

Strategien zur Entwicklung funktionalisierter Oberflächen auf Basis von Tetrapyrrolkomplexen

Porphyrine und Corrole an Metall/Organik-Grenzflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)

vorgelegt von

Jan Herritsch (M.Sc.)

aus Frankfurt am Main

Marburg an der Lahn, 2022

Die vorliegende Dissertation wurde in der Zeit zwischen 2018 und 2022 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. J. Michael Gottfried am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180) als Dissertation angenommen am: _____

Erstgutachter: Prof. Dr. J. Michael Gottfried

Zeitgutachter: Prof. Dr. Ralf Tonner-Zech

Tag der Disputation: _____

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

*Strategien zur Entwicklung funktionalisierter Oberflächen auf Basis von Tetrapyrrolkomplexen -
Porphyrine und Corrole an Metall/Organik-Grenzflächen*

eigenständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Es wurden keine anderen als die in dieser Arbeit angegebenen Quellen oder Hilfsmittel verwendet. Alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate wurden als solche gekennzeichnet.

Die Dissertation wurde in dieser oder einer ähnlichen Form noch bei keiner in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den _____

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	1
Abstract	3
I. Allgemeine Einleitung	5
1 Nanotechnologie	6
2 Porphyrine als Baueinheiten für Nanostrukturen nach Vorbild bekannter Biomoleküle	7
3 Profil dieser Arbeit	9
II. Methoden und theoretische Grundlagen	11
1 Photoelektronenspektroskopie	12
1.1 Photoelektrischer Effekt und Prinzip der Photoelektronenspektroskopie	12
1.2 Bindungsenergie und Signalform	13
1.3 Mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper	15
1.4 Änderung der Austrittsarbeit	16
1.5 Experimenteller Aufbau	16
2 Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie	17
2.1 Auswahlregeln und Dichroismus	17
2.2 Messprinzip	19
2.3 Verwendete Synchrotron-Endstationen	19
3 Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen	20
4 Rastertunnelmikroskopie	21
4.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt	21
4.2 Messprinzip und Abbild der lokalen Zustandsdichte	23
4.3 Instrumenteller Aufbau	24
5 Temperatur-programmierte Desorption	24

6	Experimentelle Details	25
6.1	Vorbereiten der Kristalloberflächen	25
6.2	Probenpräparation	25
7	Grundlagen quantenchemischer Rechnungen	26
7.1	Die Schrödinger-Gleichung	26
7.2	Grundlagen der Dichtefunktionaltheorie	27
7.3	Periodische Systeme	28
7.4	Dispersionskorrekturen	29
7.5	Verwendete Methoden	29
III.	Diskussion der Ergebnisse	31
1	Porphyrine und kontrahierte bzw. expandierte Ringsysteme: Grundlegende Eigenschaften	33
1.1	Zusammenhang zwischen allgemeiner Molekülstruktur und Aromatizität der freien Porphyrinbasen	34
1.2	Übersicht kontrahierter und expandierter Ringsysteme	38
1.3	Vergleich grundlegender Eigenschaften von Porphyrinen und Corrolen: Einfluss der Ringkontraktion auf Struktur, Aromatizität und NH-Azidität	40
1.4	Porphyrin- und Corrolkomplexe der Übergangsmetalle	45
2	Freie Corrol- und Porphyrinbasen auf den Münzmetall(111)-Oberflächen	51
2.1	Einführung und Beschreibung der untersuchten Verbindungen	52
2.2	XPS-Studie von H ₂ (OEP) und H ₃ (HEDMC) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche	54
2.3	Valenzspektren von H ₂ (OEP) und H ₃ (HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche	59
2.4	NEXAFS-Spektren von H ₂ (HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche	62
2.5	Oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung des H ₃ (HEDMC): Radikalischer Charakter von H ₂ (HEDMC) und Ladungstransfer bedingt durch Aromatizität	65
2.6	Berechnete Adsorbatstrukturen von H ₂ (P), H ₃ (C) und H ₂ (C) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche	67
2.7	Beziehung zwischen berechneter Adsorbatstruktur und NH-Reaktivität freier Corrolbasen	69
2.8	Einfluss des Substrats auf die elektronische Struktur von H ₃ (C) und H ₂ (C)	72
3	Selbstmetallierung einer freien Corrolbase auf der Cu(111)-Oberfläche und Potential der Kupfer-Corrolkomplexe in der Molekülelektronik	75
3.1	Einführung: Porphyrine und Corrole in der Molekülelektronik sowie Selbstmetallierung freier Porphyrinbasen auf Metall- und Metalloxid-Oberflächen	76
3.2	Selbstmetallierung von H ₃ (HEDMC) auf der Cu(111)-Oberfläche	78

3.3	Auswirkungen der Selbstmetallierung auf die berechnete Adsorbatstruktur	81
3.4	Ausblick und Perspektiven	85
4	Vergleich von Co(OEP) und Co(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche: Oberflächenkoordinationschemie nicht unschuldiger Liganden	87
4.1	Einführung: Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe nach Vorbild der Bioorganometallchemie zur Funktionalisierung von Oberflächen	88
4.2	XP-Spektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) in der Multilage und der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche	91
4.3	Valenzspektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche	96
4.4	Adsorbatstrukturen von Co(P) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche	98
5	Der Einfluss der Ringkontraktion auf die elektronische Struktur von Nickel-Tetrapyrrolkomplexen	103
5.1	Einführung	104
5.2	Diskussion der Ergebnisse	105
5.3	Zusammenfassung	111
6	Ni(OEP)-Monolagen auf Münzmetallen: Gemischtvalente Adsorbatstrukturen in Abhängigkeit der Oberfläche	113
6.1	Einführung	114
6.2	Ni(OEP)-Monolagen auf verschiedenen Münzmetall(111)-Oberflächen	115
6.3	Gemischtvalente Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche	117
6.4	Vergleich der Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-, der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche	130
6.5	Ni(OEP) auf der Cu(111)-Oberfläche	137
6.6	Zusammenfassung und Perspektiven	138
7	Nickel-Corrole auf Münzmetall(111)-Oberflächen: Zentralatom- versus Ligandenreduktion	141
7.1	Einführung	142
7.2	Direktmetallierung von H ₃ (HEDMC) und H ₂ (OEP) mit Nickel auf Münzmetall(111)- Oberflächen und Zustand des Zentralatoms in den erhaltenen Komplexen	144
7.3	Zentralatom- versus Ligandenreduktion	149
7.4	Zusammenfassung und Perspektiven	152
8	Direktmetallierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Lithium	155
8.1	Einführung	156
8.2	Direktmetallierung von H ₂ (TPP) mit Lithium: Monolithiiertes LiH(TPP) und dilithiiertes Li ₂ (TPP)	157
8.3	Strukturvorschlag für LiH(TPP) und Li ₂ (TPP) in der Gasphase	160
8.4	Zusammenfassung	162

9	Lithiierung der freien Corrolbase H₃(HEDMC)	163
9.1	Einführung	164
9.2	Theoretische Betrachtung der Direktmetallierung von Corrolen mit Lithium	165
9.3	Lithiierung von H ₃ (HEDMC): XPS	168
9.4	Lithiierung von H ₃ (HEDMC): TPD-MS	169
9.5	Zusammenfassung und Perspektiven	174
10	Neuartige Magnesium(II)-Corrolkomplexe: Synthese durch Festkörperreaktionen sowie Synthese auf der Ag(111)-Oberfläche	177
10.1	Einführung	178
10.2	Reaktion einer H ₃ (HEDMC)-Multilage mit Magnesium: XPS- und NEXAFS-Studie	180
10.3	Reaktion einer H ₃ (HEDMC)-Multilage mit Magnesium: TPD MS-Studie	186
10.4	Simultane Deposition von H ₃ (HEDMC) und Magnesium mit anschließender Sublimation	188
10.5	Theoretische Betrachtung möglicher Produkte anhand von Modellsystemen	190
10.6	Metallierung einer H ₂ (HEDMC)-Monolage mit Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche	191
10.7	Zusammenfassung	200
11	Metallierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Calcium: Ein Modellsystem für Calcium/Organik-Grenzflächen in optoelektronischen Bauelementen	201
11.1	Einführung	202
11.2	Energetische Betrachtung der Metallierungsreaktion von H ₂ (TPP) mit Calcium	203
11.3	Strukturvorschlag für Ca(TPP) in der Gasphase	204
11.4	Zusammenfassung	205
12	Neuartige Calcium(II)-Corrolkomplexe auf Münzmetalloberflächen	207
12.1	Einführung	208
12.2	Reaktion einer H ₃ (HEDMC)-Multilage mit Calcium	209
12.3	Reaktion einer H ₃ (HEDMC)-Monolage mit Calcium auf der Au(111)-Oberfläche	209
12.4	Reaktion einer H ₂ (HEDMC)-Monolage mit Calcium auf der Ag(111)-Oberfläche	212
12.5	Perspektiven	216
13	Blei(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin auf der Au(111)-Oberfläche: Adsorbatstruktur und Demetallierung bei hohen Temperaturen	219
13.1	Einführung	220
13.2	Adsorbatstruktur auf der Au(111)-Oberfläche	221
13.3	Demetallierungsreaktion	224
13.4	Zusammenfassung	229

14	Pb–Cu-Austausch ausgehend von Blei(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin auf der Cu(111)-Oberfläche	231
14.1	Einführung	232
14.2	XPS-Studie des Pb–Cu-Austauschs in einer Pb(TPP)-Monolage auf Cu(111)	233
14.3	STM-Studie der Adsorbatstruktur von Pb(TPP) auf Cu(111)	235
14.4	STM-Studie der Transmetallierung und Cyclodehydrierung von Pb(TPP)	237
14.5	Zusammenfassung	240
IV.	Ionenstrahldeposition	241
1	Einführung und Vorarbeiten	241
2	Aufbau und Funktionsweise sowie vorgenommene Änderungen	243
2.1	Allgemeiner Aufbau und Beschreibung des Vakuumsystems	243
2.2	Elektrosprayionisation	244
2.3	Transferkapillare	247
2.4	Ionentrichter	248
2.5	Quadrupole	252
2.6	Detektor	255
3	Python-Programm zum Auslesen verschiedener Geräte	257
3.1	Ablauf des Programms <i>readout.py</i> im Detail	258
3.2	Temperaturmessung mit einem Mikrocontroller	265
3.3	Anwendung der Programme <i>readout.py</i> und <i>readout_GUI.py</i> bei der Ionenstrahldeposition	267
4	Ausblick und Perspektiven für die Ionenstrahldeposition	269
4.1	Erweiterungen der aktuellen Apparatur	269
4.2	Neue Anwendungsfelder für die Ionenstrahldeposition	270
	Zusammenfassung	273
	Anhang	281
A-1	Anhang zu Kapitel 1	282
A-2	Anhang zu Kapitel 2	290
A-3	Anhang zu Kapitel 3	307
A-4	Anhang zu Kapitel 4	308

Inhaltsverzeichnis

A-5	Anhang zu Kapitel 5	313
A-6	Anhang zu Kapitel 6	322
A-7	Anhang zu Kapitel 7	330
A-8	Anhang zu Kapitel 8	336
A-9	Anhang zu Kapitel 9	342
A-10	Anhang zu Kapitel 10	355
A-11	Anhang zu Kapitel 11	366
A-12	Anhang zu Kapitel 12	369
A-13	Anhang zu Kapitel 13	374
A-14	Anhang zu Kapitel 14	381
B	Konstruktionszeichnungen	385
Literaturverzeichnis		389
Publikationen		411
Lebenslauf		415

Kurzzusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Zusammenhang zwischen Struktur und molekularen Eigenschaften adsorbierter Porphyrine auf Münzmetalloberflächen im Ultrahochvakuum untersucht. Dabei kommen die oberflächenempfindlichen Methoden der Photoelektronen- und Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie sowie die Rastertunnelmikroskopie und die Beugung niederenergetischer Elektronen zum Einsatz. Die experimentellen Ergebnisse werden durch quantenchemische Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie ergänzt.

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit ist der Einfluss der Ringgröße des Porphyrin-Makrozyklus auf die molekularen Eigenschaften und die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle mit einem Metallsubstrat. Dieser Einfluss wird durch den systematischen Vergleich zwischen Porphyrinen und Corrolen untersucht. Letztere besitzen im Allgemeinen eine kleinere Ringgröße und fungieren als trianionische Liganden. Es werden die grundlegenden Eigenschaften von Corrolen und Porphyrinen beschrieben und mittels quantenchemischer Rechnungen an Modellsystemen in der Gasphase veranschaulicht. Insbesondere wird durch den Vergleich zwischen Porphin und Corrol der Einfluss einer Ringkontraktion auf die Struktur, die Aromatizität, die NH-Azidität und die elektronischen Eigenschaften sowie die Metall-Ligand-Bindung entsprechender Übergangsmetallkomplexe aufgezeigt. Anhand von adsorbierten Monolagen einer alkylsubstituierten freien Porphyrinbase und einer entsprechenden Corrolbase wird der Einfluss der Struktur auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche herausgestellt. Im Falle der Corrolbase zeigt sich eine oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung unter Bildung einer formal radikalischen Spezies. Durch einen Elektronenübertrag von der Metalloberfläche auf das adsorbierte Molekül wird die Aromatizität des π -Elektronensystem wiederhergestellt. Auf der Cu(111)-Oberfläche konnte eine Selbstmetallierungsreaktion der freien Corrolbase unter Bildung eines Kupfer-Corrolkomplexes beobachtet werden.

Der Zusammenhang zwischen komplexiertem Zentralatom, Struktur des Liganden und Wahl der Substratoberfläche wird in einer vergleichenden Studie von Porphyrin- und Corrolkomplexen des Cobalts und Nickels herausgestellt. Es wird gezeigt, welchen Einfluss die Ringkontraktion auf die Metall-Ligand-Bindung sowie den elektronischen Zustand des Zentralatoms hat und welche Rolle die Oberfläche dabei einnimmt. Die Ringkontraktion führt zu einer wesentlich stärkeren Wechselwirkung des Cobalt-Corrolkomplexes mit der Ag(111)-Oberfläche als bei dem entsprechenden Porphyrinkomplex. Im Falle des Porphyrinkomplexes des Nickels wird in Abhängigkeit der verwendeten Oberfläche

eine Reduktion des Zentralatoms beobachtet. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche bleibt der Ni²⁺-Zustand erhalten, während es auf der Ag(111)-Oberfläche zu der Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur kommt. In dieser Struktur unterliegt ein gewisser Anteil der Metallzentren einer Reduktion durch einen Elektronentransfer von der Substratoberfläche. Die Struktur kann über den Bedeckungsgrad sowie über die Oberflächenterminierung modifiziert werden. Auf der Cu(111)-Oberfläche kommt es hingegen zu einer Reduktion aller Zentralatome. Der Corrolkomplex des Nickels weist ein Zentralatom in der formalen Oxidationsstufe +2 auf, wobei der Ligand formal oxidiert vorliegt. Im adsorbierten Molekül kommt es in Abhängigkeit der verwendeten Substratoberfläche zur Reduktion des Liganden, während der Ni²⁺-Zustand des Zentralatoms erhalten bleibt. Dadurch wird gezeigt, wie über die Ringgröße des Makrozyklus gesteuert werden kann, ob eine oberflächeninduzierte Reduktion des Zentralatoms oder des Liganden eintritt.

Trotz ihrer interessanten molekularen Eigenschaften existieren bisher nur wenige Studien zu Porphyrin- und Corrolkomplexen der s-Block-Metalle. Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Beschreibung neuartiger Porphyrin- und Corrolkomplexe des Lithiums, Magnesiums und Calciums. Mithilfe eines entwickelten Computerprogramms werden die Massenspektren dieser Verbindungen anhand der natürlichen Isotopensignatur der Molekülionen und ihrer möglichen Fragmente ausgewertet. Zudem werden hinsichtlich der Corrolkomplexe des Magnesiums und Calciums die Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle auf Au(111) und Ag(111) näher charakterisiert.

Anhand eines adsorbierten Blei-Porphyrinkomplexes wird sowohl eine Demetallierungs- als auch eine Transmetallierungsreaktion untersucht. Auf Au(111) kann eine Demetallierung, auf Cu(111) eine Transmetallierung beobachtet werden.

Diese Arbeit enthält zudem Konstruktionsarbeiten an einer Apparatur zur Ionenstrahldeposition durch Elektrosprayionisation. Dabei wurde neben baulichen Veränderungen zur Optimierung der Quadrupole auch ein Computerprogramm zum Auslesen verschiedener Messgeräte entwickelt.

Abstract

This thesis examines the relationship between structure and molecular properties of adsorbed porphyrins on coinage metal surfaces using surface-sensitive methods under ultra-high vacuum conditions. The employed experimental methods include photoelectron spectroscopy and near edge X-ray absorption fine structure spectroscopy as well as scanning tunneling microscopy and low-energy electron diffraction. The experimental results are supported by quantum chemical calculations within the framework of density functional theory.

The main focus of this thesis lies on the relationship between the size of the porphyrin macrocycle and the molecular properties as well as the interaction of an adsorbed porphyrin with the underlying substrate. The influence of the ring size is systematically investigated by comparing porphyrins and corroles. The latter contain a smaller macrocycle and act as trianionic ligands. On the basis of quantum chemical calculations of the parent porphyrin and corrole macrocycles, the fundamental properties of both molecules are discussed. In particular, the influence of the porphyrin ring contraction on the molecular structure, aromaticity, NH acidity, and electronic properties as well as the metal–ligand bond are investigated. Using monolayers of an alkyl substituted free-base porphyrin and a similar corrole on the Au(111), Ag(111), and Cu(111) surface, the effect of the smaller ring size on the adsorbate interactions is studied experimentally. In case of the free-base corrole a surface-induced NH dehydrogenation and the formation of a radical is observed. As a result of an electron transfer emerging from the metal surface, the molecule is reduced and the aromaticity is re-established. On Cu(111) the corrole is affected by an on-surface reaction with a copper adatom forming a copper corrole complex.

The relationship between the central metal atom, the ligand structure, and the choice of the substrate material are investigated by a comparative study of cobalt porphyrin and corrole complexes as well as their nickel equivalents. The influence of the ring contraction on the metal–ligand bond and the electronic state of the central atom as well as the role of the substrate are elucidated. On Ag(111), the smaller macrocycle of the cobalt corrole complex interacts more strongly with the metal substrate than the corresponding cobalt porphyrin complex. In case of the nickel porphyrin a reduction of the central atom is observed depending on the substrate used. On the relatively inert Au(111) surface the Ni^{2+} state is preserved upon adsorption, while the formation of a peculiar mixed-valence adsorbate structure occurs on the more reactive Ag(111) surface. In this structure a certain fraction of the nickel atoms is reduced by an electron transfer from the metal surface to the porphyrin complex. The mixed-valence structure can

Abstract

be further modified by decreasing the overall molecular coverage or using a different substrate lattice. On the even more reactive Cu(111) surface all nickel centers are uniformly reduced. The studied nickel corrole complex exhibits a Ni^{2+} central atom. As a result, the ligand is formally oxidized. Thus, in the adsorbed molecule the Ni^{2+} state of the central atom is preserved and the corrole ligand is reduced depending on the substrate used. Thereby the ring size of the ligand's macrocycle can be used to control whether an electron transfer from the substrate leads to a reduction of the incorporated central atom or the ligand.

Despite their interesting properties porphyrin and corrole complexes of s-block metals have not yet been studied extensively. Another major aspect of this thesis is to report on novel porphyrin and corrole complexes of lithium, magnesium and calcium. Mass spectra are evaluated based on the isotopic signature of the molecular ion and possible fragments by using a self-developed software. In addition magnesium and calcium corrole complexes adsorbed on Au(111) and Ag(111) are investigated further.

Moreover, the on-surface demetalation and transmetalation are investigated using a labile lead porphyrin complex. On Au(111) a demetalation of the porphyrin complex takes place while a transmetalation was observed on Cu(111). Here, the central lead atom is exchanged by an adatom of the copper surface.

This thesis also contains a contribution to the development of an electrospray ionization ion beam deposition device. In addition to an optimization of the quadrupoles and other constructional changes, a computer software was developed to read out various measuring instruments.

Teil I

Allgemeine Einleitung

Der globale Wandel als Folge des weltweit steigenden Energiebedarfs und der Ausbeutung nicht-erneuerbarer Rohstoffe stellt unsere Gesellschaft vor gewaltige Herausforderungen.^[1,2] Die Entwicklung neuartiger Technologien ist das zentrale Thema, um die Krisen der Zukunft zu bewältigen und die Abhängigkeiten von den endlichen Ressourcen unseres Planeten zu reduzieren.^[3,4]

Neue und innovative Lösungsansätze finden stets ihren Ursprung in der Grundlagenforschung. Ausgehend von der Wissensbasis aus der Grundlagenforschung können neuartige Technologien hervorgebracht werden und die Entwicklung dieser Technologien bis zur Anwendung in die Praxis vorangetrieben werden.^[5]

„The principal applications of any sufficiently new and innovative technology always have been – and will continue to be – applications created by that technology.“, H. Kroemer.^[5]

Vor diesem Hintergrund haben die Vereinten Nationen das Jahr 2022 zum „Internationalen Jahr der Grundlagenforschung für nachhaltige Entwicklung“ gekürt, um auf die Bedeutung von Forschung ohne direkten Anwendungsbezug für die Bewältigung von zukünftigen Herausforderungen unserer Gesellschaft aufmerksam zu machen.^[6]

1 Nanotechnologie

Im Jahre 1959 stellte R. Feynman seine Vision „*There’s plenty of room at the bottom*“ vor, in der zukünftige technische Bauteile – nach Vorbild biologischer Systeme – nunmehr aus wenigen Atomen bestehen könnten.^[7] Ein prominentes Beispiel für eine solche Technologie ist die Informationsspeicherung in Form von Desoxyribonukleinsäuren (DNS)^[8], welche etablierten Speichermedien hinsichtlich der Haltbarkeit, der benötigten Energie und der Datendichte deutlich überlegen ist.^[9–11] Die Forschung und Entwicklung von derartigen Funktionsmaterialien auf Nanoebene ($< 100 \text{ nm}$ ^[12]) wird als Nanotechnologie bezeichnet (Abb. 1.01) und umfasst zweidimensionale Materialien^[13], eindimensionale Strukturen^[14] sowie Nanopartikel und einzelne Moleküle.

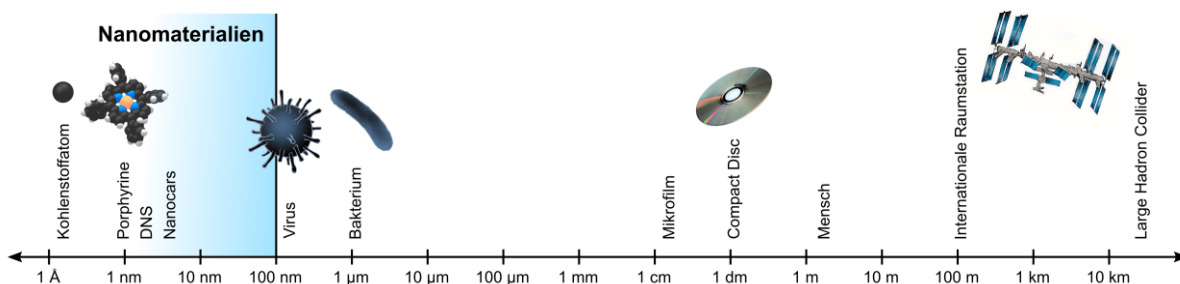


Abb. 1.01: Größenvergleich zwischen unterschiedlichen technischen Bauteilen und organischen Strukturen vom größten Teilchenbeschleuniger (Large Hadron Collider, CERN) bis hin zum einzelnen Kohlenstoffatom. Der Bereich der Nanomaterialien unterhalb von 100 nm ^[12] ist farblich (*blau*) hervorgehoben.

Durch die Miniaturisierung sind molekulare Strukturen von immenser Komplexität zugänglich, mit denen hoch spezialisierte und effiziente Funktionsmaterialien erzeugt werden können. Diese Bauteile bieten u.a. eine potentiell höhere Präzision und neuartige Funktionen, zeichnen sich durch einen geringeren Energieverbrauch aus und benötigen in ihrer Herstellung insgesamt weniger Material.^[7] Infolge der Miniaturisierung müssen physikalische Phänomene, wie quantenphysikalische Effekte, beachtet werden, welche in herkömmlichen Bauteilen nur eine untergeordnete Rolle spielen.^[7] Die Volumeneigenschaften des Materials verlieren an Bedeutung, während Oberflächen- und Grenzflächeneffekte in den Vordergrund treten. Solche Effekte an Ober- und Grenzflächen können gezielt genutzt werden und eröffnen vielfältige Möglichkeiten zur Entwicklung neuartiger Funktionen („*The interface is the device*“, H. Kroemer^[5]).

Nanostrukturen können beispielsweise durch die Selbstorganisation von Molekülen^[15–17], durch Synthese auf einer Substratoberflächen oder durch die Manipulation von einzelnen Molekülen oder Atomen auf einer Oberfläche^[18–20] erhalten werden. Der Vorteil dieser Verfahren liegt nicht nur in der Realisierung von kleinen Strukturen, sondern auch in der Kontrolle der Topologie auf atomarer Ebene, wodurch die Eigenschaften der Materialien gezielt beeinflusst werden können.

Die Eigenschaften von Nanomaterialien unterscheiden sich grundlegend von den Volumeneigenschaften eines Materials. Die Erforschung von Effekten an Oberflächen und Grenzflächen stellt eine besondere Herausforderung dar – „*Gott schuf das Volumen, der Teufel die Oberfläche*“, W. Pauli. Die

Grundlagenforschung zu Eigenschaften einzelner molekularer Modellsysteme an Grenzflächen dient dazu, eine fundierte Wissensbasis über die unterschiedlichen Effekte und Phänomene an diesen Grenzflächen zu erlangen.

2 Porphyrine als Baueinheiten für Nanostrukturen nach Vorbild bekannter Biomoleküle

Porphyrene^[21–23] und andere zyklische Tetrapyrrole^[24] sind häufig verwendete molekulare Einheiten zum Aufbau von Nanostrukturen auf Substratoberflächen. Sie fungieren als vierzählige Liganden und bilden mit einer Vielzahl an Elementen stabile Komplexe, in denen das Zentralatom in der Regel in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung vorliegt. Aufgrund dessen eignen sich Porphyrinkomplexe besonders, um aktive Metallzentren in Oberflächenstrukturen zu integrieren.

Porphyrene und die entsprechenden Komplexe finden sich in bekannten und weit verbreiteten Biomolekülen wieder. Unter anderem bildet der Porphyrinring (Abb. 2.01, a) das Grundgerüst für eine Vielzahl von Naturfarbstoffen, welche unterschiedliche hoch spezialisierte Funktionen in lebenden Organismen erfüllen. Die verschiedenen Biomoleküle unterscheiden sich in der Struktur des Liganden sowie dem enthaltenen Zentralatom, was eng mit der jeweiligen Funktion des Moleküls in lebenden Organismen verknüpft ist.^[25–27]

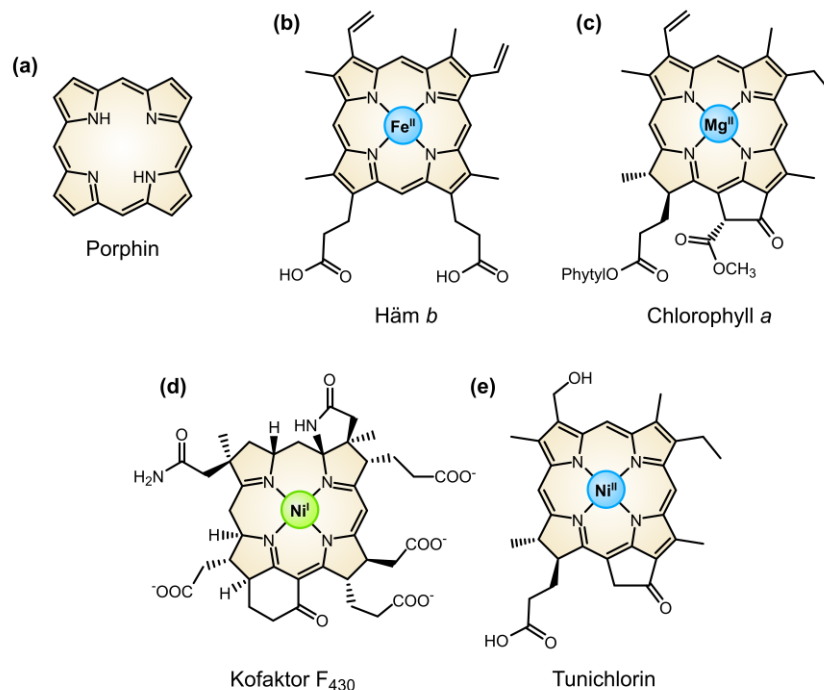


Abb. 2.01: Strukturformel des Porphins (a), welches das Grundgerüst der Porphyrine bildet. Dieses findet sich in zahlreichen Biomolekülen wieder, wie Häm b (b), Chlorophyll a (c), Kofaktor F₄₃₀ (d) sowie Tunichlorin (e).

