1146/annurev-anchem-060908-155213.

- [Zha+11] A. Zhang, Y. Wu, S.-H. Ke, Y. P. Feng und C. Zhang. “Bandgap engineering of zigzag graphene nanoribbons by manipulating edge states via defective boundaries”. In: *Nanotechnology* 22.43 (Okt. 2011), S. 435702. DOI: 10.1088/0957-4484/22/43/435702.
- [Zho+18] Q. Zhong, D. Ebeling, J. Tschakert, Y. Gao, D. Bao, S. Du, C. Li, L. Chi und A. Schirmeisen. “Symmetry breakdown of 4,4'-diamino-p-terphenyl on a Cu(111) surface by lattice mismatch”. In: *Nature Communications* 9.1 (Aug. 2018). DOI: 10.1038/s41467-018-05719-y.
- [Zho+19] Q. Zhong, Y. Hu, K. Niu, H. Zhang, B. Yang, D. Ebeling, J. Tschakert, T. Cheng, A. Schirmeisen, A. Narita, K. Müllen und L. Chi. “Benzo-Fused Periacenes or Double Helicenes? Different Cyclodehydrogenation Pathways on Surface and in Solution”. In: *Journal of the American Chemical Society* 141.18 (Apr. 2019), S. 7399–7406. DOI: 10.1021/jacs.9b01267.
- [Zho18] Q. Zhong. “Rohdaten zur Verfügung gestellt von Qigang Zhong”. Private Konversation. 2018.
- [Zin+16] S. Zint, D. Ebeling, S. Ahles, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. “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.
- [Zin+17] S. Zint, D. Ebeling, T. Schlöder, S. Ahles, D. Mollenhauer, H. A. Wegner und A. Schirmeisen. “Imaging Successive Intermediate States of the On-Surface Ullmann Reaction on Cu(111): Role of the Metal Coordination”. In: *ACS Nano* 11.4 (März 2017), S. 4183–4190. DOI: 10.1021/acsnano.7b01109.



# Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre: Ich habe die vorgelegte Dissertation selbständig 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. 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, Ort

---

Unterschrift