Das Grundgerüst der Häme (Abb. 2.01, *b*) stellt ein Eisen(II)-Porphyrinkomplex dar. Häme zeichnen sich durch eine vielseitige Koordinationschemie aus und besitzen die Fähigkeit, Gasmoleküle reversibel zu binden. Sie übernehmen in lebenden Organismen zahlreiche Funktionen und sind u.a. als roter Farbstoff am Sauerstofftransport im Blutkreislauf der meisten Wirbeltiere beteiligt.^[28] Chlorophylle (Abb. 2.01, *c*) sind essentieller Bestandteil der Lichtsammelkomplexe Photosynthese-betreibender Organismen. Sie enthalten ein zentrales, redox-inertes Magnesiumatom.^[27,29] Ein natürlich vorkommender Nickel-Porphyrinkomplex ist der Kofaktor F₄₃₀ (Abb. 2.01, *d*), welcher an dem Stoffwechsel von Methanogenese-betreibenden Archaeobakterien beteiligt ist.^[27,30] Der Komplex zeichnet sich durch ein teilweise hydriertes und flexibles Porphyrin-Grundgerüst aus. Ein anderer natürlicher Nickel-Porphyrinkomplex ist das Tunichlorin (Abb. 2.01, *e*), welches aus Manteltieren isoliert werden konnte.^[31]

Der Naturfarbstoff Cobalamin bzw. Vitamin B₁₂ (Abb. 2.02) besitzt einen Corrinring, welcher ein zentrales Cobaltatom enthält und im Vergleich zum Porphyrinring etwas kleiner ist. In der Ausgangsform liegt das Zentralatom sechsfach koordiniert in der formalen Oxidationsstufe +3 vor (Abb. 2.02, *a*). Durch reduktive Eliminierung der axialen Liganden können noch weitere Formen des Cobalamins erhalten werden (Abb. 2.02, *b, c*). Dabei führt die Veränderung der Koordinationsumgebung zu einer Reduktion des zentralen Cobaltatoms. Jede der Cobalamin-Formen hat eine spezifische Aufgabe im jeweiligen Organismus.^[25,27]

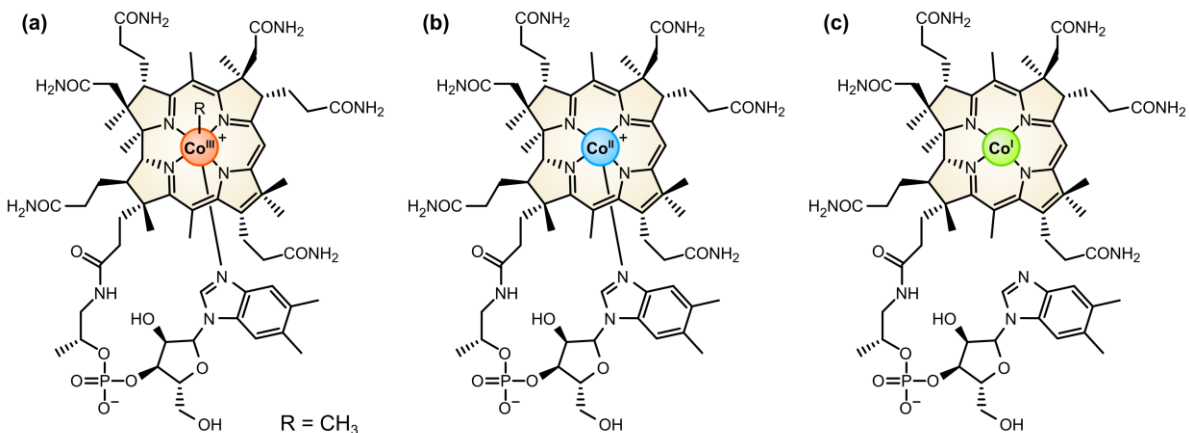


Abb. 2.02: Strukturformel des Methyl-Cobalamins (*a*), aus welchem sich durch reduktive Eliminierung der axialen Liganden des Cobalt-Zentralatoms zwei weitere Formen (*b, c*) erhalten lassen. Jede Form des Cobalamins hat seine individuelle Funktion im jeweiligen Organismus.

Nach Vorbild der natürlich vorkommenden Porphyrinkomplexe können verschiedene Strategien entwickelt werden, um Porphyrin-basierte Oberflächenstrukturen zu modifizieren und auf diese Weise die chemischen und (opto-)elektronischen Eigenschaften der Komplexe auf verschiedene Funktionen anzupassen.

- I. Die Wahl des Zentralatoms bietet ein vielseitiges Werkzeug, um die Eigenschaften der Porphyrine grundlegend zu verändern (Abb. 2.03, *a*). Beispielsweise enthalten Häme ein zentrales Übergangsmetallatom und zeichnen sich durch eine vielseitige Koordinationschemie aus. Im Fall der

Chlorophylle stehen die optoelektronischen Eigenschaften des Komplexes im Vordergrund, wobei das zentrale Magnesiumatom der Stabilität sowie der festen räumlichen Anordnung im Lichtsammelkomplex dient. Damit sind beide Porphyrin-Derivate optimal auf ihre Funktion – dem Sauerstofftransport im Blutkreislauf (Häme) und der Photosynthese (Chlorophyll) – abgestimmt.

- II. Das Ligandengerüst der Porphyrine kann vielseitig modifiziert werden. Cobalamine weisen beispielsweise eine kleinere Ringgröße des Makrozyklus auf, was einen direkten Einfluss auf die entsprechende Metall-Ligand-Bindung hat (Abb. 2.03, *b*). Zudem kann eine Modifikation am peripheren Ligandengerüst stattfinden, wodurch Verknüpfungsstellen zum Aufbau größerer zweidimensionaler Netzwerke der Porphyrine eingesetzt werden können.^[21]
- III. Durch die axiale Koordination des Zentralatoms kann darüber hinaus die elektronische Struktur eines Porphyrinkomplexes verändert werden. Im Falle eines flach adsorbierten Moleküls auf einer Substratoberfläche kann die Oberfläche ebenfalls als axialer Ligand betrachtet werden, welcher mit dem Zentralatom in Wechselwirkung tritt (Abb. 2.03, *c*). Diese Wechselwirkung ist beispielsweise relevant bei der Reaktion eines adsorbierten Porphyrinkomplexes mit einem Gasmolekül, welches an das Zentralatom in *trans*-Position zur Oberfläche bindet. Dieser Effekt wird auch als *trans*-Effekt der Oberfläche (engl. *surface trans effect*) bezeichnet.^[32]

Das Zusammenspiel der verschiedenen Modifikationen bietet eine breite Palette um die Eigenschaften der Porphyrinkomplexe als Baueinheiten für neuartige Nanostrukturen zielgerichtet anzupassen und spezifische sowie selektive Funktionsmaterialien zu generieren.

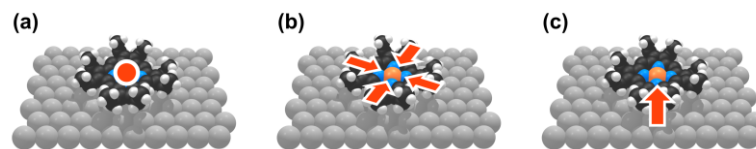


Abb. 2.03: Verschiedene Strategien zur Entwicklung neuartiger Funktionsoberflächen auf Basis von Porphyrinkomplexen. Die chemischen und (opto-)elektronischen Eigenschaften können durch Wahl des Zentralatoms (*a*), durch Modifikation des Liganden (*b*) oder durch die Wechselwirkung des Komplexes mit dem darunterliegenden Substrat als axiale Koordination (*c*) modifiziert werden.

3 Profil dieser Arbeit

Porphyrine haben sich als besonders vielseitige Baueinheiten in der Synthese von Nanomaterialien und der Funktionalisierung von Oberflächen bewährt.^[33,34] Die Eigenschaften von Porphyrinen lassen sich nach Vorbild bekannter Biomoleküle modifizieren. Adsorbierte Porphyrine auf einer Oberfläche weisen komplexe Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen auf, welche bislang nur unvollständig verstanden sind und häufig nicht systematisch untersucht wurden.

Diese Arbeit liefert einen Beitrag zum Verständnis komplexer Wechselwirkungen von adsorbierten Porphyrinen und Porphyrinkomplexen mit Münzmetall-Substratoberflächen. Im Fokus stehen dabei

unterschiedliche Strategien, um die Eigenschaften der adsorbierten Moleküle gezielt zu modifizieren und kontrollieren.

Der Zusammenhang zwischen Molekülstruktur und den grundlegenden Eigenschaften von freien Porphyrinbasen wird näher untersucht. Über den Vergleich von Porphyrinen und Corrolen, welche eine Struktur mit kleinerer Ringgröße aufweisen, wird der Einfluss der Molekülstruktur auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen der adsorbierten Moleküle auf unterschiedlichen Münzmetalloberflächen untersucht.

Ein Schwerpunkt bilden die Porphyrinkomplexe und -Corrolkomplexe der späten Übergangsmetalle, wobei der Bezug zwischen Struktur des Liganden, dem eingeschlossenen Zentralatom sowie den Wechselwirkungen mit unterschiedlichen Münzmetalloberflächen im Vordergrund steht.

Im Gegensatz zu häufig untersuchten Übergangsmetall-Porphyrinkomplexen gibt es im Hinblick auf entsprechende Komplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle bisher wenige systematische Untersuchungen und einige Lücken insbesondere im Bereich der Corrolkomplexe. Die Verbindungen der s-Block-Metalle sind insbesondere aufgrund ihrer Moleküleigenschaften interessant. Für potentielle Anwendungen sind die gute Verfügbarkeit und eine hohe Umweltverträglichkeit der Metalle entscheidend. Zudem dienen Porphyrinkomplexe der s-Block-Metalle als Modellsystem für Metall/Organik-Grenzflächen an Metallelektroden.

Darüber hinaus werden im Rahmen dieser Arbeit chemische Reaktionen an der Metall/Organik-Grenzfläche untersucht, die zu einer Veränderung des Zentralatoms von Porphyrinkomplexen führen. Im Zuge dessen wird eine Demetallierungs- und eine Transmetallierungsreaktion von einem Porphyrinkomplex eines p-Block-Metalls auf Münzmetalloberflächen beschrieben.

Teil II

Methoden und theoretische Grundlagen

Im Rahmen dieser Arbeit werden unterschiedliche oberflächenanalytische Methoden zur Charakterisierung von Materialien auf Basis von Tetrapyrrolen und Tetrapyrrolkomplexen an Grenzflächen und Oberflächen eingesetzt. In dem nachfolgenden Teil werden zunächst die theoretischen Grundlagen der verwendeten Methoden sowie die experimentellen Einzelheiten zusammengefasst. Zur weiteren Beschreibung der untersuchten Verbindungen und als Unterstützung zur Auswertung der experimentellen Ergebnisse werden an einigen Stellen dieser Arbeit quantenchemische Modellrechnungen durchgeführt und daher erfolgt abschließend eine kurze Beschreibung der verwendeten theoretischen Methoden.

1 Photoelektronenspektroskopie

Unter dem Begriff der Photoelektronenspektroskopie werden Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen, welche auf dem photoelektrischen Effekt beruhen, zusammengefasst. Je nach verwendeter Anregungsenergie werden dabei die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) und die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (engl. *ultraviolet photoelectron spectroscopy*, UPS) unterschieden.^[35,36]

1.1 Photoelektrischer Effekt und Prinzip der Photoelektronenspektroskopie

Ein Photon kann mit Materie in Wechselwirkung treten, wodurch das bestrahlte Atom ionisiert wird und es zur Emission eines Elektrons kommt. Dieser Effekt wird als photoelektrischer Effekt bezeichnet und kann durch Gleichung 1.01 beschrieben werden. Die kinetische Energie des emittierten Elektrons E_{kin} setzt sich dabei aus der Energie des eingestrahlt Photons $E_{h\nu}$ abzüglich der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper E_B und der Austrittsarbeit φ der Oberfläche zusammen. Eine weitere Beschreibung der beiden Größen E_B und φ erfolgt in Abschnitt 1.2 bzw. Abschnitt 1.6.

$$E_{\text{kin}} = E_{h\nu} - E_B - \varphi \tag{1.01}$$

E_{kin} = kinetische Energie, $E_{h\nu}$ = Energie des Photons,
 E_B = Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper,
 φ = oberflächenspezifische Austrittsarbeit.

In der Photoelektronenspektroskopie werden die emittierten Photoelektronen in Abhängigkeit ihrer kinetischen Energie detektiert. In der Regel steht die Probe im elektrischen Kontakt mit dem Analysator d.h. Probe und Analysator besitzen eine gemeinsame Fermi-Energie E_F (Abb. 1.01). Die gemessene

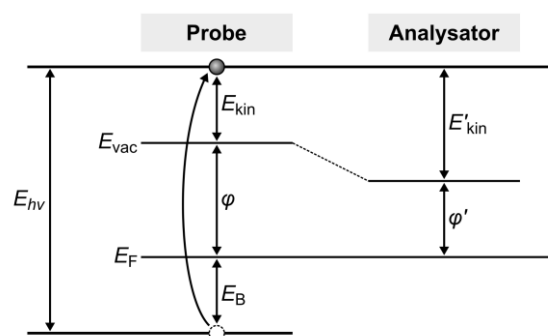


Abb. 1.01: Zusammenhang relevanter Energieniveaus der Photoelektronenspektroskopie. Probe und Analysator stehen miteinander im elektrischen Kontakt und besitzen eine gemeinsame Fermi-Energie E_F . Die gemessene kinetische Energie E'_{kin} weicht von der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons E_{kin} um die Differenz der Austrittsarbeit der Probe φ und der des Analysators φ' ab.

kinetische Energie der Photoelektronen E'_{kin} ergibt sich nach Gleichung 1.02 unter Berücksichtigung der Austrittsarbeit des Analysators φ' . Wenn die Austrittsarbeit des Analysators bekannt ist, wird die Bindungsenergie E_B erhalten, ohne zuvor die Austrittsarbeit der Probe φ zu bestimmen.

$$E'_{\text{kin}} = E_{h\nu} - E_B - \varphi' \quad (1.02)$$

E'_{kin} = gemessene kinetische Energie, φ' = Austrittsarbeit des Analysators.

1.2 Bindungsenergie und Signalform

In erster Näherung kann die Bindungsenergie $E_B(i)$ eines Elektrons i in einem Atom mit der negativen Orbitalenergie $\varepsilon(i)$ angenähert werden (Gleichung 1.03). Im Rahmen dieses sogenannten Koopmans Theorems bzw. der *frozen orbital approximation* werden jegliche Effekte der Relaxation des kernnahen Elektronenlochs, welches im Zuge der Photoionisation entsteht, außer Acht gelassen.^[37] Damit setzt sich die so erhaltene Bindungsenergie lediglich aus Effekten des Anfangszustands vor der Ionisation zusammen.

$$E_B(i) = -\varepsilon(i) \quad (1.03)$$

ε = Orbitalenergie.

Eine genauere Beschreibung erfolgt unter Berücksichtigung der Beiträge sowohl des Anfangszustands als auch des Endzustands. Als Anfangszustand wird dabei das Atom vor dem Prozess der Photoionisation und als Endzustand das ionisierte Atom nach Emission des Photoelektrons bezeichnet. Die Bindungsenergie E_B eines Elektrons i in einem Atom mit einer Gesamtanzahl von n Elektronen kann als Differenz der Gesamtenergie des Ions im Endzustand $E_{\text{tot,final}}(n-1)$ und der Gesamtenergie des Atoms im Anfangszustand $E_{\text{tot,initial}}(n)$ formuliert werden (Gleichung 1.03).^[38]

$$E_B(i) = E_{\text{tot,final}}(n-1) - E_{\text{tot,initial}}(n) \quad (1.04)$$

$E_{\text{tot,final}}(n-1)$ = Gesamtenergie des Endzustands,
 $E_{\text{tot,initial}}(n)$ = Gesamtenergie des Anfangszustands.

Anfangszustand

In erster Linie wird die Bindungsenergie eines Elektrons in einem Atom durch die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Elektron und der positiven Kernladung bestimmt. Für die verschiedenen Elemente ergeben sich spezifische Zustände für die gebundenen Elektronen, welche durch die Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl bzw. Drehimpulsquantenzahl l charakterisiert werden. Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt die Bindungsenergie aufgrund der einhergehenden Zunahme der positiven Kernladung stark zu. Dies führt zu einer derart großen Aufspaltung, dass element-spezifische Signale erhalten werden. Neben diesen attraktiven Wechselwirkungen mit der positiven Kernladung tragen zudem auch repulsive Coulomb-Wechselwirkungen mit der restlichen Elektronenhülle sowie intraatomare Coulomb-Wechselwirkungen zu der Bindungsenergie eines Elektrons bei.

Somit enthält die Bindungsenergie eines Elektrons auch Informationen über die elektronische Struktur bzw. den chemischen Zustand des jeweiligen Atoms.

Gebundene Elektronen, welche eine Drehimpulsquantenzahl $l > 0$ aufweisen, besitzen eine winkelabhängige Wellenfunktion. In diesem Fall kommt es zu einer Wechselwirkung zwischen den magnetischen Feldern des Eigendrehimpulses des Elektrons (= Spin) und des Bahndrehimpulses. Die magnetische Spinquantenzahl m_s beschreibt die Orientierung des Spins relativ zum Bahndrehimpuls und kann die Werte von $m_s = \pm s$ einnehmen, wobei $s = 1/2$ die Spinquantenzahl ist. Dadurch ergeben sich zwei mögliche Ausrichtungen des Spins relativ zum Bahndrehimpuls des Elektrons, woraus eine Gesamtdrehimpulsquantenzahl $j = |l \pm s|$ eines gebundenen Elektrons hervorgeht. Die daraus resultierende Aufspaltung der Bindungsenergie in ein Dublett wird als Spin-Bahn-Aufspaltung bezeichnet. Folglich kommt es zu einer Aufspaltung der p-Orbitale ($l = 1$) in ein entsprechendes $p_{3/2}$ - (für $j = 3/2$) und $p_{1/2}$ -Niveau (für $j = 1/2$) und der d-Orbitale ($l = 2$) in ein $d_{5/2}$ - und ein $d_{3/2}$ -Niveau *et cetera*. Das Verhältnis der beobachteten Signale eines Dubletts ist dabei über die Entartung der Zustände ($2j + 1$) gegeben. Die Spin-Bahn-Aufspaltung ist abhängig von der effektiven positiven Kernladung, welche auf das jeweilige Elektron wirkt. Dementsprechend ist die Aufspaltung bei den Rumpfelektronen stärker ausgeprägt als im Valenzbereich und nimmt im Allgemeinen mit steigender Ordnungszahl sowie steigender Quantenzahl n und Nebenquantenzahl l zu.

Endzustand

Im Zuge der Photoionisation kommt es zur Bildung eines kernnahen Elektronenlochs, welches unmittelbar durch elektrostatische oder magnetische Wechselwirkungen zu einer Veränderung der kinetischen Energie des emittierten Photoelektrons (d.h. der detektierten Bindungsenergie) führt.

Des Weiteren trägt die Lebensdauer sowie die Relaxation oder elektronische Anregungen des ionisierten Atoms nach der Photoelektronenemission zu der Signalform bei. Im Zuge der Photoionisation kann es zu elektronischen Übergängen im Valenzbereich des Atoms kommen, wobei ein Valenzelektron in ein unbesetztes Orbital angeregt wird (Abb. 1.02). Die kinetische Energie des emittierten Photoelektrons nimmt dabei um die Anregungsenergie des elektronischen Übergangs ab. Das daraus resultierende

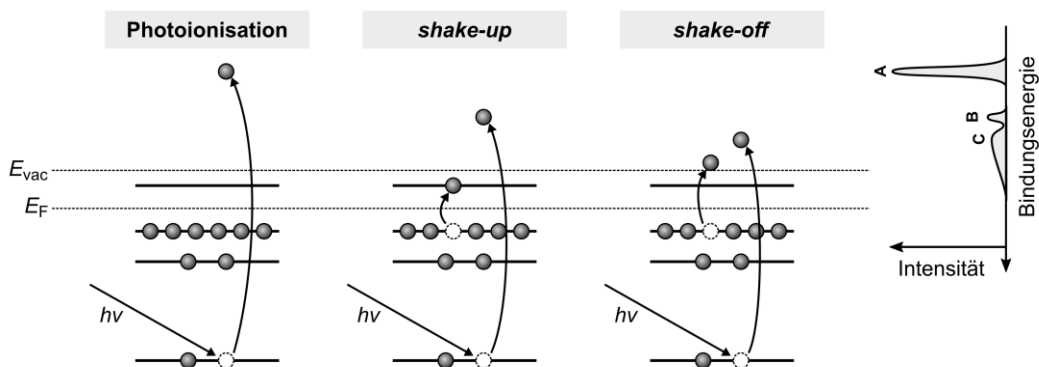


Abb. 1.02: Schematische Darstellung des *shake-up*- und des *shake-off*-Prozesses. Beide Prozesse führen zu einer Abnahme der kinetischen Energie des Photoelektrons und tragen zur Satellitenstruktur eines Spektrums (*rechts*) bei, welches neben dem Hauptsignal (A) auch *shake-up*- (B) und *shake-off*-Satelliten (C) enthält.

Satelliten-Signal wird als *shake-up*-Satellit bezeichnet und ist im Vergleich zum Hauptsignal zu höheren Bindungsenergien verschoben. Bei einer Anregung des Valenzelektrons auf ein Niveau oberhalb der Vakuumenergie E_{vac} kommt es zur Emission des Elektrons als Sekundärelektron. Dieser sogenannte *shake-off*-Prozess resultiert in einem vergleichsweise breiten Signal bei höheren Bindungsenergien relativ zum Hauptsignal.

Durch die Anregung von kollektiven Schwingungen der Elektronen entstehen bei metallischen Festkörpern Plasmonensatelliten^[39], was mit einem Energieverlust des Photoelektrons verbunden ist. Die dadurch entstehenden Satellitensignale treten in festen Intervallen zu kleineren kinetischen Energien des Photoelektrons und dementsprechend zu höheren Bindungsenergien mit abnehmender Intensität auf.

1.3 Mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper

Die Informationen über die Bindungsenergie werden in der Photoelektronenspektroskopie durch Messen der Primärelektronen erhalten, welche durch den photoelektrischen Effekt erzeugt werden. Im Festkörper ist die mittlere freie Weglänge eines Elektrons durch inelastische Streuprozesse begrenzt. Dabei kommt es zum Energieverlust des gestreuten Elektrons, welches dadurch lediglich zum Hintergrund bei niedrigeren kinetischen Energien (d.h. höheren Bindungsenergien) beiträgt. In Abb. 1.03 ist die inelastische mittlere freie Weglänge eines Elektrons im Festkörper in Abhängigkeit von der kinetischen Energie des Elektrons aufgetragen. Elektronen mit extrem niedrigen kinetischen Energien besitzen nur einen geringen Wirkungsquerschnitt bezüglich der Streuprozesse und somit eine große mittlere freie Weglänge. Bei steigender kinetischer Energie nimmt diese zunächst ab und erreicht bei 30 eV ein Minimum. Eine weitere Erhöhung der kinetischen Energie führt wiederum zu einem Anstieg der mittleren freien Weglänge.

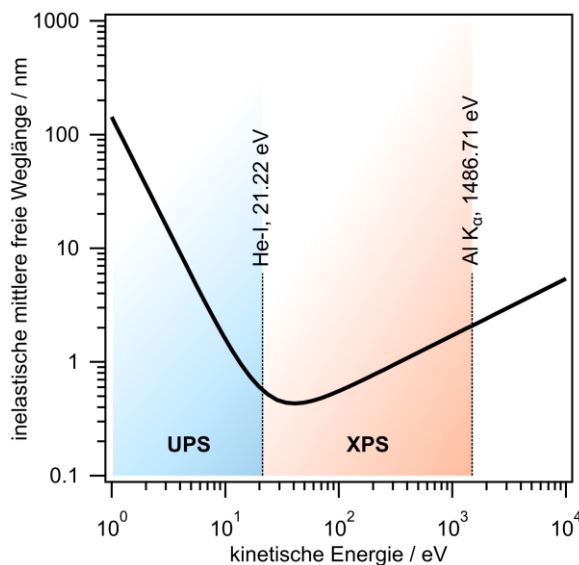


Abb. 1.03: Universalkurve der mittleren freien Weglänge eines Elektrons im Festkörper in Abhängigkeit der kinetischen Energie. Die Werte der Universalkurve für Elemente wurde nach einer empirischen Formel aus der Literatur berechnet.^[607]

1.4 Änderung der Austrittsarbeit

Die Austrittsarbeit φ beschreibt jene Arbeit, welche aufgewendet werden muss, um ein Elektron aus einem Festkörper zu lösen. Die Austrittsarbeit eines Metalls wird unter anderem durch den Oberflächendipol bestimmt und ist damit material- und oberflächenspezifisch (Abb. 1.04, a). Auf Basis der Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\varphi$ nach Adsorption von Molekülen auf der Metalloberfläche können Rückschlüsse auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen gezogen werden.

Infolge der repulsiven Elektron-Elektron-Abstoßung kommt es durch den sogenannten *push-back*-Effekt zu einer Verminderung des Oberflächendipols, da die überstehende Elektronendichte des Metalls von den adsorbierten Molekülen zurück in das Substrat geschoben wird (Abb. 1.04, b).^[40–43] Die Stärke des Effekts ist abhängig von der Adsorptionshöhe und der elektronischen Struktur der Moleküle. Darüber hinaus kann es durch einen Elektronentransfer zwischen Substrat und Adsorbat zu einer Änderung der Austrittsarbeit kommen. Bei einem Elektronenübertrag vom Substrat auf das adsorbierte Molekül kommt es dabei zu einer Erhöhung des Oberflächendipols *et vice versa* (Abb. 1.04, c).^[44–47] Experimentell kann die Austrittsarbeit einer Probe unter Verwendung der Photoelektronenspektroskopie über die Breite des Spektrums bzw. über den Vergleich der kinetischen Energie der langsamsten und der schnellsten Photoelektronen bestimmt werden.

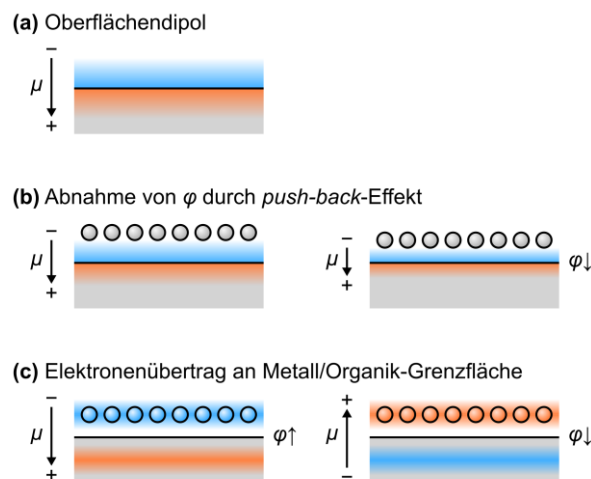


Abb. 1.04: Schematische Darstellung des Oberflächendipols μ einer Metalloberfläche (a). Nach Adsorption einer Monolage (b) kommt es infolge des *push-back*-Effekts in Abhängigkeit von der Adsorptionshöhe zu einer Abnahme von μ und damit zu einer Reduktion der Austrittsarbeit φ . Ein Elektronenübertrag vom Metallsubstrat auf ein adsorbiertes Molekül führt zu einer Erhöhung von φ , während ein Elektronenübertrag in entgegengesetzter Richtung in der Absenkung von φ resultiert (c).

1.5 Experimenteller Aufbau

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen wurden in einer UHV-Apparatur der Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH durchgeführt. Als Strahlungsquelle für XPS diente eine Röntgenröhre (SPECS XR 50M) mit der sowohl Al K_{α} - (1486.71 eV) als auch Ag L_{α} -Strahlung (2984.3 eV)

erzeugt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich Al K_{α} -Strahlung verwendet. In dem verwendeten Aufbau war zudem ein Monochromator (SPECS Focus 500) implementiert. Für UPS wurde eine Gasentladungslampe (SPECS UVS 10/35) zur Erzeugung von nicht monochromatisierter He-I-Strahlung (21.22 eV) verwendet. Zur energieaufgelösten Detektion der Photoelektronen wurde ein Linsensystem in Kombination mit einem hemisphärischen Elektronenanalysator (SPECS PHOIBOS 150) und einem Mehrkanaldetektor (SPECS MCD-9) eingesetzt.

2 Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie

Mithilfe der Röntgen-Nahkanten-Absorptionsspektroskopie (engl. *near-edge X-ray absorption fine structure spectroscopy*, NEXAFS-Spektroskopie) wird die Absorption von Röntgenstrahlung einer Probe in Abhängigkeit der Photonenenergie untersucht. Die Absorption erfolgt dabei durch den elektronischen Übergang eines kernnahen Elektrons in ein unbesetztes Orbital (Abb. 2.01). Die Methode benötigt eine variable und linear polarisierte Strahlungsquelle (Synchrotron-Strahlung). Das Messprinzip wird in Abschnitt 2.2 (S. 19) beschrieben.

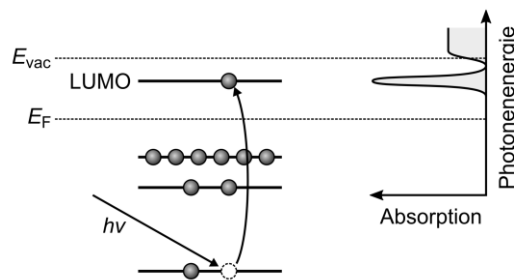


Abb. 2.01: Durch Absorption eines Röntgenquants kommt es zur Anregung eines kernnahen Elektrons in ein unbesetztes Orbital (hier: LUMO). Das NEXAFS-Spektrum ergibt sich aus der Absorption der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Photonenenergie.

2.1 Auswahlregeln und Dichroismus

Die Intensität der Signale I bzw. die Wahrscheinlichkeit für die Absorption eines Röntgenquants unter Anregung eines Übergangs kann innerhalb der Dipolnäherung beschrieben werden. Das Übergangsdipolmoment M_{if} zwischen dem Anfangszustand mit der Wellenfunktion ψ_i und dem Endzustand mit der Wellenfunktion ψ_f ergibt sich aus Gleichung 2.01, wobei μ den Operator des elektrischen Dipolmoments darstellt. Das Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments $|M_{if}|^2$ ist ein Maß für die Ladungsverteilung, welche im Zuge des Übergangs stattfindet, und kann somit als Maß für die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung ($I \propto |M_{if}|^2$, bei unpolarisierter Strahlung) herangezogen werden. Ein Übergang ist entsprechend verboten, wenn für das Übergangsdipolmoment $M_{if} = 0$ gilt.

$$M_{if} = \langle \psi_f | \mu | \psi_i \rangle \quad (2.01)$$

M_{if} = Übergangsdipolmoment, ψ_f = Wellenfunktion des Endzustands,
 μ = Dipolübergangsoperator, ψ_i = Wellenfunktion des Anfangszustands.

Die Verwendung von linear polarisierter Röntgenstrahlung ermöglicht es, Rückschlüsse auf die Orientierung von adsorbierten Molekülen relativ zur Substratoberfläche zu ziehen. Die Intensität eines Übergangs ist abhängig von der Richtung des Übergangsdipolmoments M_{if} relativ zur Polarisation der einfallenden Röntgenstrahlung E (Gleichung 2.02). Dieser Zusammenhang wird genutzt, um die Absorption in Abhängigkeit des Einfallwinkels der Röntgenstrahlung bzw. um den Dichroismus zu untersuchen.

$$I \propto |M_{if} \cdot E|^2 \quad (2.02)$$

E = elektrischer Feldvektor der einfallenden Strahlung.

Bei einer Anregung des Übergangs aus einem kernnahen s-Orbital in ein unbesetztes p-Orbital kann durch Variation des Einfallwinkels die Orientierung relativ zur Substratoberfläche untersucht werden. Die maximale Intensität eines Übergangs wird bei einer parallelen Ausrichtung vom Feldvektor E der einfallenden Strahlung und des Übergangsdipolmoments M_{if} beobachtet. Bei einer orthogonalen Anordnung von E und M_{if} findet keine Anregung statt. Steht E beispielsweise senkrecht zur Oberfläche ($\vartheta = 0^\circ$), dann zeigt die Anregung bei M_{if} parallel zur Oberfläche ein Intensitätsmaximum (Abb. 2.02). Bei Einfall der Röntgenstrahlung entlang der Oberflächennormalen ($\vartheta = 90^\circ$) zeigen hingegen Übergänge mit M_{if} parallel zur Oberfläche ein Intensitätsmaximum. Auf diese Weise ist es möglich anhand der Abhängigkeit der Intensität einzelner Übergänge von dem Einfallswinkel der Anregungsstrahlung bzw. anhand des Dichroismus Aussagen über die Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche zu treffen.

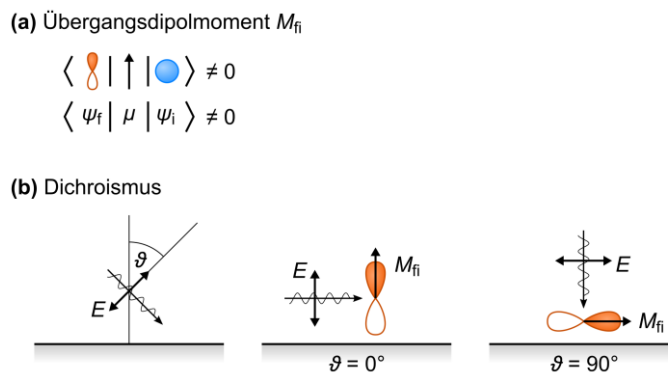


Abb. 2.02: Bestimmung des Übergangsdipolmoments M_{if} am Beispiel der dipol-erlaubten Anregung aus einem kernnahen s-Orbital in ein unbesetztes p-Orbital (a). Der Dichroismus (b) bzw. die Winkelabhängigkeit der Intensität des Übergangs vom Feldvektor E der einfallenden Strahlung erlaubt Rückschlüsse auf die Ausrichtung des Übergangsdipolmoments M_{if} und damit auf die Orientierung der Moleküle relativ zur Substratoberfläche.

2.2 Messprinzip

Im Falle der untersuchten adsorbierten Moleküle auf einer Metalloberfläche ist eine direkte Messung der Absorption von Röntgenstrahlung nicht möglich. Infolge der Absorption (Abb. 2.03, *a*) treten jedoch Sekundärprozesse auf, welche in diesem Zusammenhang genutzt werden können.

Durch Fluoreszenz (*b*) kann das im Zuge der Absorption entstehende kernnahe Elektronenloch durch ein Elektron aus einer energetisch höheren Schale besetzt werden, wobei die dabei freiwerdende Energie in Form von Röntgenstrahlung abgegeben wird. Die emittierte Röntgen-Fluoreszenz ist proportional zum primären Absorptionsprozess und erlaubt so eine indirekte Messung der Röntgen-Absorption.

Die Energie, die durch die Besetzung des kernnahen Elektronenlochs frei wird, kann zudem zu der Emission eines Auger-Elektrons führen (*c*), wodurch eine Ionisation des Teilchens eintritt. Die dabei entstehende positive Ladung wird durch einen Stromfluss gegen Erde ausgeglichen. Dieser Probenstrom kann daher zur indirekten Messung der Röntgen-Absorption verwendet werden (Messmethode: Probenstrom). Alternativ können die emittierten Auger-Elektronen mit einem Detektor mit implementierten Bremsfeld zur Unterdrückung des Untergrunds aus inelastisch gestreuten Elektronen (Messmethode: *Partial electron yield*) gemessen werden. Die Verwendung eines energieaufgelösten Detektors ermöglicht außerdem eine Messung der Auger-Elektronen mit der charakteristischen kinetischen Energie (Messmethode: *Auger electron yield*).

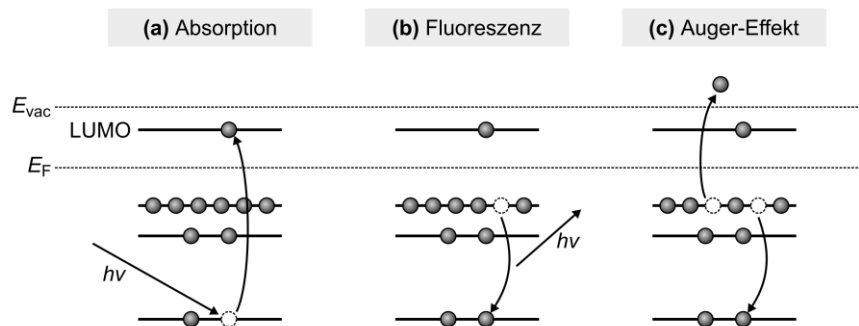


Abb. 2.03: Durch Absorption eines Röntgenquants (*a*) kommt es zur Anregung eines Elektrons aus einem Rumpfniveau in ein unbesetztes Orbital. Infolge der Absorption kann es wiederum zur Fluoreszenz und zur Emission von Röntgenstrahlung (*b*) oder zu der Emission eines Auger-Elektrons (*c*) kommen. Dadurch besteht die Möglichkeit durch eine Detektion der Fluoreszenz-Strahlung, der emittierten Auger-Elektronen oder durch den Probenstrom die Absorption der Röntgenstrahlung in Abhängigkeit der Photonenenergie zu messen.

2.3 Verwendete Synchrotron-Endstationen

Messungen von NEXAFS-Spektren wurden im Rahmen dieser Arbeit an insgesamt drei unterschiedlichen Synchrotron-Endstationen durchgeführt.

BESSY-II (Berlin), HE-SGM Endstation

An der HE-SGM Endstation des BESSY-II-Speicherrings der Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung (BESSY) wurden die Adsorbatwechselwirkungen einer freien

Corrolbase auf Metalloberflächen (Teil III, Kapitel 2, S. 51) sowie die Reaktion einer freien Corrolbase mit Magnesium (Teil III, Kapitel 10, S. 177) untersucht. Die Endstation wird aus einem Ablenkmagneten gespeist, welcher in Kombination mit dem verfügbarem Monochromator Strahlung im Bereich von 100 eV bis 700 eV ermöglicht. Die Absorption der Strahlung wurde über die Emission von Elektronen (Messmethode: *Partial electron yield*) mithilfe einer Mikrokanalplatte als Detektor (2.3 kV Detektorspannung) mit implementiertem Bremsfeld (−150 V Gegenspannung) gemessen. Einzelheiten zum experimentellen Aufbau und zur Messmethode befinden sich in der Literatur^[48].

PETRA-III (Hamburg), P04 XUV Endstation

Die elektronische Struktur von Nickel-Corrol- und Nickel-Porphyrinkomplexen in der Multilage (Teil III, Kapitel 5, S. 103) wurde an der P04 XUV Endstation des PETRA-III Speicherrings des Forschungszentrums Deutsches Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg untersucht. Dabei wird eine Undulator-Strahlungsquelle verwendet, wobei Photonenenergien von 200 eV bis 3000 eV realisiert werden können. Die Röntgen-Absorption wurde indirekt über den Probenstrom gemessen. Der Einfallswinkel der Röntgenstrahlung auf die Probenoberfläche konnte in dem verwendeten Aufbau nicht verändert werden und lag zwischen 25° und 30°. Einzelheiten zum experimentellen Aufbau lassen sich in der Literatur finden.^[49]

BESSY-II (Berlin), PM4 LowDosePES Endstation

Die elektronische Struktur von Nickel-Porphyrinen in der Monolage auf Münzmetalloberflächen (Teil III, Kapitel 6, S. 113) wurde an der PM4 LowDosePES Endstation von BESSY-II untersucht. Als Strahlungsquelle dient ein Ablenkmagnet, wobei Photonenenergien zwischen 20 eV und 2000 eV realisiert werden können. Die Röntgen-Absorption wurde über den Probenstrom gemessen. Einzelheiten zum experimentellen Aufbau befinden sich in der Literatur^[50].

3 Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Anordnung von adsorbierten Molekülen in den verschiedenen Monolagen auf einer Substratoberfläche durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. *low-energy electron diffraction*, LEED) untersucht. Ein Elektronenstrahl von definierter Energie (hier: ~50 eV) wird mithilfe einer Elektronenkanone erzeugt und entlang der Oberflächennormalen auf die untersuchte Oberfläche gerichtet. An dem Gitter der obersten Atomlagen der Probe kommt es zur Interferenz der elastisch rückgestreuten Elektronen. Diese rückgestreuten Elektronen passieren insgesamt drei Gitternetze und treffen schließlich auf einen Fluoreszenzschirm. Das mittlere Netz liegt auf negativem Potential und dient zur Unterdrückung niederenergetischer Sekundärelektronen.^[51–53] Das erste und das letzte Gitternetz sind elektrisch geerdet, um einen feldfreien Raum innerhalb der restlichen Vakuumkammer zu erhalten. Nach Passieren der Gitternetze werden die Elektronen auf den Fluoreszenzschirm beschleunigt, welcher auf positivem Potential liegt. Auf diese Weise bilden die rückgestreuten Elektronen periodische Strukturen im reziproken Raum oberflächennaher Atome der Probe auf dem

Schirm ab. Aus einer Analyse des Beugungsbilds einer adsorbierten Monolage lassen sich Informationen über das Adsorbatgitter und die Ausrichtung des Adsorbatgitters relativ zum Gitter des Substrats erhalten. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ErLEED 100/150 Optik der Firma SPECS verwendet.

4 Rastertunnelmikroskopie

Im Allgemeinen bezeichnet Rastersondenmikroskopie Methoden zur Oberflächenanalyse, bei denen die Probe mit einer feinen Spitze zeilenweise abgetastet und die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ortsabhängig gemessen wird. Im Falle der Rastertunnelmikroskopie (engl. *scanning tunneling microscopy*, STM) wird dazu der quantenmechanische Tunneleffekt verwendet.^[54,55]

4.1 Der quantenmechanische Tunneleffekt

Der quantenmechanische Tunneleffekt beschreibt das Überwinden einer Potentialbarriere V eines Teilchens, dessen Energie E im Rahmen der klassischen Mechanik nicht ausreicht ($E < V$). Die Wellenfunktion des Teilchens ψ endet nicht unmittelbar innerhalb der Potentialbarriere, sondern fällt exponentiell mit zunehmender Eindringtiefe innerhalb der Barriere ab. Bei einer begrenzten Ausdehnung d der Potentialbarriere kann sich die Wellenfunktion hinter dieser Barriere wieder frei ausdehnen. In Abhängigkeit von E , V und d existiert eine gewisse Wahrscheinlichkeit, dass das Teilchen – in diesem Fall ein Elektron – die Barriere überwindet. Das Elektron kann zur Veranschaulichung des Tunneleffekts im Rahmen der eindimensionalen Schrödinger-Gleichung beschrieben werden (Gleichung 4.01).

$$\begin{aligned} \hat{H}\psi &= E\psi \\ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2\psi}{dx^2} + V(x)\psi &= E\psi \end{aligned} \quad (4.01)$$

\hat{H} = Hamilton-Operator, ψ = Wellenfunktion, E = Gesamtenergie des Elektrons,
 m_e = Masse des Elektrons, \hbar = reduziertes Plancksches Wirkungsquantum,
 x = Koordinate, V = potentielle Energie des Elektrons.

Vor der Barriere ($V = 0$) wird die Wellenfunktion ψ_1 des Elektrons nach Gleichung 4.02 als Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten. Dabei beschreibt $A \cdot e^{ikx}$ die in x-Richtung einlaufende Welle und $B \cdot e^{-ikx}$ die reflektierende Welle.

$$\psi_1 = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} \quad \text{mit } k = \sqrt{\frac{2m_e E}{\hbar^2}} \quad (4.02)$$

ψ_1 = Wellenfunktion vor der Barriere, A und B = Konstanten bzw. Amplituden,
 i = imaginäre Einheit, k = Wellenvektor.

Unter der Bedingung, dass die Energie des Elektrons nicht ausreicht, um die Barriere im Rahmen der klassischen Mechanik zu überwinden ($V > E$), wird innerhalb der Barriere entsprechend eine reelle

Wellenfunktion ψ_2 als Lösung der Schrödinger-Gleichung erhalten (Gleichung 4.03). Hinter der Barriere nimmt die Wellenfunktion des Elektrons die Form von Gleichung 4.04 an.^[56] Das Elektron kann demnach mit der einfallenden Welle, der reflektierten Welle und einem nicht oszillierendem Teil innerhalb der Barriere sowie einer erneut oszillierenden Welle hinter der Barriere beschrieben werden (Abb. 4.01).

$$\psi = C \cdot e^{\kappa x} + D \cdot e^{-\kappa x} \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m_e(V-E)}{\hbar^2}} \quad (4.03)$$

ψ_2 = Wellenfunktion innerhalb der Barriere, C und D = Konstanten bzw. Amplituden,
 κ = Wellenvektor (innerhalb der Barriere).

$$\psi = A' \cdot e^{ikx} \quad (4.04)$$

ψ_3 = Wellenfunktion hinter der Barriere, A' = Konstante bzw. Amplitude.

Für die Transmission des Elektrons und damit für die Tunnelwahrscheinlichkeit T gilt unter Beachtung der Randbedingungen für Wellenfunktionen der Zusammenhang in Gleichung 4.05.^[56] Die Tunnelwahrscheinlichkeit T nimmt mit der Breite der Potentialbarriere d exponentiell ab, woraus die Empfindlichkeit der Methode gegenüber Abstandsänderungen resultiert.

$$T = \frac{|A'|^2}{|A|^2} \propto e^{-2\kappa d} \quad \text{mit } \kappa = \sqrt{\frac{2m_e(V-E)}{\hbar^2}} \quad (4.05)$$

T = Tunnelwahrscheinlichkeit.

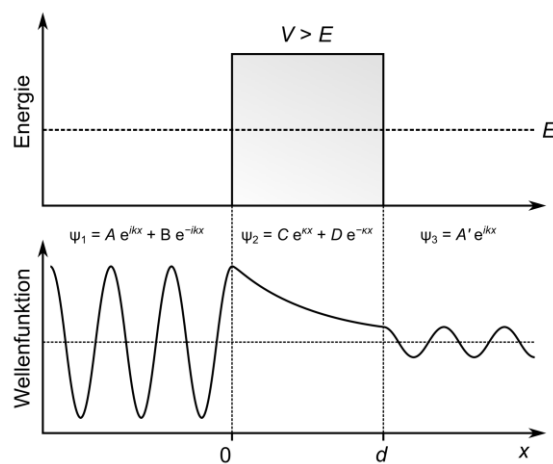


Abb. 4.01: Schematische Darstellung des quantenmechanischen Tunneffekts, bei dem ein Teilchen der Energie E eine Potentialbarriere V der Dicke d überwinden kann. Zudem ist die Wellenfunktion des einfallenden Elektrons als Lösung der eindimensionalen Schrödingergleichung dargestellt, wobei sich diese aus dem Bereich vor der Barriere (ψ_1), dem Bereich innerhalb (ψ_2) sowie dem Bereich hinter der Barriere (ψ_3) zusammensetzt.

4.2 Messprinzip und Abbild der lokalen Zustandsdichte

Bei STM wird die Spitze in einem Abstand d über die Probenoberfläche bewegt. Durch Anlegen einer Spannung wird eine Potentialdifferenz und damit eine Verschiebung des Fermi-Niveaus E_F zwischen Probe und Spitze erzeugt. Infolge des Tunneleffekts kann es zu einem Elektronenübertrag entlang dieser Potentialdifferenz kommen, welcher zu einem messbaren Strom führt.

Unter Verwendung einer positiven Tunnelspannung kann es dabei zu einem Übertrag von Elektronen aus den besetzten Zuständen der Spitze in unbesetzte Zustände der Spitze im Bereich der angelegten Tunnelspannung eU kommen (Abb. 4.02, *a*). Ob es zu einem Übertrag kommt hängt unter anderem von der energetischen Lage der Zustände ab. Für energetisch tieferliegende Zustände nimmt die Tunnelwahrscheinlichkeit ab, da das Elektron eine entsprechend höhere Potentialbarriere überwinden muss (vgl. Gleichung 4.05). Der Tunnelstrom wird zudem von der lokalen Zustandsdichte der Probe und der Spitze bestimmt.^[57] Durch einen Wechsel der Polarität der angelegten Tunnelspannung wird die Richtung des Tunnelstroms entsprechend umgekehrt (*b*).

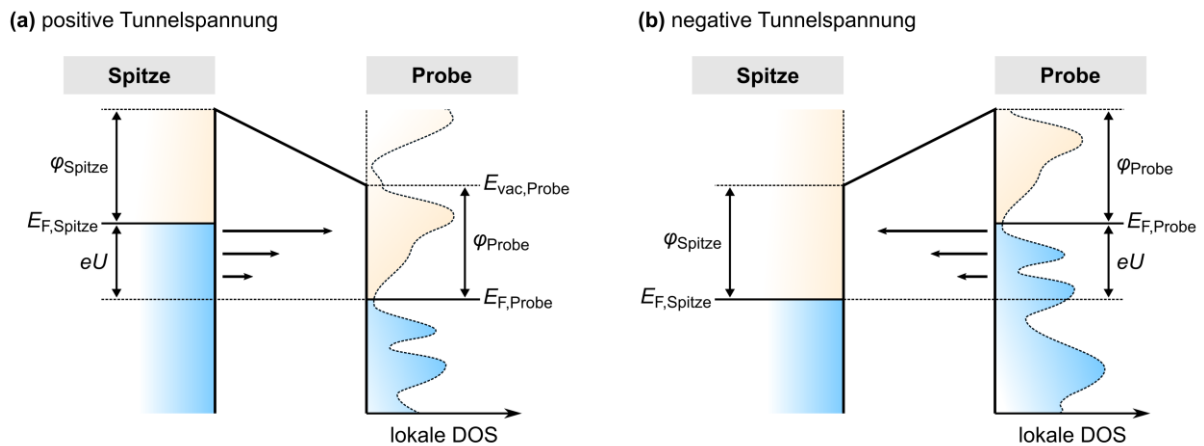


Abb. 4.02: Schematische Darstellung des Tunnelkontakts zwischen Spitze und Probe in einem STM unter Verwendung positiver (*a*) und negativer Tunnelspannung (*b*). Im Bereich zwischen der Fermi-Energie der Spitze $E_{F,\text{Spitze}}$ und der Fermi-Energie der Probe $E_{F,\text{Probe}}$ kann es infolge des quantenmechanischen Tunneleffekts zum Übertrag von Elektronen kommen. Die waagerechten Pfeile zwischen Spitze und Probe stellen die Tunnelwahrscheinlichkeit T dar, welche für energetisch tieferliegende Elektronen abnimmt. Der Tunnelstrom ist zudem von der lokalen Zustandsdichte (engl. *density of states*, DOS) von Spitze und Probe abhängig. Beispielfhaft ist für die Probe eine mögliche lokale DOS eingezeichnet.

Der gemessene Tunnelstrom I kann gemäß Gleichung 4.06 erhalten werden.^[58–60] Bei Kenntnis der elektronischen Struktur der Messspitze können anhand des Tunnelstroms in Abhängigkeit der Polarität Informationen über die unbesetzten Zustände (positive Tunnelspannungen) oder die besetzten Zustände der Probe (negative Tunnelspannungen) erhalten werden.

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_0^{eU} \rho_{\text{Spitze}}(E_{F,\text{Spitze}} - eU + E) \cdot \rho_{\text{Probe}}(E_{F,\text{Probe}} + E) T dE \quad (4.06)$$

ρ_i = lokale Zustandsdichten von Spitze und Probe.

4.3 Instrumenteller Aufbau

Die STM-Oberflächenanalysen wurden im Rahmen dieser Arbeit mit einem Aarhus 150 STM der Firma SPECS Surface Nano Analysis GmbH durchgeführt. Dabei wurde der *constant-height*-Modus verwendet, bei dem während des Ab tastens der Probenoberfläche mit der Messsonde der Tunnelstrom I durch Variation der z -Position der Spitze konstant gehalten wird und die z -Position der Spitze aufgezeichnet wird. Vor der Messung wurde die Probe auf eine Temperatur von etwa 100 K abgekühlt. Die STM-Aufnahmen wurden von Q Fan durchgeführt. Die Auswertung der Aufnahmen erfolgte anschließend mit dem Programm WSxM der Version 5.0 Develop 9.0.^[61]

5 Temperatur-programmierte Desorption

Mittels Temperatur-programmierter Desorption (TPD) können Rückschlüsse auf die Stärke der Bindung adsorbierter Moleküle zum darunterliegenden Substrat getroffen werden. Dazu wird eine Probe mit den entsprechenden adsorbierten Molekülen auf einem Substrat vor einem Massenspektrometer positioniert und mit einer konstanten Heizrate ($\beta = dT/dt$) erhitzt. Eine detaillierte Beschreibung des verwendeten Messaufbaus erfolgte von S. R. Kachel und B. P. Klein.^[62,63]

Die thermische Desorption der Moleküle wird mithilfe des Signals des Molekülions in Abhängigkeit der Proben temperatur ermittelt und kann durch eine Ratengleichung (Gleichung 5.01) beschrieben werden.

$$r = -\frac{d\theta}{dt} = k_n \cdot \theta^n \quad (5.01)$$

r = Desorptionsrate, θ = Bedeckung, t = Zeit, n = Desorptionsordnung,
 k_n = Geschwindigkeitskonstante.

Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_n wird durch die sogenannte Polanyi-Wigner-Gleichung wiedergegeben (Gleichung 5.02).^[64-66]

$$r = v_n \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT}\right) \cdot \theta^n \quad (5.02)$$

$$\Leftrightarrow \ln(r) = -\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT} + \ln(v) + n \cdot \ln(\theta)$$

v = präexponentieller Faktor, ΔE_{des} = Aktivierungsenergie der Desorption,
 R = Gaskonstante, T = Temperatur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Desorptionsenergie von Molekülen in der Multilage bestimmt. Dabei ist die Desorption der Moleküle unabhängig von der Bedeckung (Desorptionsordnung $n = 0$) und die Desorptionsenergie kann gemäß Gleichung 5.03 durch Auftragung von $\ln(r)$ gegen $1/T$ aus der Steigung des Graphen erhalten werden.^[65]

$$\ln(r) = -\frac{\Delta E_{\text{des}}}{RT} + \ln(v) \quad (5.03)$$

Der verwendete Messaufbau kann außerdem dazu genutzt werden, in Abhängigkeit von der Proben-temperatur Massenspektren der desorbierenden Spezies zu erhalten, wobei die Temporauflösung durch die Messdauer eines Massenspektrums entsprechend schlechter ist. Diese Kombination aus TPD und Massenspektrometrie (TPD-MS) wird eingesetzt, um die desorbierenden Spezies anhand ihrer Isotopensignatur und der Desorption möglicher Fragmente näher zu charakterisieren.^[67]

6 Experimentelle Details

Alle Experimente wurden im Ultrahochvakuum (UHV) bei einem Ausgangsdruck unterhalb von 10^{-9} mbar durchgeführt. Als Substrat für die untersuchten Tetrapyrrol-Monolagen und Multilagen wurden verschiedene Münzmetall-Einkristalle verwendet. Die Kristalle wurden in einem Probenhalter befestigt und konnten mithilfe eines Transfersystems in den Vakuumkammern bewegt werden. Der Probenhalter konnte durch eine Elektronenstoßheizung erwärmt werden. Die Temperatur wurde direkt am Einkristall durch ein Typ-K-Thermopaar gemessen.

6.1 Vorbereiten der Kristalloberflächen

Vor jeder Probenpräparation wurde die Oberfläche des entsprechenden Einkristalls durch Beschuss mit Argon-Ionen unter Verwendung einer sogenannten Sputtergun aufbereitet, um Oberflächen-verunreinigungen zu entfernen. In der Regel wurde ein Argon-Partialdruck von $p_{\text{Ar}} = 2.2 \times 10^{-5}$ mbar in der Vakuumkammer eingestellt sowie ein Filamentstrom von $I_{\text{Fil}} = 6$ mA und eine Beschleunigungsspannung von $U = 500$ eV verwendet. Der Probenstrom, welcher durch den Beschuss mit Argon-Ionen erzeugt wurde, lag zwischen $13 \mu\text{A}$ bis $18 \mu\text{A}$. Anschließend wurde der Einkristall für mindestens 5 min auf 800 K erhitzt, um in der Metalloberfläche eingeschlossene Argon-Atome zu entfernen und eine regelmäßige Anordnung der Substratome entlang der Schnittebene des Kristalls zu gewährleisten. Die Reinheit der Oberfläche wurde vor Probenpräparation mittels XPS überprüft.

6.2 Probenpräparation

Die Tetrapyrrol-Lagen wurden auf die entsprechenden Einkristalloberflächen über Molekularstrahlepitaxie aufgebracht. Die jeweiligen Tetrapyrrole wurden dazu in einem Edelmetalltiegel resistiv auf die entsprechende Verdampfungstemperatur erhitzt (Tabelle 6.01). Zur Präparation wurde zunächst eine Quarz-Mikrowaage (engl. *quartz crystal microbalance*, QCM) vor dem Tiegel positioniert und der Molekülfluss bestimmt. Bei konstantem Fluss wurde die QCM von der Position entfernt und der Proben-träger für die Depositionsdauer vor dem Tiegel platziert. Nach erfolgter Abscheidung wurde erneut

der Molekülfluss mittels QCM kontrolliert. Bei der Deposition von Magnesium und Calcium wurde analog verfahren, wobei anstatt eines Edeltiegel ein Bornitrid-Tiegel zum Einsatz kam.

Tabelle 6.01: Substanzen, die aus einem Tiegel thermisch verdampft wurden; unter Angabe des Tiegelmateriale und der Temperaturen.

Substanz	Tiegelmateriale	$T_{\text{Tiegel}} / \text{K}$
H ₂ (OEP)	Edelstahl	525
H ₃ (HEDMC)	Edelstahl	470
Co(OEP)	Edelstahl	570
Ni(OEP)	Edelstahl	548
Mg(OEP)	Edelstahl	560
H ₂ (TPP)	Edelstahl	650
Pb(TPP)	Edelstahl	620
Mg	Bornitrid	620
Ca	Bornitrid	725

Cobalt- und Nickel-Atome wurden über einen EFM-3 und EFM-4 Elektronenstrahlverdampfer der Firma Focus GmbH auf der Probe abgeschieden, wobei das elementare Metall als Draht eingesetzt wurde. In Tabelle 6.02 sind die verwendeten Parameter zusammengefasst.

Tabelle 6.02: Verwendete Parameter des Elektronenstrahlverdampfers bezüglich Spannung U , Filamentstrom I_{Fil} und Emissionsstrom I_{Em} bei einem Ionenfluss von $I_{\text{Fluss}} = 1.0 \text{ nA}$.

Element	U / V	$I_{\text{Fil}} / \text{A}$	$I_{\text{Em}} / \text{mA}$	$I_{\text{Fluss}} / \text{nA}$
Co	990	1.75	9.2	1.0
Ni	990	1.51	10.6	1.0

7 Grundlagen quantenchemischer Rechnungen

7.1 Die Schrödinger-Gleichung

Ein quantenmechanisches System kann mit der Schrödinger-Gleichung^[68,69] beschrieben werden, wobei der Hamilton-Operator \hat{H} die Rechenvorschrift darstellt. Diese wird auf die Wellenfunktion ψ angewendet, um den Energieeigenwert E zu erhalten (Gleichung 7.01). Der Aufbau des Hamilton-Operators hängt dabei von dem jeweiligen untersuchten System ab.

$$\hat{H}\psi = E\psi \tag{7.01}$$

\hat{H} = Hamilton-Operator, ψ = Wellenfunktion, E = Energieeigenwert.

Bei der Beschreibung eines molekularen Systems setzt sich der Hamilton-Operator aus einem Operator der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e und der Kerne \hat{T}_K sowie aus den attraktiven Elektron-Kern-Wechselwirkungen \hat{V}_{eK} , den repulsiven Elektron-Elektron-Wechselwirkungen \hat{V}_{ee} und der Kern-Kern-Abstoßung \hat{V}_{KK} zusammen (Gleichung 7.02).^[70–72]

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{KK} \quad (7.02)$$

\hat{T}_e = kinetische Energie der Elektronen, \hat{T}_K = kinetische Energie des Kerns,
 \hat{V}_{eK} = Elektron-Kern-Wechselwirkungen, \hat{V}_{ee} = Elektron-Elektron-Wechselwirkungen,
 \hat{V}_{KK} = Kern-Kern-Abstoßung.

Die Born-Oppenheimer-Näherung

Aufgrund des hohen Masseunterschieds zwischen den Kernteilchen und den leichteren Elektronen ist die Bewegung der Atomkerne wesentlich langsamer als die der Elektronen. In der Born-Oppenheimer-Näherung wird daher die Annahme getroffen, dass die Kernbewegung zur Beschreibung der Elektronen vollständig vernachlässigt werden kann. Somit gilt für die kinetische Energie der Kerne $\hat{T}_K = 0$ und die Kern-Kern-Abstoßung \hat{V}_{KK} bleibt konstant. Nach Gleichung 7.03 kann der elektronische Hamilton-Operator \hat{H}_e formuliert werden, welcher sich lediglich aus der kinetischen Energie der Elektronen \hat{T}_e , der Elektron-Kern-Wechselwirkungen \hat{V}_{eK} und der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen \hat{V}_{ee} zusammensetzt.^[70]

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{eK} + \hat{V}_{ee} \quad (7.03)$$

\hat{H}_e = elektronischer Hamilton-Operator.

7.2 Grundlage der Dichtefunktionaltheorie

Im Gegensatz zu den auf der Wellenfunktion basierenden Lösungsansätzen der Schrödinger-Gleichung basiert die Dichtefunktionaltheorie (engl. *density functional theory*, DFT) auf der ortsabhängigen Elektronendichte $\rho(r)$.

Die Hohenberg-Kohn-Theoreme

Grundlage der verwendeten Dichtefunktionaltheorie bilden die Hohenberg-Kohn-Theoreme, nach denen die Energie des Grundzustands ein eindeutiges Funktional der Elektronendichte $\rho(r)$ darstellt.^[73] Damit besteht eine Verknüpfung der exakten Grundzustandsenergie und einem unbekanntem universellen Funktional $F[\rho]$ der Elektronendichte. Analog zum elektronischen Hamilton-Operator des auf der Wellenfunktion basierenden Ansatzes wird Gleichung 7.04 erhalten.^[70,74]

$$E_0 = F[\rho] = T_e[\rho] + V_{eK}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (7.04)$$

E_0 = Grundzustandsenergie, $F[\rho]$ = Funktional der Elektronendichte,
 $T_e[\rho]$ = Funktional der kinetischen Energie, $V_{eK}[\rho]$ = Funktional der Elektron-Kern-
 Wechselwirkungen, $V_{ee}[\rho]$ = Funktional der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen.

Der Kohn-Sham-Ansatz

Ein Lösungsansatz, um das universelle Dichtefunktional anzunähern, bietet die Einführung von Orbitalen im Kohn-Sham-Ansatz.^[75] Dabei wird zunächst ein Referenzsystem aus nicht wechselwirkenden Elektronen eingeführt, welches die gleiche Elektronendichte wie das tatsächliche System aufweist und aus einem Satz von Ein-Elektronen-Funktionen – den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen φ_i^{KS} – besteht (Gleichung 7.05).

$$\rho = \rho_{\text{Ref}} = \sum_i^N |\varphi_i^{\text{KS}}|^2 \quad (7.05)$$

ρ_{Ref} = Elektronendichte des Referenzsystems, φ_i^{KS} = Kohn-Sham-Orbital.

Mithilfe der kinetischen Energie des Referenzsystems $T_{\text{Ref}}[\rho]$ kann der Großteil der kinetischen Energie des molekularen Systems genau berechnet werden. Die fehlenden Anteile der exakten kinetischen Energie des tatsächlichen Systems ($T_e[\rho] - T_{\text{Ref}}[\rho]$) sowie alle nicht-klassischen Wechselwirkungen ($V_{ee}[\rho] - J[\rho]$) werden durch das Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}[\rho]$ berücksichtigt (Gleichung 7.06).^[70] Es wurden verschiedene Näherungen zur Beschreibung des Austausch-Korrelations-Funktional entwickelt.

$$F[\rho] = T_{\text{Ref}}[\rho] + V_{eK}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad (7.06)$$

$$\text{mit } E_{\text{XC}}[\rho] = (T_e[\rho] - T_{\text{Ref}}[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho])$$

$T_{\text{Ref}}[\rho]$ = kinetische Energie des Referenzsystems, $J[\rho]$ = Coulomb-Abstoßung der Elektronen, $E_{\text{XC}}[\rho]$ = Austausch-Korrelations-Funktional.

7.3 Periodische Systeme

Bloch-Theorem

Festkörper und Oberflächen lassen sich durch eine unendlich ausgedehnte Struktur annähern. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung eines Teilchens in einem periodischen Potential nimmt die Form einer ebenen Welle an (Gleichung 7.07).

$$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{\vec{k}}(\vec{r}) \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \quad (7.07)$$

$\Psi_{i,\vec{k}}(\vec{r})$ = Energieband, \vec{k} = Wellenvektor, $u_{\vec{k}}(\vec{r})$ = periodische Funktion,
 \vec{R} = Periodizität/Gittervektor.

Ebene Wellen als Basissätze

Bei der Berechnung periodischer Systeme bietet sich die Verwendung von ebenen Wellen als Basissätze zur Beschreibung der Energiebänder an. In der Regel werden dabei lediglich ebene Wellen mit einer Energie unter einem gewissen Energieabschnittswert (*encut*) verwendet, welcher die Größe des Basissatzes begrenzt. Die Elektronendichte im Bereich der Kerne ist durch Knotenflächen und große Änderungen in der Elektronendichte charakterisiert. Um hohe *encut*-Werte zu Beschreibung der kernnahen Elektronendichte zu vermeiden, lassen sich sogenannte Projektor-augmentierte ebene Wellen (*projector augmented plane waves*, PAW) verwenden. Der kernnahe Bereich wird dabei über ein bestimmtes Pseudopotential beschrieben.

7.4 Dispersionskorrekturen

Die London-Kräfte bzw. Dispersionswechselwirkungen sind in herkömmlichen DFT-Rechnungen nicht enthalten, können jedoch unter Verwendung der empirischen DFT-D-Methode durch einen Korrekturterm berücksichtigt werden (Gleichung 7.08).^[76]

$$E_{\text{gesamt}} = E_{\text{KS}} + E_{\text{Disp}} \quad (7.08)$$

E_{gesamt} = Gesamtenergie, E_{KS} = Kohn-Sham-Energie, E_{Disp} = Dispersionskorrektur.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die D3(BJ)-Dispersionskorrektur genutzt, welche sich aus der Summe der paarweisen Wechselwirkungen aller Atome zusammensetzt (Gleichung 7.09).^[77,78] Um den korrekten Verlauf bei geringen Atomabständen zu beschreiben, wird dabei zusätzlich eine Dämpfungsfunktion eingeführt.

$$E_{\text{Disp}}^{\text{D3(BJ)}} = - \sum_{AB} s_6 \frac{C_6^{AB}}{R_{AB}^6 + (a_1 R_0^{AB} + a_2)^6} + s_8 \frac{C_8^{AB}}{R_{AB}^8 + (a_1 R_0^{AB} + a_2)^8} \quad (7.09)$$

$E_{\text{Disp}}^{\text{D3(BJ)}}$ = D3(BJ)-Dispersionskorrektur, s_i = Skalierungsfaktor,
 C_n^{AB} = Dispersionskoeffizient, R_{AB} = Abstand zwischen Atom A und B , a_i = Parameter,
 R_n^{AB} = Grenzwert des Atomabstands.

7.5 Verwendete Methoden

Molekülrechnungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Molekülrechnungen in der Gasphase mit dem Programm Gaussian09 C.01^[79] durchgeführt. Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen erfolgten unter Verwendung des PBE-^[80] oder des PBE0-Funktional^[81]. Dabei wurde, sofern nicht anders angegeben, der def2-TZVPP-Basissatz^[82-84] verwendet. Atomare Beiträge zu den Molekülorbitalen wurden auf Basis der Mulliken-Populationsanalyse mit dem Programm GaussSum 3.0^[85] erhalten. Die Energiedekompositionanalyse (engl. *energy decomposition analysis*, EDA)^[86-88] in Kombination mit der NOCV-Theorie

(engl. *natural orbitals for chemical valence*)^[89] wurde mit dem Amsterdam Density Functional (ADF) Programmpaket der Version 2018.105^[90] durchgeführt, wobei der TZ2P-Basissatz^[91] verwendet wurde.

Periodische Rechnungen

Quantenchemische Berechnungen von periodischen Strukturen erfolgten mit dem Vienna Ab Initio Simulation Package (VASP) der Version 5.3.5.^[92–94] Dabei wurde das PBE-Funktional^[80] in Kombination mit einem PAW-Basissatz (*encut* = 400 eV) eingesetzt. Dispersions-Wechselwirkungen wurden durch die D3(BJ)-Dispersionskorrektur^[77,78] berücksichtigt. Oberflächenstrukturen wurden im Rahmen des sogenannten *slab*-Ansatzes beschrieben. Dabei enthält die Einheitszelle eine Brumme bzw. einen *slab* bestehend aus vier Metallatomlagen, welche durch 13 Å Vakuum voneinander getrennt sind. Die Adsorbatstrukturen wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einem Γ -zentriertem $2 \times 2 \times 1$ k-Punktgitter berechnet. Des Weiteren wurde ein *smearing* der Zustände durch die Methfessel-Paxton-Methode^[95] der zweiten Ordnung mit einer Breite von 0.2 eV angewandt.

Auswertung und Visualisierung

Molekül- und Festkörperstrukturen wurden mit dem Programm ChemCraft der Version 1.8^[96] und dem Programm VESTA der Version 3.1.8^[97] dargestellt.

Teil III

Diskussion der Ergebnisse

Kapitel 1

Porphyrine und kontrahierte bzw. expandierte Ringsysteme: Grundlegende Eigenschaften

In diesem Kapitel werden zunächst grundlegende Eigenschaften der Porphyrine beschrieben, bevor sich in den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit eine Diskussion von Porphyrinen und Corrolen in der Oberflächenkoordinationschemie anschließt. Anhand von allgemeinen Beispielen werden die Eigenheiten dieser Stoffklasse hergeleitet. Dabei werden Konzepte und grundsätzliche Überlegungen vorgestellt und durch quantenchemische Rechnungen an Modellsystemen in der Gasphase veranschaulicht. Ausgehend vom Porphin, dem einfachsten Vertreter dieser Stoffklasse, wird die elektronische Struktur der freien Basen entwickelt. Es wird gezeigt, wie sich eine Variation des Molekülgerüsts auf die Eigenschaften der Porphyrine auswirkt. Insbesondere wird der Einfluss der Ringkontraktion oder -expansion des Makrozyklus diskutiert. Der Charakter der Porphyrine und Corrole als Liganden in Übergangsmetallkomplexen wird beschrieben und dabei die Wechselwirkung zwischen Liganden und Zentralatom untersucht. Die daraus gewonnenen Erkenntnisse bilden die Grundlage der Diskussion nachfolgender Kapitel. Zahlreiche beobachtete Phänomene (Reaktivität, Ladungstransfer, etc.) der untersuchten Verbindungen auf Oberflächen, oder an Grenzflächen im Allgemeinen, lassen sich bereits aus den Moleküleigenschaften ableiten. Die hier aufgezeigten Trends erlauben außerdem eine Einschätzung neuartiger Corrolkomplexe, welche im Zuge dieser Arbeit beschrieben werden.

1.1 Zusammenhang zwischen allgemeiner Molekülstruktur und Aromatizität der freien Porphyrinbasen

Die Struktur des Molekülgerüsts von Porphyrinoiden^{a)} ist eng verknüpft mit den (opto-)elektronischen und magnetischen sowie chemischen Eigenschaften dieser Stoffklasse.^[98,99] Bereits kleine strukturelle Veränderungen haben einen ganz wesentlichen Einfluss auf das Verhalten dieser Moleküle. In diesem Kapitel erfolgt eine kurze Beschreibung der Struktur der freien Porphyrinbasen. Mithilfe des Konzepts der Aromatizität sowie am Beispiel von quantenchemischen Berechnungen einfacher Moleküle in der Gasphase werden Beziehungen zwischen Struktur und Moleküleigenschaften erörtert. Des Weiteren wird diskutiert, wie sich Porphyrine und deren Eigenschaften gezielt modifizieren lassen. Auf Basis dieser grundlegenden Zusammenhänge werden in den nachfolgenden Kapiteln viele Wechselwirkungen der Moleküle an Grenzflächen erklärt. Zudem ist es möglich, neuartige Verbindungen wie Alkali- und Erdalkali-Corrolkomplexe anhand ihrer Eigenschaften einzuordnen.

Das Porphin $H_2(P)$ (Abb. 1.01) stellt das Grundgerüst eines Porphyrins dar. Es besteht aus vier Pyrroleinheiten, welche in α -Position über Methinbrücken zu einem Makrozyklus verknüpft sind. Im Allgemeinen besitzt das Porphin eine planare Molekülstruktur mit einem delokalisierten π -Elektronensystem. Zwei der vier innenliegenden Stickstoffatome liegen in Form iminischer ($-N=$) und zwei in Form aminischer bzw. pyrrolischer ($-NH-$) Funktionen vor. Die Stickstoffatome unterliegen einer NH-Tautomerie, wobei in der stabilsten Form die NH-Protonen an gegenüberliegende Pyrroleinheiten binden und das Molekül insgesamt D_{2h} -Symmetrie besitzt. Das Verhältnis zwischen aminischen ($-NH-$) und iminischen ($-N=$) Funktionen lässt sich anhand eines Delokalisationspfades des π -Elektronensystems unter Berücksichtigung des Konzepts der Aromatizität erklären. Mit einem solchen Pfad wird innerhalb des Porphyrins ein heteroaromatisches Ringsystem beschrieben, welches der Hückel-Regel^{b)} genügt.^[100–103] Im Porphyrin umfasst der postulierte Pfad^[104] insgesamt einen Ring aus 18 Atomen und kann daher als [18]Annulen-Analogon beschrieben werden.^[104,105] Er umschließt neben dem inneren

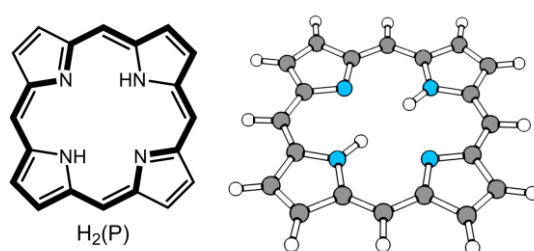


Abb. 1.01: Molekülstruktur des Porphins $H_2(P)$ (*links*), welches das Grundgerüst der Porphyrine darstellt. Das heteroaromatische 18 π -Elektronensystem ist hervorgehoben. Die optimierte Struktur des Porphins in der Gasphase (*rechts*) ist planar und weist D_{2h} -Symmetrie auf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

^{a)} Als Porphyrinoid wird nach J. L. Sessler und D. Seidel eine makrozyklische Verbindung bezeichnet, die aus Pyrrol-, Furan-, Thiophen- oder anderen heterozyklischen Einheiten besteht, welche entweder direkt oder über ein oder mehrere Spaceratome miteinander verbunden sind.^[98,99]

^{b)} Gemäß der Hückel-Regel ist ein planares Ringsystem mit einem delokalisierten Elektronensystem und $4n + 2$ π -Elektronen (mit $n = 1, 2, 3, \dots$) aromatisch.^[100–103]

Ring auch die zwei Pyrroleinheiten, welche die aminischen Stickstofffunktionen ($-\text{NH}-$) tragen. Aus dem 18 π -Elektronensystem resultiert die Anzahl der inneren NH-Protonen, was wiederum zu dem dianionischen Charakter von Porphyrinen als Liganden führt. Die Bedeutung des postulierten [18]Annulen-Delokalisationspfads konnte experimentell anhand von NMR^[106–108], Röntgenkristallstrukturanalyse^[109] sowie anhand von Rasterkraftmikroskopie im Nicht-Kontakt-Modus (engl. *non-contact atomic force microscopy*, nc-AFM)^[110] in der Literatur bestätigt werden.

Die Delokalisierung von Elektronen im π -Elektronensystem entlang des Delokalisationspfads bestimmt ganz wesentlich die Merkmale der Porphyrine und ihrer Komplexe. In welchem Umfang der aromatische Charakter dieses Pfads die Moleküleigenschaften beeinflusst, wird im Folgenden anhand von Gasphasenrechnungen angewendet. Es werden unter anderem geometrische^[111–113] und magnetische Kriterien^[114–118] herangezogen, um die Aromatizität zu bewerten und den Delokalisationspfad nachzuvollziehen. Zunächst wird das Porphin mit zwei Porphyrin-Derivaten verglichen, welche sich in der Anzahl der inneren NH-Funktionen unterscheiden. Ein vollständig-konjugiertes Porphyrin (P) besitzt keine inneren NH-Funktionen, sondern vier iminische Stickstoffatome (Abb. 1.02, a). Der formulierte Delokalisationspfad verläuft entlang des inneren Kreuzes des Porphyrins und umfasst lediglich 16 Atome und 16 π -Elektronen. Es handelt sich um ein $4n$ π -Elektronensystem mit anti-aromatischem Charakter. Oktaalkyltetraphenylporphyrin-Derivate als Vertreter dieser Klasse wurden bereits in der Literatur synthetisiert und charakterisiert.^[119,120] Ein Porphyrin $\text{H}_4(\text{P})$, welches vier innere NH-Funktionen trägt, weist einen Delokalisationspfad auf, der alle vier Pyrroleinheiten umschließt (Abb. 1.02, b). Ein solcher Pfad umfasst 20 Atome und 20 π -Elektronen. Damit besitzt auch diese Verbindung ein $4n$ π -Elektronensystem mit anti-aromatischem Charakter. 20 π -Porphyrine werden auch als Isophlorine bezeichnet und ihre Synthese wurde in der Literatur beschrieben.^[121,122]

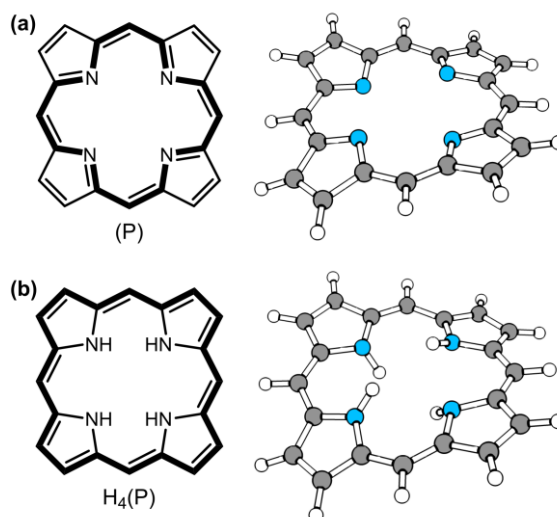


Abb. 1.02: Molekülstrukturen (*links*) eines 16 π -Porphyrins (P) (a) und eines 20 π -Porphyrins $\text{H}_4(\text{P})$ (b). Die anti-aromatischen Delokalisationspfade sind hervorgehoben. In der Gasphase (*rechts*) zeigt sich jeweils eine nicht-planare Struktur der entsprechenden Verbindungen, welche annähernd C_{2v} -Symmetrie annimmt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Beim Vergleich der optimierten Strukturen in der Gasphase fällt auf, dass sowohl das 16 π -Porphyrin als auch das 20 π -Porphyrin keine Planarität aufweist, während die Gasphasenstruktur des Porphins gänzlich planar ist. Eine planare Ringstruktur gilt als Voraussetzung für die Ausbildung von Hückel-Aromatizität. Dies kann daher als Indiz gedeutet werden, dass 16 π - und 20 π -Porphyrine keine Aromatizität aufweisen. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von der planaren Molekülstruktur R des 16 π -Porphyrins beträgt 0.487 Å und die des 20 π -Porphyrins 0.625 Å (Tabelle 6.01). Die hohe Abweichung im Falle des 20 π -Porphyrins kann auf zusätzliche repulsive Wechselwirkungen zwischen den inneren NH-Protonen aufgrund des sterischen Raumbedarfs zurückgeführt werden. Die Tatsache, dass das 16 π -Porphyrin ohne innere Wasserstoffatome ebenfalls deutlich von der Planarität abweicht, zeigt, dass diese Verringerung der Symmetrie nicht allein auf die sterische Abstoßung der NH-Protonen zurückzuführen ist. Vielmehr lassen sich die nicht-planaren Strukturen durch den anti-aromatischen Charakter der Verbindungen erklären.

Weiteren Einblick in den Vergleich von $H_2(P)$, (P) und $H_4(P)$ gibt die Betrachtung der energetischen Lage des höchsten besetzten Molekülorbitals (engl. *highest occupied molecular orbital*, HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Aromaten zeichnen sich im Allgemeinen durch einen hohen HOMO-LUMO-Abstand aus, während Anti-Aromaten einen niedrigen HOMO-LUMO-Abstand aufweisen. Die entsprechenden Werte aus den Gasphasenrechnungen (Tabelle 1.01) befinden sich damit in Einklang, wobei das Porphin ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}} = 1.942$ eV) einen deutlich höheren Abstand aufweist als das 16 π -Porphyrin (0.669 eV) und das 20 π -Porphyrin (0.459 eV).

Tabelle 1.03: Vergleich der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülstruktur R in Å und der HOMO-LUMO-Energiedifferenz $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ in eV zwischen Porphin und den unsubstituierten 16 π - und 20 π -Porphyrinen. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

	R	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$
Porphin $H_2(P)$	0.000	1.942
16 π -Porphyrin (P)	0.487	0.669
20 π -Porphyrin $H_4(P)$	0.625	0.459

Um die Aromatizität eines π -Elektronensystems anhand der Molekülstruktur zu bewerten, lässt sich das sogenannte *harmonic oscillator model of aromaticity* (HOMA) hinzuziehen.^[111,113,123] Dieser Index beruht darauf, dass ein konjugiertes System aus lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen eine Bindungslängenalternanz aufweist. Hingegen sind die Bindungslängen in einem ideal-delokalisiertem π -Elektronensystem identisch. Über den sogenannten HOMA-Wert wird die Aromatizität abgeschätzt, wobei sowohl die durchschnittliche Abweichung der Bindungslängen von der Bindungslänge eines ideal-delokalisierten Systems als auch die Bindungslängenalternanz berücksichtigt wird. Die komplexe Ringstruktur wird so auf eine einzige Zahl reduziert. Ein Wert von 1.000 entspricht dabei einem idealen Aromaten und ein Wert von 0.000 einem konjugierten System mit vollständig lokalisierten Doppelbindungen. Eine genaue Beschreibung der Methode und der verwendeten Referenzsysteme befindet sich im Anhang (A-1.01, S. 282). Um Aussagen über den Verlauf des Delokalisationspfads zu treffen und den postulierten Pfad zu bestätigen sowie die damit einhergehende Aromatizität zu bewerten, wurden

die entsprechenden HOMA-Werte für das Porphin, das 16 π -Porphyrin und das 20 π -Porphyrin berechnet. Dabei wurden jeweils die Werte für die vier Pyrroleinheiten und das innere Kreuz bestimmt (Abb. 1.03, a). Eine solche Aufteilung des Porphyrins wurde in der Literatur^[117] in analoger Weise verwendet. Für das Porphin ergeben sich für die zwei Pyrrolringe (HOMA = 0.639) und das innere Kreuz (0.864) deutlich höhere HOMA-Werte als für die Pyrrolringe (0.294), welche außerhalb des Pfads liegen. Die berechneten Werte gehen mit dem Verlauf eines solchen Pfads einher und folglich weisen die beiden äußeren Pyrrolringe je eine lokalisierte Doppelbindung auf. Im Falle des 16 π -Porphyrins besitzt das innere Kreuz einen niedrigeren HOMA-Index als im Falle des Porphins und darüber hinaus haben die vier Pyrrolringe einen deutlich nicht-aromatischen Charakter. Das 20 π -Porphyrin weist sowohl im inneren Kreuz als auch in zwei Pyrrolringen sehr niedrige HOMA-Werte auf. Aus den Molekülstrukturen geht somit hervor, dass durch die Anzahl der inneren NH-Funktionen der Delokalisationspfad entscheidend beeinflusst wird. Die Beschreibung des 16 π -Porphyrins und des 20 π -Porphyrins mithilfe eines anti-aromatischen Ringsystems ist in Einklang mit den berechneten HOMA-Werten.

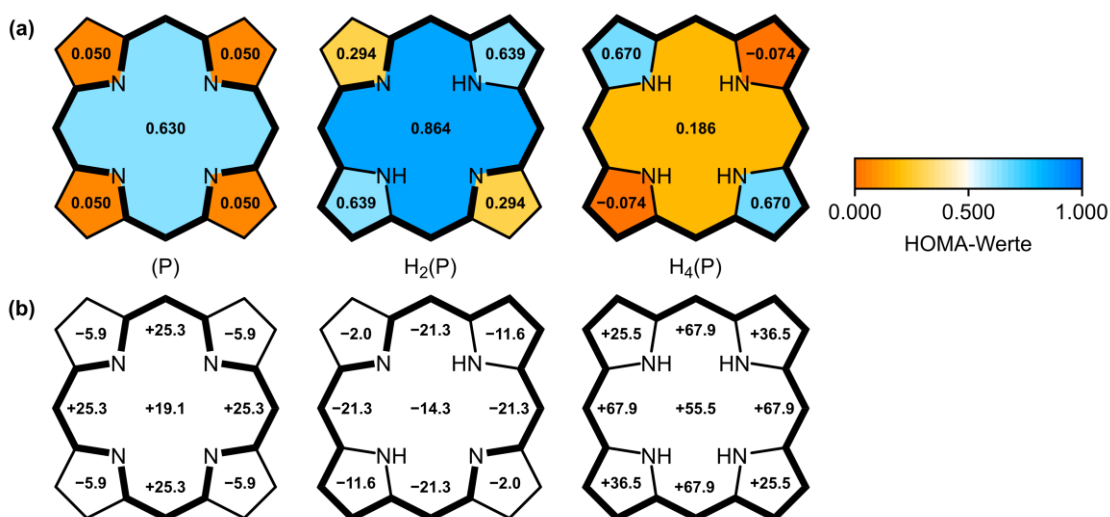


Abb. 1.03: Vergleich der HOMA-Werte (a) und NICS(0)-Werte (b) für Porphin H₂(P) (*mittig*) mit dem 16 π -Porphyrin (P) (*links*) und dem 20 π -Porphyrin H₄(P) (*rechts*). Die Werte sind jeweils für die vier Pyrroleinheiten und das innere Kreuz berechnet. NICS(0)-Werte sind in ppm angegeben. Die Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt und der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Um die Aromatizität zu quantifizieren, können neben den strukturellen Aspekten auch die magnetischen Eigenschaften der Verbindungen herangezogen werden. Eine etablierte Methode ist die der sogenannten *nucleus-independent chemical shift* (NICS).^[117,120,124–126] Dabei wird die magnetische Abschirmung an einer charakteristischen Raumkoordinate berechnet. Eine detaillierte Beschreibung dieser Methode befindet sich im Anhang (A-1.02, S. 283). Negative Werte weisen auf einen aromatischen Charakter des Ringsystems hin, während positive Werte ein anti-aromatisches Verhalten aufzeigen. Für verschiedene Punkte wurden die NICS(0)-Werte für Porphin sowie das 16 π - und das 20 π -Porphyrin berechnet (Abb. 1.03, b). Im Falle des Porphins weisen alle gewählten Punkte innerhalb des aromatischen 18 π -Elektronensystems deutlich negative NICS(0)-Werte auf. Demnach besitzt dieses System einen stark aromatischen Charakter. Die Punkte der beiden außenliegenden Pyrroleinheiten sind hingegen nur

schwach negativ. Somit kann auch mit dieser Methode der aromatische Pfad nachvollzogen werden. Für das 16 π - und das 20 π -Porphyrin wurden innerhalb des anti-aromatischen Systems deutlich positive NICS(0)-Werte erhalten, wodurch der anti-aromatische Charakter der beiden Verbindungen bestätigt wird.

Durch den Vergleich zwischen Porphin, 16 π - und 20 π -Porphyrin konnten die Zusammenhänge zwischen Delokalisationspfad, Aromatizität, Struktur und schließlich Anzahl an inneren NH-Funktionen aufgezeigt werden. Diese Eigenschaften bestimmen nicht nur den Charakter der freien Moleküle, sondern auch die Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom in Porphyrinkomplexen. In der Literatur wurden beispielsweise einige Beispiele für 16 π -Porphyrine beschrieben, die in Komplexen als Neutralliganden fungieren. So wurden ein anti-aromatischer Lithium-Tetraphenylporphyrinkomplex $[(\text{Li}(\text{TPP}))^+]^{[125]}$ sowie verschiedene Kupfer- und Zink-Oktaethylporphyrinkomplexe $[\text{Zn}(\text{OEP})]^{2+}$ ^[126] diskutiert. Darüber hinaus sind Komplexe der 20 π -Porphyrine bekannt, wie der Silizium-Komplex $[\text{Si}(\text{TPP})(\text{THF})_2]$, in dem Tetraphenylporphyrin als tetraanionischer Ligand vorliegt.^[124] Daneben wurden einige nicht-aromatische Porphyrinkomplexe beschrieben, bei dem das Porphyrin als monoanionischer oder trianionischer Ligand fungiert. Beispiele hierfür sind der Aluminium-Komplex $[\text{Al}(\text{TPP})(\text{THF})_2]^{[127]}$ oder der Lithium-Komplex $[\text{Li}(\text{TPP})]^{[128]}$, wobei ein ungepaartes Elektron in Form eines π -Radikals über den Liganden delokalisiert vorliegt. Der Porphyrinligand selbst ist durch seine flexible elektronische Struktur durchaus in der Lage, unter bestimmten Bedingungen als neutraler sowie als mono-, di-, tri- oder tetraanionischer Ligand zu fungieren. Unter anderem macht diese Redox-Flexibilität die Liganden derart vielseitig. Beispielsweise können Porphyrine unter anderem als Elektrodenmaterial eingesetzt werden.^[129]

1.2 Übersicht kontrahierter und expandierter Ringsysteme

Die elektronische Struktur eines Porphyrins lässt sich durch Variation des Molekülgerüsts gezielt verändern. Im nachfolgenden Abschnitt wird diskutiert, welchen Einfluss eine Kontraktion oder Expansion des Makrozyklus auf die Moleküleigenschaften hat. Eine Kontraktion oder Expansion kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass die Verknüpfung der Pyrroleinheiten verändert wird. Zur Kontraktion kann gedanklich eine Methinbrücke ($-\text{CH}=\text{}$) entfernt werden, wodurch zwei Pyrroleinheiten direkt miteinander verbunden sind. Wird die Methinbrücke um ein Kohlenstoffatom ($-\text{CH}=\text{CH}-$) verlängert, so wird der Makrozyklus aufgeweitet. Eine weitere Möglichkeit der Ringexpansion ist die Erweiterung des Makrozyklus mit einer zusätzlichen Pyrroleinheit, wodurch eine Vielzahl an unterschiedlichen Strukturen denkbar ist. Um die Verbindungen zu benennen, wird eine Nomenklatur nach Vorbild der Literatur^[130,131] eingeführt. Das Porphin wird als [18]Porphyrin-(1.1.1.1) bezeichnet, da es sich um ein zyklisches Tetrapyrrol mit 18 π -Elektronen handelt, welches über vier einzelne sp^2 -Kohlenstoffatome verbunden ist.^[131] Abb. 1.04 gibt einen Überblick über eine Auswahl von verschiedenen Porphyrinoiden, welche sich von der Struktur des Porphins ableiten lassen.

Bei dem Pentaphyrin ([22]Porphyrin-(1.1.1.1.1)) und dem Hexaphyrin ([26]Porphyrin-(1.1.1.1.1.1)) wurde der Makrozyklus jeweils um eine Pyrroleinheit erweitert. Eine Kontraktion durch Entfernen einer

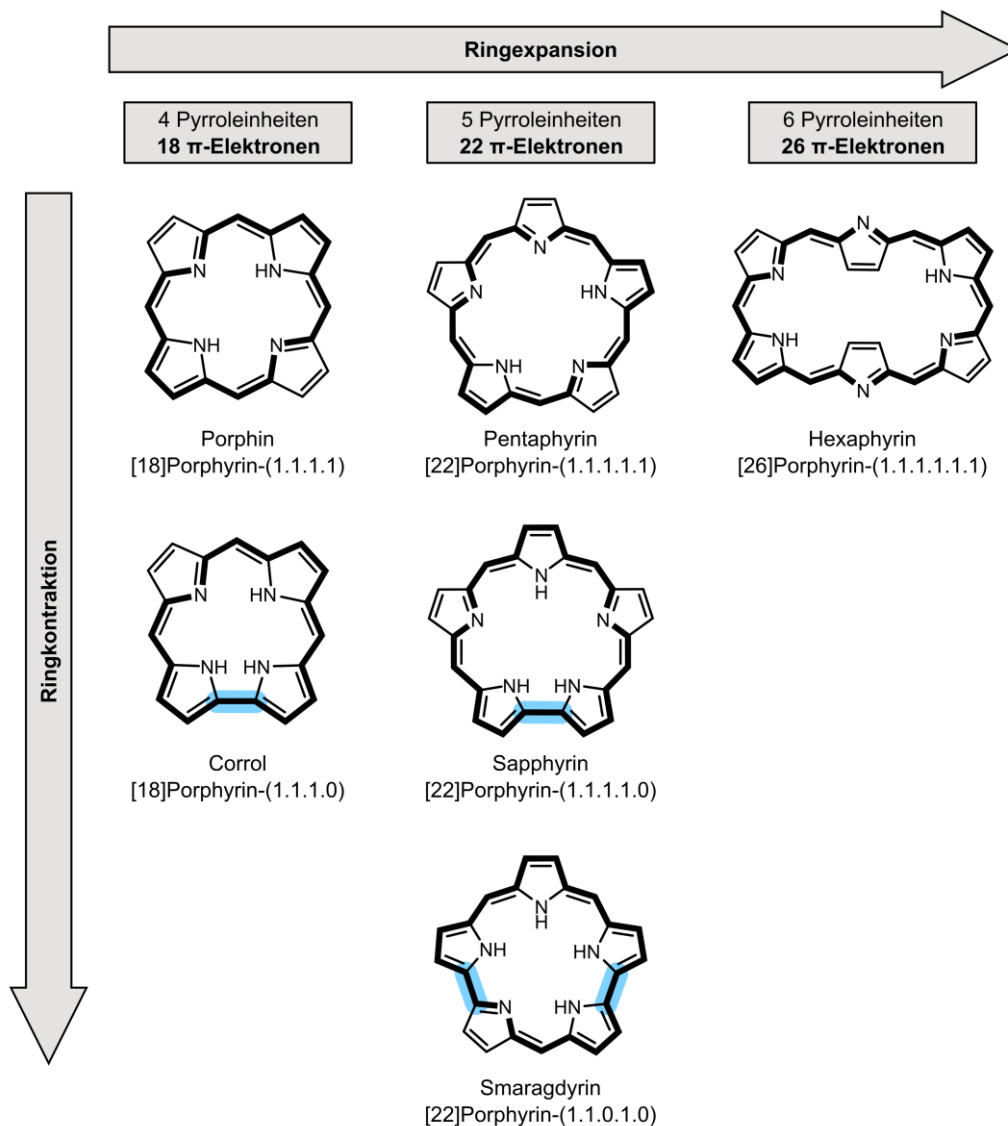


Abb. 1.04: Der Vergleich von Molekülstrukturen verschiedener Porphyrinoide zeigt den Einfluss der Ring-Kontraktion auf das π -Elektronensystem sowie die Anzahl der inneren NH-Funktionen. Aromatische Ringsysteme sind hervorgehoben. Direkte Verknüpfungen zweier Pyrrolringe sind farblich markiert.

Methinbrücke führt zu dem Corrol ([18]Porphyrin-(1.1.1.0)), dem Sapphyrin ([22]Porphyrin-(1.1.1.1.0)) und dem Smaragdyrin ([22]Porphyrin-(1.1.0.1.0)). Alle gezeigten Verbindungen wurden bereits synthetisiert und in der Literatur beschrieben.^[132–138] Bei einem Vergleich der Verbindungen fallen einige Muster auf, nach denen sich die Strukturen ableiten lassen. Wird eine Pyrroleinheit ergänzt, nimmt die Anzahl der π -Elektronen auf dem aromatischen Pfad von Porphyrin (18 π -Elektronen) hin zu Pentaphyrin (22 π -Elektronen) und Heptaphyrin (26 π -Elektronen) um jeweils vier Elektronen zu. In allen drei Verbindungen umfasst das aromatische System neben dem inneren Kreuz genau zwei Pyrrolringe. Dadurch besitzen alle drei Verbindungen zwei innere NH-Funktionen und können unter Aufrechterhaltung der Aromatizität als dianionische Liganden agieren. Wird hingegen in der Molekülstruktur eine Methinbrücke entfernt, wodurch zwei Pyrroleinheiten direkt miteinander verknüpft sind, so ändert sich der Verlauf des Delokalisationspfads. Dieser umschließt nun einen weiteren Pyrrolring. Die Anzahl

der π -Elektronen im aromatischen System bleibt dabei unverändert. Als Konsequenz liegt eine zusätzliche innere NH-Funktion vor. Daraus ergibt sich der trianionische Charakter von Corrolen und Sapphyrinen sowie der tetraanionische Charakter von Smaragdyrinen als Liganden. Dieses Verhalten lässt sich auch bei Strukturisomeren beobachten.^[139] So weisen beispielsweise das Porphin ([18]Porphyrin-(1.1.1.1)), Corrphycen ([18]Porphyrin-(2.1.1.0)) und Porphycen ([18]Porphyrin-(2.0.2.0)) jeweils zwei innere NH-Funktionen auf. Das Corrol ([18]Porphyrin-(1.1.1.0)) und Isocorrol ([18]Porphyrin-(2.0.1.0)) besitzen hingegen drei innere NH-Funktionen.^[140,141] Die Anzahl der NH-Funktionen hängt somit direkt von der Summe der verbrückenden Kohlenstoffatome ab. Abweichungen von dieser Systematik treten in der Regel bei größeren Ringsystemen als dem Hexaphyrin auf, da diese eine Möbius-Aromatizität ausbilden ($4n \pi$ -Elektronen).^[98]

1.3 Vergleich grundlegender Eigenschaften von Porphyrinen und Corrolen: Einfluss der Ringkontraktion auf Struktur, Aromatizität und NH-Azidität

Im Folgenden wird die Struktur des Corrols genauer beschrieben und mit der des Porphins verglichen, da im Rahmen dieser Arbeit einige Untersuchungen mit einem Corrolliganden durchgeführt wurden. Dabei werden Unterschiede in der Molekülstruktur und den daraus resultierenden Moleküleigenschaften diskutiert.

Molekülstruktur

Im Allgemeinen kann das Corrol als kontrahiertes Porphyrin beschrieben werden, da zwei der vier Pyrroleinheiten direkt miteinander verbunden sind. Durch das Fehlen einer Methinbrücke nimmt das heteroaromatische 18π -Elektronensystem einen anderen Verlauf und umschließt dabei neben dem inneren Kreuz drei der vier Pyrroleinheiten. Folglich besitzt das Corrol drei innere NH-Protonen. In Abb. 1.05 ist die Strukturformel des unsubstituierten Corrols $H_3(C)$ sowie die optimierte Gasphasenstruktur gezeigt. Im Gegensatz zum Porphin besitzt $H_3(C)$ in der Gasphase keine planare Struktur. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts des Corrols von einer planaren Struktur R beträgt dabei 0.277 \AA . Während der Corrol-Makrozyklus mit einer N_4 -Fläche von 7.47 \AA^2 deutlich kleiner ist als der des Porphins mit einer N_4 -Fläche von 8.61 \AA^2 , führt die höhere Anzahl der NH-Protonen zu repulsiven Wechselwirkungen. Als Folge liegen zwei NH-Protonen deutlich außerhalb der

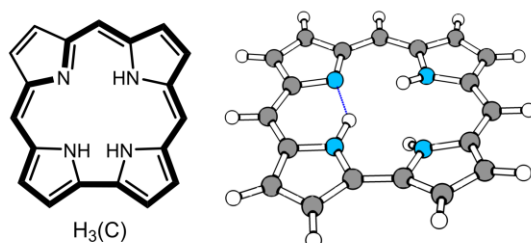


Abb. 1.05: Molekülstruktur des Corrols $H_3(C)$ (*links*). Das heteroaromatische 18π -Elektronensystem ist hervorgehoben. Die optimierte Struktur des Corrols in der Gasphase (*rechts*) nimmt eine nicht-planare Form ein. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

N_4 -Ebene, wodurch es zu einer Verkippung der Pyrrolringe gegeneinander kommt. Zudem wird eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem iminischen Stickstoffatom und dem NH-Proton, welches innerhalb der N_4 -Ebene liegt, ausgebildet. Im Allgemeinen zeichnen sich Corrole durch eine hohe NH-Azidität aus. Für ein wasserlösliches Corrol konnte in der Literatur ein pK_s -Wert von 5.2 bestimmt werden.^[142] Die hohe NH-Azidität wird häufig durch die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den inneren NH-Protonen als Folge ihres sterischen Raumbedarfs begründet.^[142,143] Im Zuge einer Deprotonierung nimmt die sterische Spannung innerhalb des Makrozyklus ab und das einfach deprotonierte Corrolanion nimmt mit zwei verbleibenden inneren NH-Protonen eine planare Struktur ein.

NH-Azidität

An dieser Stelle schließt sich eine kurze Beschreibung der deprotonierten und protonierten Spezies des Porphins sowie ein Vergleich mit den entsprechenden Corrolen mithilfe von quantenchemischen Rechnungen der Moleküle in der Gasphase an. Auf diese Weise wird die elektronische Struktur in Abhängigkeit der Porphyrin-Ringgröße sowie der Anzahl der inneren NH-Protonen und der Gesamtladung diskutiert. In Abb. 1.06 sind die Strukturformeln der beiden deprotonierten Spezies des Porphins $(P)^{2-}$ und $H(P)^{-}$ sowie der beiden protonierten Spezies $H_3(P)^{+}$ und $H_4(P)^{2+}$ den entsprechenden Corrolverbindungen $(C)^{3-}$, $H(C)^{2-}$, $H_2(C)^{-}$ und $H_4(C)^{+}$ gegenübergestellt. In den gezeigten Reaktionsgleichungen wird je ein Proton abgespalten oder hinzugefügt und die Gesamtanzahl der Elektronen bleibt für jede Verbindung identisch. Allerdings verändert sich die Gesamtanzahl an π -Elektronen. Während bei einer Deprotonierung zwei π -Elektronen hinzukommen, führt eine Protonierung zu einer Abnahme um zwei π -Elektronen. Dadurch ändert das heteroaromatische Ringsystem im Zuge der Protonierung oder Deprotonierung seine Form. Bei einer Deprotonierung – bei Zunahme der Gesamtanzahl an π -Elektronen – umspannt der Delokalisationspfad eine Pyrroleinheit weniger, wodurch sich das heteroaromatische System über ein Atom weniger erstreckt. Im komplett deprotonierten Porphin $(P)^{2-}$ umfasst der Delokalisationspfad lediglich das innere Kreuz und somit 16 Atome. Die Anzahl der delokalisierten π -Elektronen

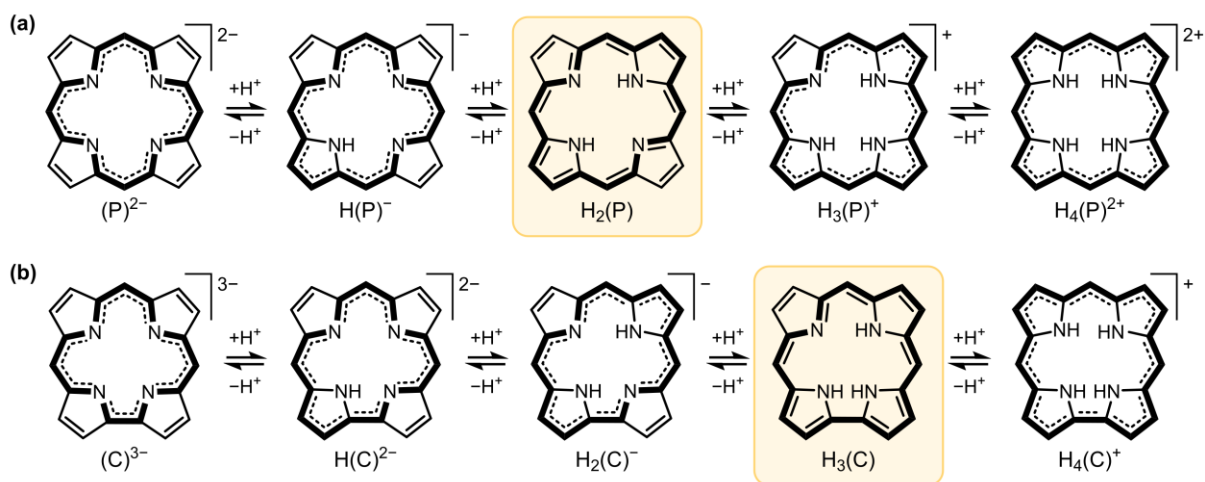


Abb. 1.06: Deprotonierung sowie Protonierung des Porphins $H_2(P)$ (a) und des Corrols $H_3(C)$ (b). Das heteroaromatische 18π -Elektronensystem ist fett hervorgehoben. Lediglich für die beiden neutralen Spezies ist die Formulierung einer Valenzstrichformel innerhalb des 18π -Elektronensystems möglich.

bleibt jedoch unverändert. Damit sind im Falle des Porphin-Dianions $(P)^{2-}$ 18 π -Elektronen über 16 Atome delokalisiert. Bei dem entsprechendem Corrol $(C)^{3-}$ liegen 18 π -Elektronen auf einem Pfad delokalisiert vor, der lediglich 15 Atome umfasst. Als eine weitere Folge liegen in den vollständig deprotonierten Spezies $(P)^{2-}$ und $(C)^{3-}$ jeweils vier lokalisierte Doppelbindungen in der Peripherie vor. Bei einer Protonierung – bei Abnahme der Gesamtanzahl an π -Elektronen – weitet sich das heteroaromatische Ringsystem um eine Pyrroleinheit auf. Das vollständig protonierte Porphyrin $H_4(P)^{2+}$ weist somit einen Delokalisationspfad auf, welcher alle vier Pyrroleinheiten umschließt. Dabei sind 18 π -Elektronen über 20 Atome delokalisiert. In der entsprechenden Corrolverbindung $H_4(C)^+$ erstreckt sich das heteroaromatische Ringsystem über 19 Atome.

NH-Azidität und Aromatizität im Vergleich

Das postulierte heteroaromatische 18 π -Elektronensystem kann anhand von HOMA-Werten der optimierten Struktur in der Gasphase nachvollzogen werden (Abb. 1.07). Für die einzelnen Protonierungs- und Deprotonierungsschritte können verschiedene Tautomere formuliert werden. An dieser Stelle werden nur die stabilsten Formen diskutiert. Eine Abbildung mit den Werten aller unterscheidbaren Tautomere befindet sich im Anhang (A-1.03, S. 284). Die HOMA-Werte der protonierten und deprotonierten Spezies des Porphins (Abb. 1.07, a) stimmen mit dem postulierten Pfad überein. Für die Ringsysteme innerhalb des heteroaromatischen π -Elektronensystems werden deutlich höhere Werte als für die Ringe außerhalb des Systems erhalten. Im Falle der Corrolverbindungen (Abb. 1.07, b) ist eine derartige Abgrenzung anhand des HOMA-Index nicht eindeutig. So wurde beispielsweise für das $H_2(C)^-$ -Anion für einen Pyrrolring, welcher außerhalb des Delokalisationspfads liegt, ein höherer Wert erhalten als für einen Pyrrolring, welcher von dem 18 π -Elektronensystem umschlossen wird. Allgemein lässt sich bei Corrolen beobachten, dass die Pyrrolringe, welche direkt miteinander verbunden sind, in der Regeln höhere HOMA-Werte aufweisen als die beiden anderen Pyrrolringe. Dieses Verhalten kann darauf zurückgeführt werden, dass die Bindungslängen zugleich von der Ringspannung als Folge der Ringkontraktion beeinflusst werden. Aus diesem Grund können Stärke und Form des aromatischen Systems nicht von den HOMA-Werten abgeleitet werden. Hier lassen sich die NICS(0)-Werte hinzuziehen (Abb. 1.08). Für charakteristische Punkte innerhalb des postulierten 18 π -Elektronenpfads werden sowohl für die Porphinspezies (Abb. 1.08, a) als auch für die Corrolspezies (Abb. 1.08, b) stark negative Werte erhalten. Die hohe Abschirmung eines externen Magnetfelds innerhalb des Pfads spricht für einen ausgeprägten aromatischen Charakter aller Verbindungen. Für Punkte, welche außerhalb dieses heteroaromatischen Ringsystems liegen, wurden lediglich schwach negative Werte erhalten. Somit kann der postulierte Delokalisationspfad anhand der NICS(0)-Werte bestätigt werden. Im Allgemeinen lässt sich beobachten, dass die vollständig deprotonierten Spezies insgesamt geringere negative NICS(0)-Werte innerhalb des 18 π -Elektronensystems aufweisen, was für einen geringeren aromatischen Charakter spricht. Eine Abbildung inklusive der NICS(0)-Werte weiterer Tautomere befindet sich im Anhang (A-1.04, S. 286). Die tautomeren Formen unterscheiden sich dabei nur wenig voneinander und weisen den beobachteten Trend der HOMA- und NICS(0)-Werte auf.

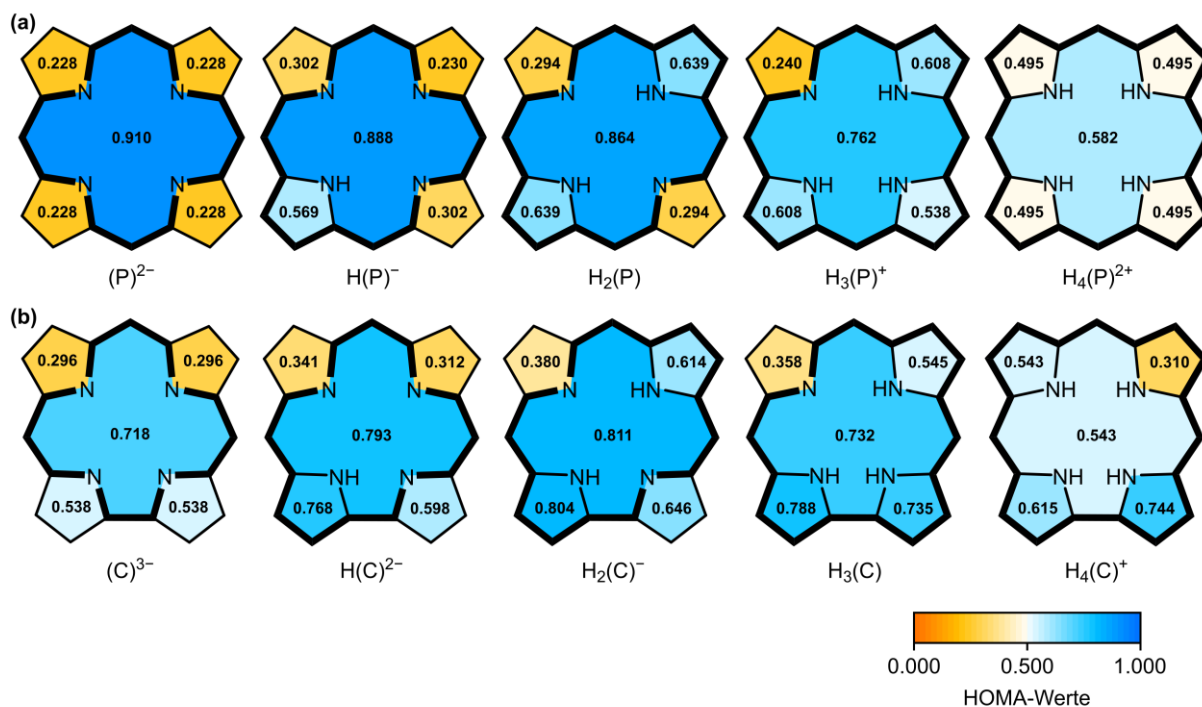


Abb. 1.07: HOMA-Werte des Porphins H₂(P) und der deprotonierten und protonierten Porphinspezies (*a, oben*) und die Werte der entsprechenden Corrolverbindungen (*b, unten*). Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

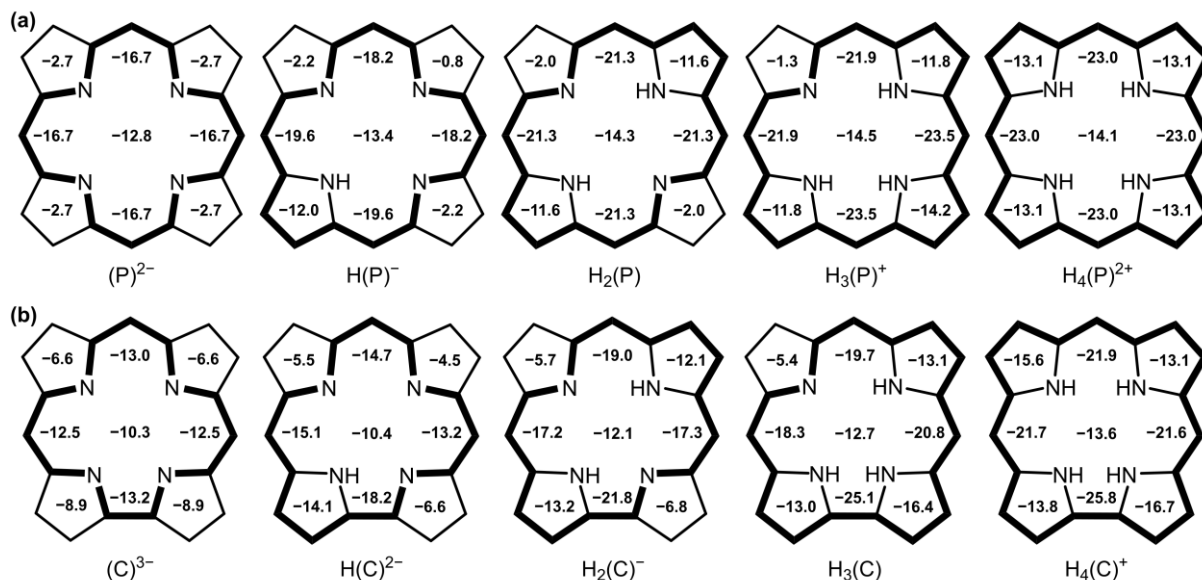


Abb. 1.08: NICS(0)-Werte des Porphins H₂(P) und der deprotonierten und protonierten Porphinspezies (*a, oben*) und die Werte der entsprechenden Corrolverbindungen (*b, unten*). Die Werte sind in ppm angegeben. Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Ausgehend vom Verlauf des heteroaromatischen π -Elektronensystems lassen sich weitere Moleküleigenschaften als Folge der Ringkontraktion ableiten. Dazu werden die relativen Energien aller berechneten Spezies betrachtet (Abb. 1.09, a). Die Energien beziehen sich auf die neutralen Verbindungen $H_2(P)$ und $H_3(C)$. Im Fall der Porphinspezies sind die Energien in Einklang mit Werten einer vergleichbaren Studie.^[144] Dabei lässt sich ein deutlicher Zusammenhang zwischen der relativen Energie und der Anzahl an Atomen, über welche das π -Elektronensystem delokalisiert vorliegt, erkennen. Demnach können die Verbindungen der Größe des Delokalisationspfads zugeordnet werden. Dies gilt im Allgemeinen sowohl für die Porphin- als auch für die Corrolspezies. Allerdings lassen sich auch gewisse Unterschiede zwischen beiden Verbindungen finden. So wird für den ersten Deprotonierungsschritt des Porphins eine Energie von 1490 kJ/mol erhalten, während der entsprechende Wert des Corrols mit 1382 kJ/mol

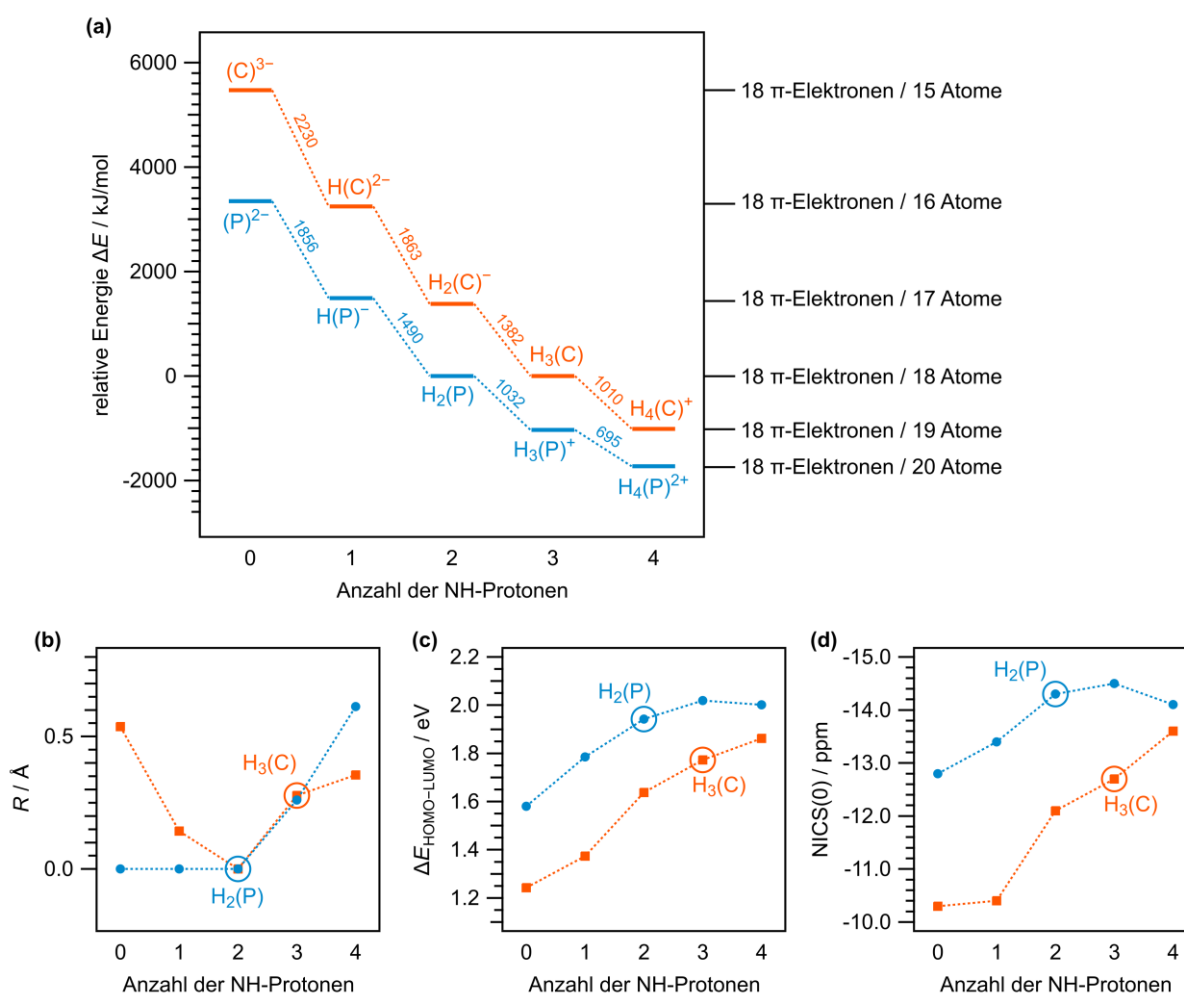


Abb. 1.09: Energien (a) der protonierten und deprotonierten Spezies des Porphins (blau) und des Corrols (rot). Die Werte sind relativ zu dem neutralen Porphin $H_2(P)$ bzw. dem neutralen Corrol $H_3(C)$ in kJ/mol angegeben. Die so erhaltenen relativen Energien lassen sich der Größe des 18 π -Elektronensystems zuordnen. Des Weiteren ist der Trend der Planarität (b), der HOMO-LUMO-Abstand (c) und der NICS(0)-Wert im Mittelpunkt der N_4 -Ebene (d) gezeigt. Die Planarität wird anhand der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung R des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülstruktur in Å bewertet.

deutlich niedriger liegt. Dies ist in Einklang mit der höheren NH-Azidität der Corrole und kann auf die repulsiven sterischen Wechselwirkungen der inneren NH-Protonen des $H_3(C)$ zurückgeführt werden. Dieser Effekt ist auch in der Abweichung von der Planarität R erkennbar (Abb. 1.09, *b*). Hier weist das neutrale Corrol $H_3(C)$ mit $R = 0.277 \text{ \AA}$ eine deutliche Verzerrung auf. Nach der ersten Deprotonierung hingegen nimmt das $H_2(C)^-$ -Anion mit $R = 0.000 \text{ \AA}$ eine planare Form ein. Demnach liegen in dem $H_2(C)^-$ -Anion keine repulsiven Wechselwirkungen zwischen den inneren NH-Protonen vor, die zu einer Verzerrung des Makrozyklus führen. Bemerkenswert ist, dass eine weitere Deprotonierung von $H_2(C)^-$ zu $H(C)^{2-}$ ($R = 0.143 \text{ \AA}$) oder $(C)^{3-}$ ($R = 0.538 \text{ \AA}$) eine stärkere Abweichung von der planaren Form bewirkt. Diese Deformation der zweifach- und dreifach-deprotonierten Form kann nicht auf repulsive sterische Wechselwirkung der NH-Protonen zurückgeführt werden, sondern muss in der elektronischen Struktur der Verbindungen begründet liegen. Die Struktur des $(C)^{3-}$ mit 18 π -Elektronen, welche über lediglich 15 Atome delokalisiert sind, scheint zu dieser Verzerrung des Makrozyklus zu führen. Diese Verzerrung ist sogar noch stärker ausgeprägt als bei dem vollständig protonierten $H_4(C)^+$ -Kation ($R = 0.355$). Dieses Verhalten des Corrols wird für das Porphin nicht beobachtet, bei dem die deprotonierten Spezies $H(P)^-$ und $(P)^{2-}$ die planare Struktur beibehalten. Anhand des HOMO–LUMO-Abstands (Abb. 1.09, *c*) und des NICS(0)-Werts im Zentrum der N_4 -Ebene (Abb. 1.09, *d*) kann außerdem beobachtet werden, dass der aromatische Charakter der verzerrten Verbindungen abnimmt.

Summa summarum: Corrole besitzen im Vergleich zu Porphyrinen eine höhere NH-Azidität als Folge der kontrahierten Ringstruktur. Allerdings muss eine hohe Energie aufgebracht werden, um die verbleibenden zwei Protonen zu entfernen. Ein zweifach oder dreifach deprotoniertes Corrol besitzt zudem eine verzerrte nicht-planare Molekülstruktur, wobei der aromatische Charakter des 18 π -Elektronensystems abnimmt. Diesem Verhalten liegt die elektronische Struktur der deprotonierten Corrole zugrunde, bei der im vollständig deprotonierten $(C)^{3-}$ -Trianion 18 π -Elektronen über ein Ringsystem aus 15 Atomen delokalisiert vorliegen, was eine energetisch ungünstige Form darstellt. Die Reaktivität der Corrole wie auch deren Charakter als Ligand wird wesentlich durch die Aromatizität beeinflusst.

1.4 Porphyrin- und Corrolkomplexe der Übergangsmetalle

Porphyrin- und Corrolkomplexe sind aufgrund ihrer vielseitigen Eigenschaften interessant für die potentielle Anwendung in Nanostrukturen für die Katalyse^[145] oder Molekülelektronik^[146] unter Beteiligung der elektronischen Zustände des eingeschlossenen Zentralatoms. Die Eigenschaften der Komplexe können durch die Wahl des Zentralatoms oder diversen Modifikationen im Ligandengerüst variiert werden. In diesem Abschnitt werden die grundlegenden Eigenschaften von Porphyrin- und Corrolkomplexen der 3d-Übergangsmetalle vorgestellt und miteinander verglichen.

Allgemeine Struktur

In vollständig deprotonierter Form fungieren Porphyrine in der Regel als dianionische N_4 -Liganden und koordinieren in neutralen Komplexen Übergangsmetalle in der formalen Oxidationsstufe +2 (Abb. 1.10, *links*). Das Zentralatom weist dabei eine quadratisch planare Koordinationsumgebung auf, wodurch der Komplex im idealen Fall D_{4h} -Symmetrie annimmt. In Corrolkomplexen liegt das

Zentralatom hingegen in der Regel in der formalen Oxidationsstufe +3 vor (Abb. 1.10, *rechts*). Aufgrund der Molekülstruktur des Corrolgerüsts besitzen die Komplexe mit C_{2v} eine geringere Symmetrie. Ein weiteres relevantes Merkmal ist die geringere Größe der N_4 -Kavität des Corrols im Vergleich zu Porphyrinen. Aufgrund dessen können in Corrolkomplexen vornehmlich kleinere Metallionen in höheren Oxidationsstufen stabilisiert werden.^[147,148]

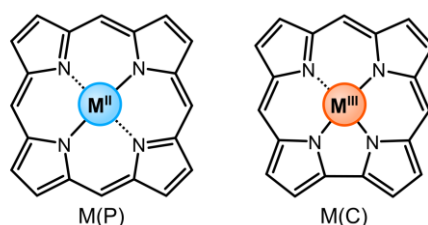


Abb. 1.10: Allgemeine Strukturformel eines Porphyrinkomplexes M(P) mit formal zweiwertigen Zentralatom (*links*) und eines Corrolkomplexes M(C) mit formal dreiwertigen Zentralatom (*rechts*).

Kovalente Metall–Ligand-Bindung

In Porphyrin- und Corrolkomplexen von Übergangsmetallen kommt es im Allgemeinen zur Ausbildung von signifikanten kovalenten Metall–Ligand-Bindungsanteilen. Bei entsprechender Symmetrie und Energie kommt es zu kovalenten Wechselwirkungen zwischen den d-Zuständen des Zentralatoms mit Ligandenorbitalen, was zu einer Aufspaltung in bindende und anti-bindende Zustände führt. Exemplarisch werden in Abb. 1.11 für das Cobalt(II)-Porphin (Co(P)) alle Orbitale mit signifikantem d-Atomorbitalcharakter des zentralen Cobaltatoms im Valenzbereich gegenübergestellt und in bindende, anti-bindende und nicht-bindende Metall–Ligand-Wechselwirkungen eingeteilt. Die Orbitalbezeichnungen beziehen sich auf die D_{4h} -Symmetrie, welche für den Grundzustand der berechneten Struktur von Co(P) erhalten wurde. Der Übersicht halber sind nur Orbitale im α -Spinzustand gezeigt.

Das besetzte und das unbesetzte Orbital mit b_{1g} -Symmetrie entsprechen jeweils dem bindenden und dem anti-bindenden Zustand einer σ -Bindung. Den vier e_g -Orbitalen sind zwei Paare der π -Bindungen mit jeweils bindendem und anti-bindendem Zustand zugeordnet. Die gezeigten a_{1g} - und b_{2g} -Orbitale besitzen einen hohen d-Atomorbitalcharakter des zentralen Cobaltatoms und keinen signifikanten Anteil von Ligandenorbitalen, entsprechend einer nicht-bindenden Wechselwirkung.

Aus Symmetriegründen kann das halbbesetzte $3d_{z^2}$ -artige a_{1g} -Orbital nicht mit dem π -Elektronensystem des Liganden wechselwirken. Diese Bedingung kann sich jedoch ändern, falls die Symmetrie des Komplexes aufgehoben wird. Dies kann beispielsweise aus einer zusätzlichen Koordination des Zentralatoms durch einen axialen Liganden oder durch die Adsorption des Komplexes auf einer Metalloberfläche resultieren. Des Weiteren kann eine Deformation der Molekülstruktur zu einer Veränderung der Komplexsymmetrie führen. Letzteres tritt beispielsweise in Kupfer(III)-Corrolen auf, wobei das unbesetzte b_{1g} -analoge Molekülorbital aufgrund einer sattelförmigen Verzerrung des Corrolrings mit dem restlichen π -Elektronensystem des Liganden in Wechselwirkung tritt (vgl. Kapitel 3, S. 75). Im Zuge dessen wird Elektronendichte von einem π -Ligandenorbital in das leere Orbital mit d-Atomorbitalcharakter verschoben, wodurch der Kupfer(III)-Zustand stabilisiert wird.^[149]

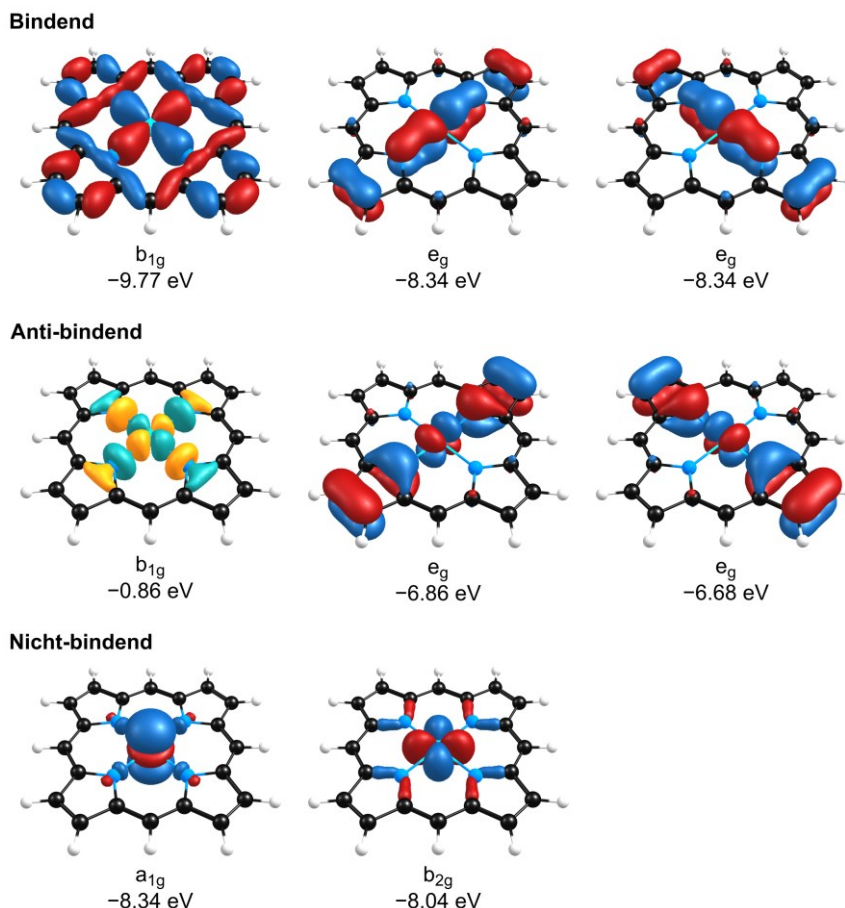


Abb. 1.11: Molekülorbitale mit hohem d-Atomorbitalcharakter des Zentralatoms lassen sich in bindende, anti-bindende und nicht-bindende Wechselwirkungen zwischen Metall und Liganden einordnen, wie exemplarisch für Cobalt(II)-Porphin (Co(P)) gezeigt. Der Übersicht halber sind lediglich Orbitale mit α -Spin gezeigt. Zu jedem Orbital ist die Symmetriebezeichnung und die Orbitalenergie relativ zur Vakuumenergie angegeben. Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

Porphyrin- und Corrollkomplexe im Vergleich

Obwohl sich neutrale Porphyrin- und Corrollkomplexe in der formalen Oxidationsstufe des Zentralatoms voneinander unterscheiden, lässt sich anhand der berechneten Partialladung des Zentralatoms verschiedener Porphin- und Corrollkomplexe kein eindeutiger Trend beobachten (Abb. 1.12, *a*). Es zeigt sich, dass Unterschiede der Partialladungen in Abhängigkeit der Ordnungszahl des Zentralatoms im Allgemeinen ähnlich stark ausgeprägt sind wie die Unterschiede zwischen den jeweiligen Porphin- und Corrollkomplexen.

Ein Vergleich des mittleren M–N-Bindungsabstands zeigt, dass die Corrollkomplexe im Allgemeinen einen deutlich kürzeren M–N-Bindungsabstand zwischen 1.862 Å und 1.898 Å aufweisen als die analogen Porphyrinkomplexe mit Werten zwischen 1.959 Å und 2.007 Å (Abb. 1.12, *b*). Dieser Unterschied wirkt sich auf die elektronische Struktur der Komplexe aus.

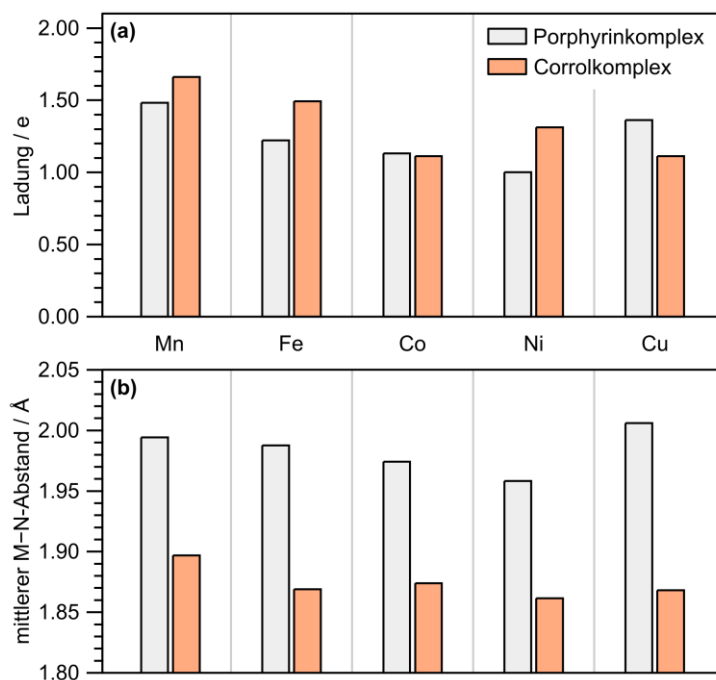


Abb. 1.12: Berechnete AIM-Partialladungen des Zentralatoms für Porphin- (grau) und Corrolkomplexe (orange-farben) ausgewählter 3d-Übergangsmetalle (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) in e (a). Mittlerer M–N-Bindungsabstand der entsprechenden Komplexe in Å (b). Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

Anhand der Aufspaltung der b_{1g} - und der e_g -Molekülorbitale kann die Stärke der kovalenten Bindungen abgeschätzt werden. Exemplarisch werden an dieser Stelle die Porphyrinkomplexe Co(P) und Ni(P) sowie die entsprechenden Corrolkomplexe Co(C) und Ni(C) miteinander verglichen (Tabelle 1.04). Ni(C) und Co(C) besitzen eine größere Aufspaltung der bindenden und antibindenden Zustände, sowohl für die b_{1g} - als auch die e_g -Orbitalsymmetrien, im Vergleich zu den entsprechenden Porphyrinen. Dieses Verhalten spricht für eine stärkere kovalente Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand im Falle der Corrolkomplexe infolge des kürzeren M–N-Abstands. Darüber hinaus wurden für die Cobaltkomplexe im Allgemeinen leicht höhere Aufspaltungen der Zustände erhalten als für die Nickelkomplexe.

Tabelle 1.04: Aufspaltung der Orbitale mit b_{1g} -Symmetrie (σ -Bindung) und Aufspaltung der Orbital-Paare mit e_g -Symmetrie (π -Bindung) für Co(P), Co(C), Ni(P) und Ni(C) im Vergleich. Für offenschalige Systeme sind die Aufspaltungen für α - und β -Spin getrennt voneinander angegeben. Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

	b_{1g} (σ -Bindung)		$2 \times e_g$ (π -Bindung)				
	α -Spin	β -Spin	α -Spin	β -Spin	α -Spin	β -Spin	
Co(P)	8.91	9.67	1.66	1.65	1.66	1.65	▲
Co(C)	10.20	10.84	2.07	1.91	1.94	2.03	
Ni(P)	8.52	8.52	1.60	1.60	1.60	1.60	▲
Ni(C)	9.75	9.73	1.98	1.89	1.86	1.88	

Nicht unschuldiger Charakter der Corrolliganden

Insbesondere Corrole werden aufgrund ihrer Redox-Aktivität zu den nicht unschuldigen (engl. *non-innocent*) Liganden gezählt.^[150–153] Sie stehen häufig in einem Redox-Gleichgewicht mit dem koordinierten Zentralatom. Zudem werden Zentralatome mit formal höheren Oxidationsstufen durch das Mischen von besetzten π -Ligandenorbitalen mit leeren d-Atomorbitalen des Zentralatoms stabilisiert.^[150] Damit einher geht, dass sich der elektronische Zustand des Zentralatoms experimentell nicht eindeutig bestimmen lässt.^[153] Ein bekanntes Beispiel für ein solches Verhalten aus der Literatur sind Kupfer-Corrolkomplexe (Abb. 1.13, a).^[151,154–158] Sowohl im Festkörper als auch in Lösung bei tiefen Temperaturen besitzen die Komplexe einen diamagnetischen Charakter. Dies lässt auf einen Singulett-Grundzustand schließen, bei dem das Zentralatom als Kupfer(III) eine *low-spin* $3d^8$ -Elektronenkonfiguration aufweist.^[154] Alternativ kann der Befund als antiferromagnetische Kopplung eines Kupfer(II)-Zentralatoms mit dem Liganden interpretiert werden.^[149,157] In diesem Fall liegt der Corrolligand formal oxidiert als Corrol²⁻-Radikal vor. Bei Temperaturen oberhalb 300 K zeigte sich im Experiment in Lösung ein paramagnetisches Verhalten, was auf die Anwesenheit eines angeregten Triplett-Zustands deutet.^[154,158] Als weiteres Beispiel sind Nickel-Corrolkomplexe zu nennen, die im Grundzustand ein Nickel(II)-Zentralatom in einer *low-spin* $3d^8$ -Elektronenkonfiguration und ein Corrol²⁻-Radikal aufweisen (Abb. 1.13, b).^[154,159]

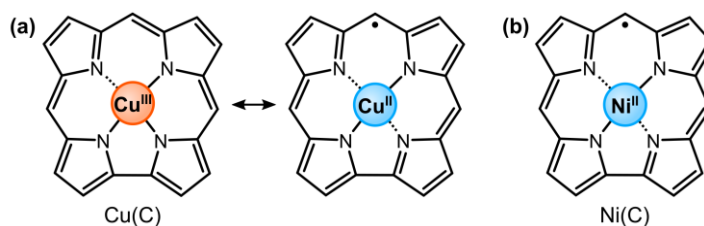


Abb. 1.13: Nicht-unschuldiger Ligand in Kupfer(III)-Corrol (Cu(C)) (a) und Strukturformel von Nickel(II)-Corrol (Ni(C)) (b).

Durch die Variation des Zentralatoms oder Modifikation des Ligandengerüst durch Veränderung der Porphyrinoid-Ringgröße stehen vielseitige Werkzeuge zur Verfügung, um die elektronischen Eigenschaften der Komplexe anzupassen. In den nachfolgenden Kapiteln dieser Arbeit werden diese Werkzeuge in Modellstudien verwendet und auf die Oberflächenkoordinationschemie übertragen, um neuartige Oberflächenmaterialien zu entwickeln. Der Einfluss der Ringkontraktion von Porphyrinen auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle auf Einkristalloberflächen wird am Beispiel einer freien Porphyrin- und Corrolbase sowie einigen Übergangsmetallkomplexen herausgestellt. Daneben werden neuartige Alkali- und Erdalkalimetall-Porphyrine und Corrole beschrieben. Anhand von Porphyrinkomplexen des schweren Hauptgruppenelements Blei werden zudem entscheidende Oberflächenreaktionen aufgedeckt.

Kapitel 2

Freie Corrol- und Porphyrinbasen auf den Münzmetall(111)-Oberflächen

Freie Porphyrinbasen dienen als etablierte Präkursor-Moleküle zur Funktionalisierung von Oberflächen. Ihre Eigenschaften lassen sich durch Variation des Molekülgerüsts entscheidend verändern. Ein Corrol kann als kontrahiertes Porphyrin beschrieben werden und stellt somit eine solche Modifikation des Porphyrin-Molekülgerüsts dar. In einer Modellstudie wird der Einfluss dieser Ringkontraktion auf die entscheidenden Wechselwirkungen der Verbindungen mit verschiedenen Münzmetalloberflächen untersucht. Es werden jeweils Monolagen der freien Porphyrinbase $H_2(OEP)$ mit Monolagen des Corrols $H_3(HEDMC)$ auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche anhand von XP- und UP-Spektren gegenübergestellt. Im Falle des Corrols wird auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche eine Oberflächenreaktion unter Abspaltung eines inneren Wasserstoffatoms beobachtet. Auf der Ag(111)-Oberfläche kommt es dabei zu einem Ladungstransfer, welcher im aromatischen Charakter des Makrozyklus begründet ist. Ein analoges Verhalten wird für das Porphyrin nicht beobachtet. Die experimentellen Befunde werden durch quantenchemische Berechnungen der unsubstituierten Moleküle (Porphin $H_2(P)$ und Corrol $H_3(C)$) unterstützt.

Die hier diskutierten Ergebnisse auf der Ag(111)-Oberfläche wurden bereits teilweise in einer Fachzeitschrift veröffentlicht:

On-Surface Formation of a Transient Corrole Radical and Aromaticity-Driven Interfacial Electron Transfer

M. Zugermeier*, J. Herritsch*, J.-N. Luy, M. Chen, B. P. Klein, F. Niefind, P. Schweyen, M. Bröring, M. Schmid, R. Tonner, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 13825–13836.

*geteilte Erstautorenschaft

2.1 Einführung und Beschreibung der untersuchten Verbindungen

Freie Porphyrinbasen finden häufig in der Oberflächenkoordinationschemie Anwendung. Aufgrund ihrer Stabilität^[160] können die Verbindungen im Ultrahochvakuum (UHV) durch thermisches Verdampfen auf Oberflächen aufgebracht werden. Häufig dienen sie als Modellsysteme um Oberflächen-Wechselwirkungen grundsätzlich zu untersuchen.^[161–163] Zudem wurde ein möglicher Einsatz in der Molekülelektronik^[164,165] diskutiert. Freie Porphyrinbasen stellen vielseitige Bausteine komplexer Nanostrukturen dar.^[166–168] Ferner bilden sie auf Oberflächen häufig den Ausgangspunkt bei der Synthese einer Vielzahl unterschiedlicher Metall-Komplexe.^[33,169,170] Über die Wahl des Zentralatoms können Oberflächen gezielt funktionalisiert werden, wobei ausgehend von einer Lage der freien Basen verschiedene Strategien aufgegriffen werden. In einer sogenannten Selbstmetallierung unterliegen die Moleküle der Monolage bei hohen Temperaturen einer Metallierungsreaktion mit einem Atom des darunterliegenden Substrats. Eine solche Reaktion wurde beispielsweise zur Darstellung von Kupfer-^[161,170–178], Silber-^[179] oder Gold-Komplexen^[180,181] auf den entsprechenden Münzmetalloberflächen beschrieben. In analoger Weise wurde eine solche Reaktion auch auf andere Metalloberflächen^[182,183] oder Metalloxid-Oberflächen^[184–189] übertragen. Alternativ können Metallkomplexe durch Aufdampfen der entsprechenden Metalle auf eine Porphyrinlage hergestellt werden.^[169,190–192] Dies kann auch mit Hauptgruppenelementen^[193] oder unter Verwendung von metallorganischen Präkursoren für die chemische Gasphasenabscheidung^[194,195] erfolgen. Freie Porphyrinbasen gelten damit als wichtige Komponente für die Funktionalisierung von Oberflächen. Eine gute Kenntnis der grundlegenden Eigenschaften dieser Verbindungen und ihrer Wechselwirkung mit dem darunterliegenden Substrat ist Voraussetzung für die Entwicklung neuer Materialien.

Um eine funktionalisierte Oberfläche mit spezifischen Eigenschaften zu entwickeln, kann neben der Wahl des Zentralatoms auch eine Variation des Porphyrin-Molekülgerüsts genutzt werden. Die Struktur eines Corrols leitet sich von dieser Grundstruktur ab und kann als kontrahiertes Porphyrin beschrieben werden. Durch diese kleine strukturelle Modifikation werden grundlegende Veränderungen der Moleküleigenschaften herbeigeführt (vgl. Kapitel 1.3, S. 40). Neben einigen Studien verschiedener Übergangsmetall-Corrolkomplexe auf Oberflächen^[196–200] wurden freie Corrolbasen bereits auf der Au(111)-^[201] und der Ag(111)-Oberfläche^[202–206] untersucht. Dabei wurde ausschließlich das *meso*-arylsubstituierte 5,10,15-Tris(pentafluorphenyl)corrol ($H_3(\text{TpFPC})$) verwendet.

Nachfolgend wird ein systematischer Vergleich zwischen der freien Corrolbase 2,3,8,12,17,18-Hexaethyl-7,13-dimethylcorrol ($H_3(\text{HEDMC})$) und der freien Porphyrinbase 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktäthylporphyrin ($H_2(\text{OEP})$) vorgenommen. Ziel ist es, den Einfluss der Ringkontraktion auf die Wechselwirkung mit der Au(111)-, Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche abzuschätzen. Beide untersuchten Verbindungen tragen jeweils an den β -Positionen der Pyrrolringe Alkylsubstituenten und unterscheiden sich im Wesentlichen durch das Porphyrin-/Corrol-Grundgerüst (Abb. 2.01). Einfache *meso*-Aryl-substituierte Corrole, wie das in der Literatur untersuchte $H_3(\text{TpFPC})$, sind synthetisch leichter zugänglich^{a)}. In folgender Studie wurden $H_3(\text{HEDMC})$ und $H_2(\text{OEP})$ eingesetzt, da diese Verbindung gegenüber den

^{a)} $H_3(\text{TpFPC})$ wird in einer Eintopfsynthese durch Kondensation von 2,3,4,5,6-Pentafluorbenzaldehyd mit Pyrrol in vergleichsweise hoher Ausbeute von 21% erhalten.^[605]

meso-Aryl-substituierten Corrolen und Porphyrinen einige Vorteile bieten. Zunächst ähneln sie in ihrer Struktur mehr den biologisch relevanten Verbindungen wie den Hämen oder Protoporphyrinen. Darüber hinaus geht aus vorangegangenen Untersuchungen hervor, dass sowohl $H_2(OEP)^{[183,192,207-212]}$ als auch $H_3(HEDMC)^{[199]}$ flach auf der Oberfläche adsorbieren und sich die Ethyl-Substituenten senkrecht zur Oberfläche ausrichten. Damit unterscheiden sie sich von $H_3(TpFPC)$, welches drei sperrige Pentafluorphenylsubstituenten besitzt. Daraus folgt eine strukturell deformierte Adsorbatstruktur^{a)}, bei der das Corrol-Grundgerüst durch van-der-Waals-Wechselwirkungen nur schwach an die Oberfläche bindet.^[203,205] Bei den hier untersuchten Molekülen hingegen wird eine geringere Adsorptionshöhe und eine stärkere Wechselwirkung mit den Oberflächen erwartet. Des Weiteren sind die Alkylsubstituenten bis hin zu hohen Temperaturen inert (auf Ag(111) stabil bis 500 K^[213]) – im Gegensatz zu den reaktiveren Pentafluorphenyl-Substituenten (auf Ag(111) stabil bis 430 K^[203,205]).

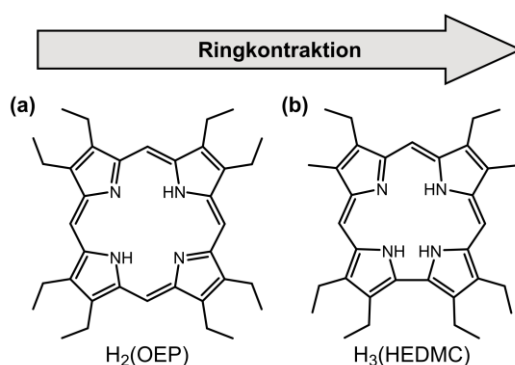


Abb. 2.01: Strukturformeln der im Experiment verwendeten freien Basen 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin ($H_2(OEP)$, a) und 2,3,8,12,17,18-Hexaethyl-7,13-dimethylcorrol ($H_3(HEDMC)$, b).

Anhand von XP-Spektren zeigte sich ein unterschiedliches Verhalten von $H_2(OEP)$ und $H_3(HEDMC)$ als Adsorbat auf den Münzmetall(111)-Oberflächen. Es konnte gezeigt werden, dass durch Wahl der Oberfläche die Wechselwirkungen – Physisorption und Chemisorption – von Molekül und Substrat variiert werden können. Im Falle von $H_3(HEDMC)$ kommt es auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche bei Temperaturen unterhalb von 300 K zu einer Abspaltung eines inneren Wasserstoffatoms. Das Produkt $H_2(HEDMC)$ dieser Oberflächenreaktion konnte anhand von UP- und NEXAFS-Spektren näher charakterisiert werden. Dabei zeigte sich, dass $H_2(HEDMC)$ einem Ladungstransfer unterliegt. Dies wird mit dem Konzept der Aromatizität erklärt und durch quantenchemische Rechnungen gestützt.

^{a)} In der Adsorbatstruktur von $H_3(TpFPC)$ auf der Ag(111)-Oberfläche steht das Corrol-Grundgerüst in einem Winkel von 20° zur Oberfläche und besitzt eine relativ hohe Adsorptionshöhe von 3.6 Å bis 4.6 Å.^[205]

2.2 XPS-Studie von H₂(OEP) und H₃(HEDMC) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche

Multilagen

Die XP-Spektren einer Multilage geben Aufschluss über die Eigenschaften der Moleküle, welche vom Substrat vollständig entkoppelt vorliegen. Sie dienen als Referenz, um die Moleküleigenschaften unabhängig vom Substrat zu untersuchen. Dazu wurden Multilagen des freien Corrols H₃(HEDMC) und Porphyrins H₂(OEP) mit einer Schichtdicke von 4.5 nm auf der Ag(111)-Oberfläche durch Molekularstrahlepitaxie im UHV präpariert. Beide Verbindungen können anhand der N 1s- und C 1s-Spektren gegenübergestellt werden (Abb. 2.02). In der N 1s-Region zeigt sich für beide Verbindungen eine charakteristische Aufspaltung in je zwei aufgelöste Signale. Die Spektren werden über zwei Funktionen angenähert, wobei aus den Flächen unterhalb der Funktionen hervorgeht, dass im Falle von H₂(OEP) die Signale in einem Intensitätsverhältnis von etwa 1:1 vorliegen (Abb. 2.02, a). Mit einer Bindungsenergie von 398.0 eV und 400.1 eV sowie einer Aufspaltung von 2.1 eV ist das Spektrum in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[214,215] Die charakteristische Form der Signale im XP-Spektrum lässt sich darauf zurückführen, dass zwei Arten von Stickstoffatomen in Porphyrinen unterschieden werden können. Den iminischen Stickstoffatomen (–N=) lässt sich das Signal bei niedrigerer und den aminischen Stickstoffatomen (–NH–) das Signal bei höherer Bindungsenergie zuordnen. Die Signale im Spektrum der H₃(HEDMC)-Multilage (Abb. 2.02, b) liegen bei ähnlichen Energien (398.0 eV, 400.1 eV), aber unterscheiden sich im Verhältnis der Intensität. Das Verhältnis zwischen aminischen und iminischen Stickstofffunktionen beträgt in etwa 3:1. Dies ist in Einklang mit der Molekülstruktur des Corrols, welche drei aminische und nur ein iminisches Stickstoffatom aufweist. Die C 1s-Region zeigt für beide Verbindungen ein breites, asymmetrisches Signal ohne sichtbare Aufspaltung. Diese Form lässt sich durch Beiträge der einzelnen Kohlenstoffatome und ihre unterschiedliche chemische Umgebung erklären. Die Form des C 1s-Signals unterscheidet sich leicht zwischen H₂(OEP) und H₃(HEDMC), was auf die Unterschiede der beiden Verbindungen sowohl im Grundgerüst als auch in den Alkylsubstituenten zurückzuführen ist.

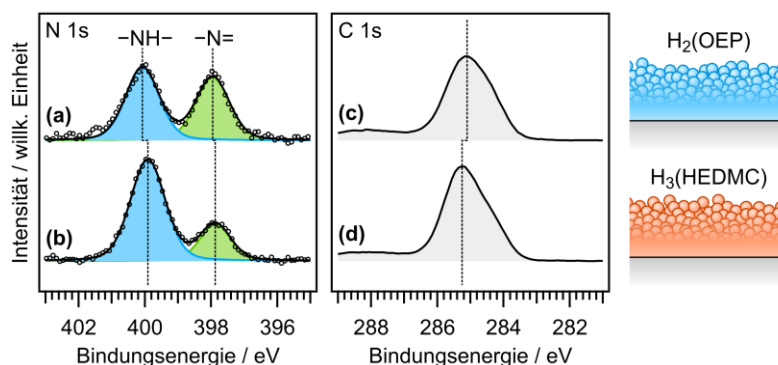


Abb. 2.02: N 1s- (links) und C 1s-Spektren (rechts) einer H₂(OEP)- (a, c) und H₃(HEDMC)-Multilage (b, d). Die N 1s-Signale werden durch zwei Funktionen angenähert, die jeweils den iminischen (–N=) (grün) und den aminischen (–NH–) Stickstoffatomen (blau) zugeordnet werden können. Die gestrichelten Linien markieren die jeweiligen Maxima der Signale.

Monolagen auf der Au(111)-Oberfläche

Zur Untersuchung des Einflusses der Ringkontraktion auf die Wechselwirkung der freien Basen mit den Münzmetalloberflächen werden die entsprechenden Monolagenspektren auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche betrachtet (Abb. 2.03). Die Präparation erfolgte durch direkte Abscheidung der Moleküle im UHV. Die Signalintensität einer Monolage wurde zuvor über die Desorption einer Multilage bestimmt. Bei den Auswertungen der N 1s-Region wurde jeweils eine Untergrundkorrektur vorgenommen. Eine Beschreibung dieses Vorgangs befindet sich im Anhang (A-2.01, S. 290). Die N 1s-Signale der H₂(OEP)- (Abb. 2.03, a) und H₃(HEDMC)-Monolage (Abb. 2.03, b) auf der Au(111)-Oberfläche weisen eine vergleichbare Aufspaltung wie die der Multilagen auf. Der Flächenanteil des Signals der aminischen Stickstoffatome (–NH–) hat im Vergleich zur Multilage leicht zugenommen. Des Weiteren sind die Signale zu niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Multilage verschoben (Tabelle 2.01). Eine derartige Verschiebung ist für beide Verbindungen auch in der C 1s-Region erkennbar, die sonst keine Veränderungen aufweist. Anhand der nahezu unveränderten Form der Spektren kann darauf geschlossen werden, dass die Moleküle auf der Oberfläche intakt vorliegen und keine signifikanten Veränderungen des Moleküls durch die Wechselwirkung mit der Au(111)-Oberfläche eintreten. Im Falle des Corrols H₃(HEDMC) konnte darüber hinaus mittels einer Heizreihe gezeigt werden, dass die Monolage auf Au(111) temperaturstabil ist. Selbst nach Erhitzen auf 500 K kam es zu keinen deutlichen Veränderungen in den N 1s- und C 1s-Spektren. Details zur Heizreihe befinden sich im Anhang (A-2.02, S. 290). Das Verhältnis der N 1s-Signale weicht jeweils leicht von dem aus der Molekülstruktur erwarteten Verhältnis von 3:1 ab. Dabei ist das Signal der aminischen Stickstofffunktionen größer als erwartet. Eine Erklärung für dieses Phänomen ist die Satellitenstruktur des Signals der iminischen Stickstofffunktion, welche zu ersterem bei höherer Bindungsenergie beiträgt und so dessen Intensität erhöht. Die allgemeine Verschiebung der Signale zu niedrigeren Energien lässt sich durch eine Veränderung in der Relaxation des Endzustands erklären. Induziert durch die Nähe zum Metallsubstrat kommt es zu einer Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs (engl. *core-hole screening*), welches im Zuge der Photoionisation entsteht. Infolge einer effektiven Abschirmung nimmt die attraktive Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem kernnahen Elektronenloch und dem emittierten Photoelektron ab, sodass die kinetische Energie des Photoelektrons insgesamt zunimmt. Dieser Effekt wurde in der Literatur^[216–220] beschrieben und die beobachtete Abnahme der Bindungsenergie ist in Einklang mit Werten vergleichbarer Moleküle^{a)} auf der Au(111)-Oberfläche. Ungeachtet dieses Effekts sprechen die Spektren für eine schwache Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung, da Form und Aufspaltung nahezu unverändert im Vergleich zur Multilage sind. Folglich zeigen beide Verbindungen eine ähnliche Bindung zum Substrat, die von van-der-Waals-Wechselwirkungen geprägt ist und als Physisorption beschrieben werden kann. Damit weisen sie ein ähnliches Adsorptionsverhalten wie H₂(P) auf, welches in der Literatur bereits untersucht wurde.^[167]

^{a)} Die C 1s-Signale einer Monolage von 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA)^[217,218] oder der freien Base des Phthalocyanins (H₂(Pc))^[219] auf der Au(111)-Oberfläche sind im Vergleich um 0.6 eV bis 1.0 eV zu niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Multilage verschoben. Beide Moleküle besitzen ein aromatisches π -Elektronensystem und adsorbieren mit der Molekülebene parallel zur Oberfläche und liegen physisorbiert vor. Damit weisen sie eine gewisse Ähnlichkeit zu den hier untersuchten Verbindungen H₂(OEP) und H₃(HEDMC) auf.

Monolagen auf der Ag(111)-Oberfläche

In vorangegangenen Studien wurde eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage direkt auf einer gekühlten Ag(111)-Oberfläche unterhalb einer Temperatur von 180 K präpariert und während des Experiments bei dieser Temperatur gehalten.^[221,222] Die auf diese Weise erhaltenen N 1s- und C 1s-Spektren einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage (Abb. 2.03, *f, i*) können den entsprechenden Spektren von $H_2(\text{OEP})$ auf der Ag(111)-Oberfläche (Abb. 2.03, *e, h*) gegenübergestellt werden. Im Allgemeinen liegen die Signale bei

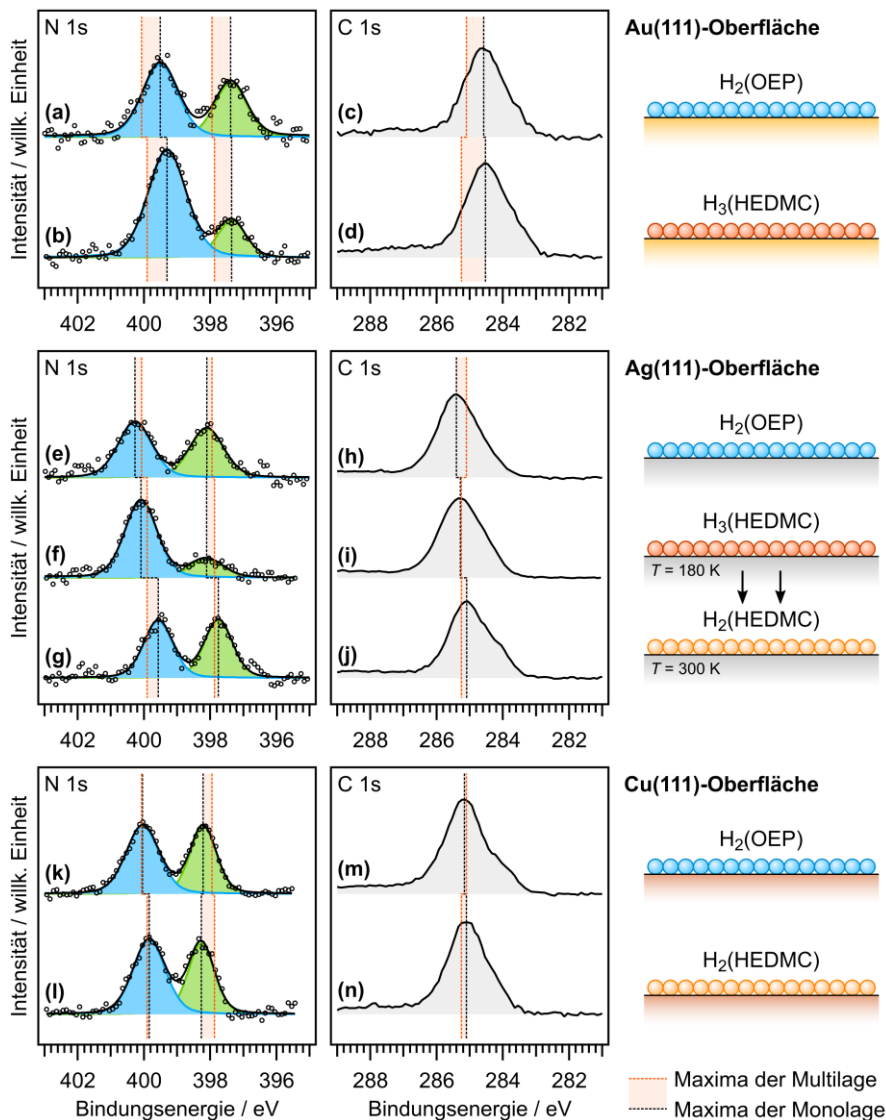


Abb. 2.03: Vergleich der N 1s- (*links*) und C 1s-Spektren (*mittig*) einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage und einer $H_2(\text{OEP})$ -Monolage abgeschieden auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche. Die N 1s-Signale werden durch zwei Funktionen angenähert, die jeweils den iminischen ($-\text{N}=\text{}$, *grün*) und den pyrrolischen Stickstofffunktionen ($-\text{NH}-$, *blau*) zugeordnet werden können. Die gestrichelte Linie markiert jeweils das Maximum der Signale. Auf der Ag(111)-Oberfläche wurde eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage zunächst bei tiefen Temperaturen präpariert (*f, i*). Dem gegenübergestellt sind die Spektren einer Monolage bei 300 K (*g, j*). Die XP-Spektren der $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche, die bei tiefen Temperaturen (180 K) präpariert und gemessen wurde, stammen aus vorangegangenen Untersuchungen^[222] und wurden in dieser Studie neu zusammengestellt und ausgewertet.

höheren Bindungsenergien verglichen mit der Au(111)-Oberfläche und im Bereich der jeweiligen Multilage (Tabelle 2.01). Die Form und die Aufspaltung der N 1s-Signale entsprechen den Signalen der Multilage. Daraus lässt sich schließen, dass bei tiefen Temperaturen H₃(HEDMC) intakt auf der Ag(111)-Oberfläche vorliegt. Sowohl H₂(OEP) als auch das intakte H₃(HEDMC) weisen eine schwache Kopplung zum Substrat auf. Die Abwesenheit einer allgemeinen Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien relativ zur Multilage deutet darauf hin, dass die Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs nicht derart ausgeprägt ist wie auf der Au(111)-Oberfläche. Die H₃(HEDMC)-Monolage auf Ag(111) ist bei Temperaturen bis 180 K stabil und eine Erwärmung der Probe führt zu einer deutlichen Veränderung der Signale. In der N 1s-Region (Abb. 2.03, g) liegen das Signal der iminischen (–N=) und das der aminischen Stickstoffatome (–NH–) nun in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor, womit es dem Verhältnis der freien Porphyrinbase entspricht. Beide Signale sind zudem deutlich schmaler sowie zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und die Aufspaltung der Signale hat abgenommen (Tabelle 2.01). Die Verschiebung zu niedrigeren Energien ist in vermindertem Maße auch in der C 1s-Region (Abb. 2.03, j) sichtbar. Insgesamt lässt sich dies mit einer Oberflächenreaktion der freien Corrolbase bei Temperaturen über 180 K erklären, wobei es zur Abspaltung eines der inneren Wasserstoffatome kommt. Im Produkt liegen nunmehr zwei innere NH-Protonen vor. Unter Bildung des H₂(HEDMC), einer formal radikalischen Spezies, erfolgt ein Verlust des aromatischen Charakters. Die Abnahme der Bindungsenergien der Signale des H₂(HEDMC) gegenüber beiden intakten Molekülen H₂(OEP) und H₃(HEDMC) legt nahe, dass sich die Wechselwirkung des Adsorbats mit der Oberfläche infolge der Reaktion grundlegend verändert. Die Abnahme der Bindungsenergie kann zu einem Teil durch eine erhöhte Ladungsdichte am Molekül hervorgerufen werden, die aus einem Elektronenübertrag von der Metalloberfläche auf das H₂(HEDMC) resultiert. Daneben kann der Effekt auf eine effektivere Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs durch die Oberfläche infolge einer geringeren Adsorptionshöhe zurückgeführt werden. Die verringerte N 1s-Signalbreite von H₂(HEDMC) lässt sich durch die stärkere Kopplung zum Substrat erklären, die sich in einer höheren Homogenität der Monolage äußert. In einer früheren Studie konnte die Aktivierungsbarriere dieser Oberflächenreaktion anhand einer temperaturabhängigen XPS-Messreihe auf etwa 74 kJ/mol abgeschätzt werden.^[222,223] Auf der Ag(111)-Oberfläche unterscheidet sich damit das Verhalten der freien Porphyrinbase H₂(OEP) ganz wesentlich von dem der freien Corrolbase H₃(HEDMC), welche eine ausgeprägte NH-Reaktivität aufweist. Darüber hinaus liegt das Produkt der Oberflächenreaktion H₂(HEDMC) chemisorbiert vor, während die intakten freien Basen H₂(OEP) und H₃(HEDMC) nur eine schwache Wechselwirkung mit dem Substrat zeigen. Das beobachtete Verhalten von H₂(OEP) stimmt mit dem von H₂(P) auf der Ag(111)-Oberfläche überein, welches in der Literatur beschrieben wurde.^[163]

Monolagen auf der Cu(111)-Oberfläche

Auf der Cu(111)-Oberfläche unterscheidet sich das N 1s-Signal (Abb. 2.03, k) des Porphyrins H₂(OEP) vom Signal auf den anderen Münzmetall(111)-Oberflächen. Die Aufspaltung zwischen dem iminischen (–N=) und dem aminischen Stickstoffsignal (–NH–) ist mit 1.8 eV deutlich geringer. Diese Abweichung deutet darauf hin, dass das Porphyrin nicht rein physisorbiert vorliegt. Zudem ist die Breite der Signale verringert, was für eine höhere Homogenität und damit eine stärkere Wechselwirkung von H₂(OEP) mit dem Substrat spricht. Tatsächlich konnte experimentell^[161,162,224] und anhand

quantenchemischer Rechnungen^[163,224] in der Literatur gezeigt werden, dass das Porphin H₂(P) auf der Cu(111)-Oberfläche einen erheblichen Ladungstransfer^{a)} von der Oberfläche erfährt. Es kommt es zu einem Elektronenübertrag von der Metalloberfläche in die niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale des H₂(OEP), LUMO und LUMO+1, welche in der Gasphase entartet sind. In der N 1s-Region der Monolage der freien Corrolbase (Abb. 2.03, l) liegen die Signale der iminischen (–N=) und dem aminischen Stickstofffunktionen (–NH–) in einem Verhältnis von etwa 1:1 vor. Die Aufspaltung der beiden Signale ist mit 1.6 eV nochmals geringer. Daraus geht hervor, dass es auf Cu(111) analog zu Ag(111) zu einer Oberflächenreaktion und Bildung von H₂(HEDMC) kommt. Darüber hinaus weisen die C 1s-Signale beider Verbindungen eine ähnliche Verschiebung der Bindungsenergie auf (Abb. 2.03, m, n). Dies deutet darauf hin, dass die beiden freien Basen auf der Cu(111)-Oberfläche chemisorbieren und einem Ladungstransfer unterliegen.

Tabelle 2.01: Bindungsenergien E_B der C 1s- und N 1s-Signale sowie Aufspaltung der N 1s-Signale $\Delta E_B(N\ 1s)$ der H₂(OEP)- und H₃(HEDMC)-Multilage sowie der entsprechenden Monolagen auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	Substrat	Molekül	$E_B(C\ 1s)$	$E_B(N\ 1s)$		$\Delta E_B(N\ 1s)$
Multilagen	Ag(111)	H ₂ (OEP)	285.1	398.0	400.1	2.1
		H ₃ (HEDMC)	285.3	397.9	399.9	2.0
Monolagen	Au(111)	H ₂ (OEP)	284.1	397.4	399.5	2.1
		H ₃ (HEDMC)	284.5	397.4	399.3	1.9
	Ag(111)	H ₂ (OEP)	285.4	398.1	400.3	2.2
		H ₃ (HEDMC) (180 K)	285.3	398.1	400.1	2.0
		H ₃ (HEDMC)	285.1	397.8	399.6	1.8
	Cu(111)	H ₂ (OEP)	285.2	398.2	400.0	1.8
		H ₃ (HEDMC)	285.1	398.3	399.8	1.6

Insgesamt hat die Ringkontraktion einer freien Porphyrinbase einen wesentlichen Einfluss auf die Adsorbat-Eigenschaften. Die Art der Bindung zum Substrat kann zudem durch die eingesetzte Oberfläche beeinflusst werden. Während H₂(OEP) auf der Au(111)- und der Ag(111)-Oberfläche physisorbiert vorliegt, findet auf der Cu(111)-Oberfläche ein Ladungstransfer von Substrat auf das adsorbierte Molekül statt. Hingegen liegt das Corrol H₃(HEDMC) lediglich auf der Au(111)-Oberfläche intakt und physisorbiert vor. Auf der Ag(111)-Oberfläche kommt es schon bei Temperaturen > 180 K zu einer Oberflächenreaktion unter Bindungsbruch der labilen NH-Bindung^[142,160] und zur Abspaltung eines der inneren Wasserstoffatome. Dabei liegt das gebildete Produkt H₂(HEDMC) formal als Radikal vor. Die XP-Spektren zeigen in diesem Fall, dass das Produkt einem Ladungstransfer unterliegt. Damit unterscheidet sich die Reaktivität des untersuchten β -alkylsubstituierten H₃(HEDMC) deutlich von dem in der Literatur^[201–205] beschriebenen *meso*-arylsubstituierten H₃(TpFPC). Zwar kommt es auch bei H₃(TpFPC) zu einer Oberflächenreaktion unter Abspaltung eines inneren Wasserstoffatoms, allerdings tritt diese auf der Ag(111)-Oberfläche erst bei wesentlich höheren Temperaturen (300 K^[203]) und

^{a)} Der berechnete Ladungstransfer für H₂(P) auf der Cu(111)-Oberfläche anhand der AIM-Methode nach Bader wird in der Literatur mit 1.07 e ^[163] und 1.08 e ^[224] angegeben.

330 K^[205]) auf. Darüber hinaus wurde in der Literatur^[205] das Produkt dieser Oberflächenreaktion H₂(TpFPC) als stabiles Radikal^{a)} beschrieben, welches durch van-der-Waals-Kräfte an die Oberfläche bindet. Das hier beschriebene Produkt H₂(HEDMC) hingegen geht eine starke Kopplung mit der Oberfläche ein, was anhand der Verschiebung der Bindungsenergie in den XP-Spektren beobachtet werden kann.

2.3 Valenzspektren von H₂(OEP) und H₃(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche

Im Folgenden wird die elektronische Struktur im Valenzbereich von H₂(OEP) mit der entsprechenden Struktur der intakten Corrolbase H₃(HEDMC) sowie des Produkts der Oberflächenreaktion H₂(HEDMC) verglichen. Dabei werden die Multilagenspektren mit den Monolagen auf der Ag(111)-Oberfläche gegenübergestellt, um die Auswirkungen der Adsorbatwechselwirkungen herauszustellen. Zur Auswertung der Spektren wurden quantenchemische Rechnungen der unsubstituierten Moleküle Porphin (H₂(P)) und Corrol (H₃(C)) vorgenommen. Die Multilage wird dabei durch die berechneten Moleküle in der Gasphase beschrieben, während periodische DFT-Rechnungen für die Monolagen hinzugezogen werden. Weitere Details zu den Rechnungen befinden sich in Abschnitt 2.6, S. 67. Die Valenzregion eines Porphyrins weist im Allgemeinen zwei Paare von annähernd entarteten Molekülorbitalen, HOMO und HOMO–1 sowie LUMO und LUMO+1, auf.^[225] Eine Visualisierung dieser Grenzorbitale für H₂(P) und H₃(C) befindet sich im Anhang (A-2.03, S. 291).

Zur Zuordnung der Signalen in den UP-Spektren einer H₂(OEP)-Multilage (4.5 nm) und -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche werden die berechnete Zustandsdichten des unsubstituierten Porphins H₂(P) herangezogen (Abb. 2.04). Das Referenzspektrum der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche befindet sich im Anhang (A-2.04, S. 292). Die Zustände im Bereich von 2.0 eV bis 3.0 eV im Spektrum der Multilage (Abb. 2.04, a) lassen sich dem HOMO und HOMO–1 zuordnen. Im Falle der Monolage sind die Molekülzustände zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und das HOMO und HOMO–1 liegen zwischen 1.7 eV und 2.5 eV. Eine solche Verschiebung der Molekülzustände ist auch in entsprechenden Spektren von H₂(OEP) auf Ag(111) in der Literatur erkennbar.^[192,226] Dieses Phänomen kann im Allgemeinen durch eine Angleichung der Energieniveaus des Moleküls an der Metall/Organik-Grenzfläche (engl. *energy level alignment*) erklärt werden.^[41] Für ein vergleichbares System^{b)} wurde eine solche Verschiebung als Folge eines partiellen Ladungstransfers und der Verankerung des LUMOs an die Fermi-Energie (engl. *Fermi level pinning*) diskutiert.^[227,228] Damit einher geht ein geringer Ladungstransfer von der Ag(111)-Oberfläche in das LUMO des H₂(OEP)^[192] sowie des unsubstituierten H₂(P)^[162,163,166,229]. Als Folge liegt das LUMO teilweise besetzt vor und trägt geringfügig zum Signal an

a) Gestützt wurde diese Annahme durch NEXAFS-Messungen und Simulationen der N K-Absorptionskante einer H₃(TpFPC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche.^[205]

b) Für Pentacen auf der Ag(100)-Oberfläche wurde eine vergleichbare Verschiebung beobachtet. Der gesamte Mechanismus, der zu der Verschiebung der Molekülzustände führt, wurde in einzelne Effekte aufgetrennt. Polarisation des adsorbierten Moleküls, induziert durch die Metalloberfläche, führt zur Abnahme des HOMO–LUMO-Abstands. Der Rückschiebe-Effekt (engl. *pushback effect*) bewirkt eine energetische Absenkung der Molekülzustände und es kommt zu einem partiellen Ladungstransfer von der Oberfläche in das LUMO gefolgt von einer Verankerung des LUMOs an die Fermi-Energie (engl. *Fermi level pinning*).^[227,228]

der Fermi-Kante bei. Dieser ohnehin nur schwach ausgeprägte Effekt kann in dem hier gezeigten Monolagenspektrum nicht eindeutig identifiziert werden. Die Verschiebung der Molekülzustände aus den Spektren kann in den quantenchemischen Rechnungen im Vergleich zwischen Gasphase und Adsorbat nicht beobachtet werden, da die Energieskala der Gasphasenrechnung an dem energetisch tiefsten Zustand der Adsorbatstruktur ausgerichtet wurde (Abb. 2.04, *d*). Dennoch liegt in der berechneten Zustandsdichte die Energie des LUMO und LUMO+1 im Bereich der Fermi-Energie und der oben beschriebene Mechanismus eines partiellen Ladungstrfers ist plausibel.

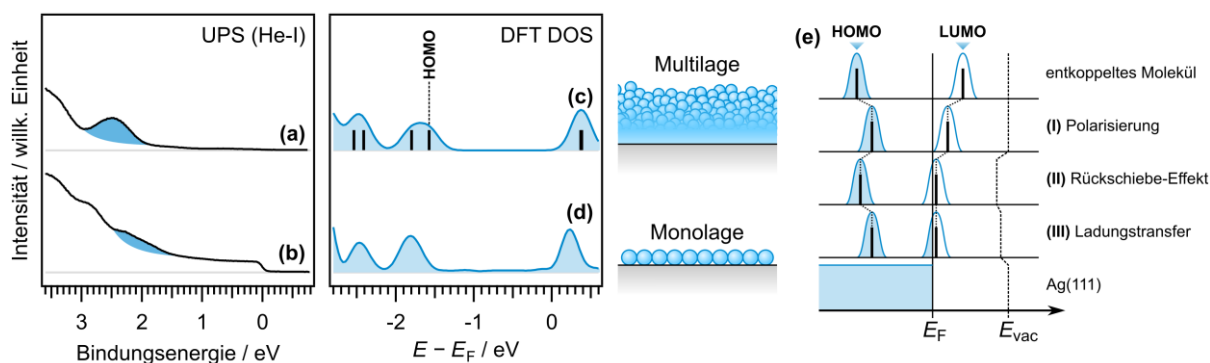


Abb. 2.04: Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) einer $H_2(OEP)$ -Multilage (*a*) und -Monolage (*b*) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Lage von HOMO und HOMO-1 ist blau hervorgehoben. Berechnete Zustandsdichte von $H_2(P)$ in der Gasphase (*c*). Rein qualitatives Energiediagramm (*e*) analog der Literatur, welches die Wechselwirkung mit der Oberfläche in Polarisierung (I), Rückschiebe-Effekt (II) und Ladungstransfer (III) unterteilt.^[227,228] Um in (*c*) die Form des Spektrums nachzubilden werden die diskreten Werte (*schwarze Balken*) durch eine Gauß-Verteilung (0.3 eV Halbwertsbreite) beschrieben. Die Werte wurden an dem energetisch tiefsten Zustand der partiellen Zustandsdichte (*d*) von $H_2(P)$ als Adsorbat auf der Ag(111)-Oberfläche ausgerichtet. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP (Gasphase); PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV (Adsorbatstruktur).

Das UP-Spektrum einer $H_3(HEDMC)$ -Multilage ($d = 4.5$ nm) weist ein Signal zwischen 1.2 eV und 2.0 eV auf, welches dem HOMO und HOMO-1 zugeordnet werden kann (Abb. 2.05). Die Struktur zeigt keine Veränderung in der Monolage des intakten $H_3(HEDMC)$, welches auf einer gekühlten Oberfläche präpariert und gemessen wurde (Abb. 2.05, *b*). Infolge der Oberflächenreaktion und der Spaltung der N-H-Bindung kommt es zu einer Verschiebung der entsprechenden Molekülzustände zu niedrigeren Bindungsenergien, welche im Bereich von 1.0 eV bis 1.8 eV deutlich unterhalb der Fermi-Energie liegen. Die Spektren sind dabei in guter Übereinstimmung mit den berechneten Zustandsdichten der Adsorbatstrukturen von $H_3(C)$ und $H_2(C)$ auf der Ag(111)-Oberfläche und deuten auf den postulierten Ladungstransfer vom Substrat auf das $H_2(C)$ hin. Eine spinpolarisierte Berechnung der Zustandsdichte der Adsorbatstruktur von $H_2(C)$, welches formal einen radikalischen Charakter aufweist, zeigt dazu keine Unterschiede. Die entsprechenden Ergebnisse sind im Anhang zusammengestellt (A-2.05, S. 293) und sprechen deutlich dafür, dass der molekulare Spin durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche neutralisiert wird. Insgesamt stützen die Valenzspektren damit die Beschreibung des Produkts der Oberflächenreaktion als monoanionisches $H_2(C)^-$ bzw. $H_2(HEDMC)^-$.

Im Allgemeinen führen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen zu einer Veränderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ der Probe. Details zur Bestimmung der Austrittsarbeit sowie der Vergleich mit berechneten Werten sind im Anhang zusammengestellt (A-2.06, S. 294). Für die $H_2(OEP)$ -Monolage wurde eine

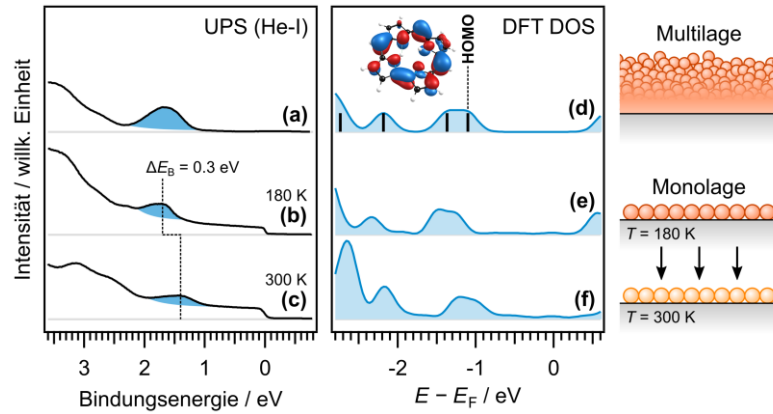


Abb. 2.05: Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) einer H₃(HEDMC)-Multilage (a) sowie einer intakten H₃(HEDMC)-Monolage bei 180 K (b) und einer H₂(HEDMC)-Monolage bei 300 K (c), jeweils auf Ag(111). Im Zuge der Oberflächenreaktion verschieben sich die farblich markierten Zustände um 0.3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien E_B . Zudem ist die berechnete Zustandsdichte und das HOMO (Isowert = 0.03) von H₃(C) in der Gasphase (d) sowie die berechneten partiellen Zustandsdichten von H₃(C) (e) und H₂(C) auf Ag(111) (f) gezeigt. Um die Form des Spektrums in (d) nachzubilden, werden die diskreten Werte (*schwarze Balken*) durch eine Gauß-Verteilung (0.3 eV Halbwertsbreite) beschrieben. Die Werte wurden an dem energetisch tiefsten Zustand der partiellen Zustandsdichte (e) von H₃(C) als Adsorbat auf der Ag(111)-Oberfläche ausgerichtet. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP (Gasphase); PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV (Adsorbatstruktur).

Änderung der Austrittsarbeit von -0.99 eV bezogen auf die unbedeckte Ag(111)-Oberfläche erhalten. Für das intakte H₃(HEDMC), welches bei Temperaturen von 180 K präpariert und gemessen wurde, wurde eine geringere Abnahme der Austrittsarbeit von -0.92 eV im Vergleich zu H₂(OEP) bestimmt. Nach der Oberflächenreaktion durch Erwärmen der Probe auf 300 K beträgt die Änderung der Austrittsarbeit lediglich -0.86 eV. Diese Beobachtung lässt sich durch zwei Effekte erklären, die beide einen gegensätzlichen Einfluss auf die Änderung der Austrittsarbeit haben. Zum einen führt der sogenannte Rückschiebe-Effekt (engl. *pushback effect*^[40,41] bzw. Kissen-Effekt engl. *pillow effect*^[42,43,230]) zu einer Abnahme der Austrittsarbeit. Er lässt sich durch die Pauli-Repulsion zwischen der Elektronendichte des Moleküls und des Substrats erklären.^[40–43,230] Dabei wird die überschüssige Elektronendichte an der Metalloberfläche in den Festkörper zurückgeschoben, was zu einer Abnahme des Oberflächendipols führt. Dieser Effekt ist umso stärker ausgeprägt, je geringer die Adsorptionshöhe ist.^[47,231] Als zweiter Effekt, der zu der Änderung der Austrittsarbeit beiträgt, ist der Ladungsübertrag vom Substrat auf das adsorbierte Molekül.^[44,47] Ein derartiger Elektronentransfer führt zu einem stärkeren Oberflächendipol, woraus eine Zunahme der Austrittsarbeit resultiert. Ausgehend von H₃(HEDMC) zu H₂(HEDMC) nimmt die Änderung der Austrittsarbeit ab, obwohl im Falle von H₂(HEDMC) durch die stärkere Kopplung an das Substrat und die verringerte Adsorptionshöhe (vgl. Abschnitt 2.6, S. 67) ein stärkerer Rückschiebe-Effekt zu erwarten ist. Dieser wird demnach von dem Einfluss des Ladungstransfers überkompensiert, was zu einer geringeren Änderung der Austrittsarbeit von H₂(HEDMC) führt. Im Falle des H₂(OEP) ist der Ladungstransfer deutlich schwächer ausgeprägt, was durch die Valenzspektren bestätigt wird. Folglich kommt hier nur der stärkere Rückschiebe-Effekt zum Tragen und es wird eine stärkere Abnahme der Austrittsarbeit als für H₃(HEDMC) erhalten.

2.4 NEXAFS-Spektren von H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche

Nachfolgend wird die elektronische Struktur einer H₂(HEDMC)-Monolage nach erfolgter Oberflächenreaktion bei 300 K auf Ag(111) anhand von NEXAFS-Spektren der C K- und N K-Region näher untersucht und mit den entsprechenden Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage verglichen. Die Multilagenspektren (Abb. 2.06, *a, c*) weisen keinen Dichroismus auf, wobei die winkelabhängigen Spektren im Anhang gezeigt werden (A-2.07, S. 295). Dieses Verhalten spricht dafür, dass die Moleküle weder vollständig parallel noch vollständig senkrecht zum Substrat orientiert sind und vermutlich ungeordnet oder in Form von zufällig orientierten Kristalliten vorliegen. Im Allgemeinen können Banden bei niedrigen Photonenenergien im Bereich bis 290 eV der C K-Kante bzw. bis 405 eV der N K-Kante den Anregungen des 1s-Rumpfniveaus in π^* -Zustände zugeordnet werden. Sehr breite Banden bei höheren Photonenenergien hingegen entsprechen den Anregungen in σ^* -Zustände. Eine weitere Zuordnung der Banden zu den konkreten Übergängen ist aufgrund der Komplexität der elektronischen Struktur zunächst nicht möglich.

Winkelabhängige NEXAFS-Spektren der C K- und der N K-Region der H₂(HEDMC)-Monolage zeigen einen ausgeprägten Dichroismus (Abb. 2.06, *b, d*). Bei der Anregung mit Röntgenstrahlung entlang der Oberflächennormalen ($\vartheta = 90^\circ$) steht der Feldvektor der einfallenden Strahlung senkrecht zur Oberflächennormalen. Im entsprechenden Spektrum der C K-Kante weisen die π^* -Resonanzen (284 eV bis 290 eV) eine vergleichsweise geringe Intensität auf. Erfolgt eine Anregung hingegen in einem flachen Winkel, steht der Feldvektor der einfallenden Strahlung eher parallel zur Oberflächennormalen ($\vartheta = 25^\circ$). Die Intensität der π^* -Resonanzen nimmt daraufhin zu und die Intensität der σ^* -Resonanzen (oberhalb 290 eV) nimmt ab. Die beobachtete Winkelabhängigkeit deutet auf eine flache Adsorption der

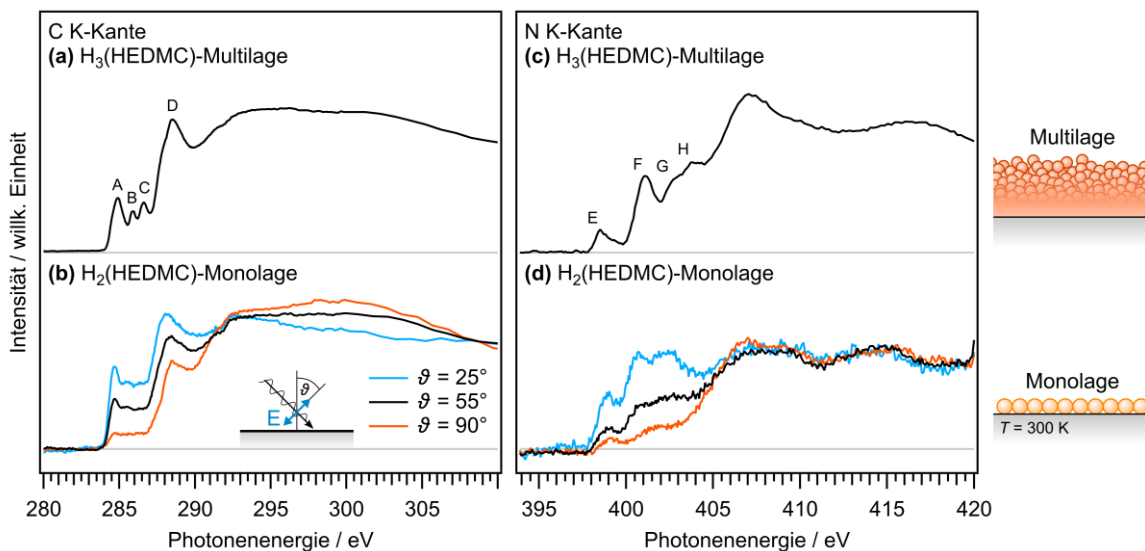


Abb. 2.06: NEXAFS-Spektren einer Multilage H₃(HEDMC) der C K- (*a*) und der N K-Region (*c*). Entsprechende Spektren (*b, d*) der Monolage H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche bei 300 K unter Variation des Winkels ϑ von dem Feldvektor der einfallenden Strahlung relativ zur Oberflächennormalen. Messmethode: *Partial electron yield* (−150 V Gegenspannung).

Moleküle auf der Oberfläche hin, bei der das π -Elektronensystem annähernd parallel zur Oberfläche orientiert ist.^[232] Damit sind die Ergebnisse der NEXAFS-Spektren in Einklang mit vorangegangenen STM-Studien der HEDMC-Monolagen.^[199,222] Die Struktur der C K-Region der H₂(HEDMC)-Monolage gleicht in etwa der Struktur der intakten H₃(HEDMC)-Multilage. In der N K-Region kommt es zu einer sichtbaren Abweichung zwischen der Multi- und der Monolage. Dies ist auf die Veränderung in den N 1s-Rumpfniveaus zurückzuführen, die auch in den XP-Spektren beobachtet wird (siehe S. 54). Beide untersuchten Regionen weisen in der Monolage keine zusätzlichen Übergänge bei niedrigeren Photonenenergien (unterhalb 284 eV bzw. 398 eV) auf. Ein solches Signal könnte der Anregung in das einfach besetzte Orbital eines π -Radikals zugeordnet werden.^[233] Das Fehlen dieses Signals kann als weiterer Hinweis gedeutet werden, dass infolge eines Elektronenübertrags von der Oberfläche auf das Molekül der radikalische Charakter von H₂(HEDMC) aufgehoben wird.

Eine weitere Zuordnung der beobachteten Absorptionsbanden kann anhand von quantenchemischen Rechnungen erfolgen. Diese wurden von B. P. Klein aus der Arbeitsgruppe von R. J. Maurer an der University of Warwick durchgeführt und in enger Zusammenarbeit mit ihm ausgewertet. Um die relevanten Übergänge unter Einbezug des delokalisierten π -Elektronensystems zu erhalten, wurde sowohl H₃(HEDMC) als auch die freie Corrolbase H₃(C) ohne Alkylsubstituenten verwendet. Die Beschreibung der Übergänge erfolgt durch die sogenannte Δ IP-TP-Methode.^[234,235] Zunächst wird die Bindungsenergie der 1s-Rumpfniveaus unter Verwendung der Δ SCF-Methode^[236] berechnet. Anschließend werden die Energiewerte der Übergänge aus dem TS-Verfahren^[237,238] erhalten. Eine Beschreibung der Δ IP-TP-Methode befindet sich im Anhang (A-2.08, S. 295).

Das C 1s-Spektrum einer H₃(HEDMC)-Multilage weist lediglich ein breites asymmetrisches Signal auf (Abb. 2.07, a). Die Simulation zeigt, wie sich die C 1s-Region aus verschiedenen Komponenten zusammensetzt (Abb. 2.07, b, c). Um dabei die Form eines Spektrums zu erhalten, werden die diskreten Bindungsenergien durch ein Pseudo-Voigt-Profil (Signalbreite = 0.9 eV, Gauß/Lorentz-Verhältnis = 0.3) beschrieben. Die C 1s-Signale der Kohlenstoffatome an der *meso*-Positionen des Makrozyklus sowie der β -Positionen der Pyrrolringe liegen bei Bindungsenergien knapp unterhalb 285 eV. Die elektronärmeren Kohlenstoffatome an der α -Position der Pyrrolringe liegen hingegen bei höheren Bindungsenergien. Diese Aufspaltung kann im C 1s-Spektrum der H₃(HEDMC)-Multilage nicht beobachtet werden, da die Signale von denen der Alkylsubstituenten überlagert werden. Die entsprechende C K-Kante (Abb. 2.07, d) wird nun der NEXAFS-Simulation (e, f) gegenübergestellt, wobei eine Zuordnung der Anregungen aus den einzelnen C 1s-Rumpfniveaus erfolgt. Hierbei zeigt sich, dass die Aufspaltung, die in der C 1s-Region nicht sichtbar ist, sehr wohl in der C K-Kante im Experiment beobachtet werden kann. Die Aufspaltung der Absorptionsbanden A und B hat ihren Ursprung in der unterschiedlichen C 1s-Bindungsenergie. Bande A lässt sich den eher elektronenreichen Kohlenstoffatomen an der *meso*-Positionen des Makrozyklus und der β -Position der Pyrrolringe zuordnen. Bande B hingegen setzt sich aus den Übergängen der eher elektronenarmen Kohlenstoffatomen an der α -Position der Pyrrolringe zusammen.

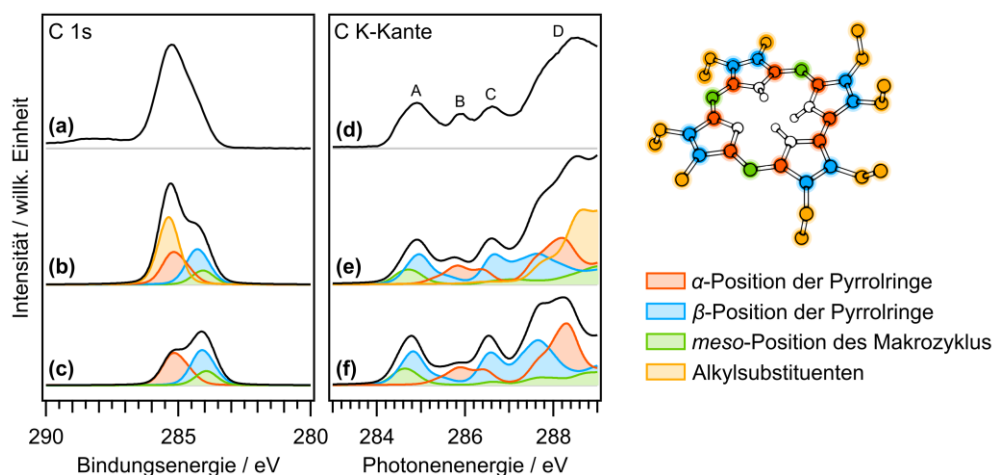


Abb. 2.07: C 1s-Spektrum einer H_3 (HEDMC)-Multilage (a) verglichen mit berechneten C 1s-Bindungsenergien für H_3 (HEDMC) (b) und H_3 (C) (c) auf Basis der Δ SCF-Methode. Atome an den α -Positionen (orange) und den β -Positionen (blau) der Pyrrolringe sowie den meso-Positionen des Makrozyklus (grün) und der Alkylsubstituenten (beige) sind in Gruppen zusammengefasst. NEXAFS C K-Kante der H_3 (HEDMC)-Multilage (d) und simulierte Spektren für H_3 (HEDMC) (e) und H_3 (C) (f) aus dem Δ IIP-TP-Verfahren. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, $encut = 500$ eV.

Die Aufspaltung zwischen iminischen und aminischen Stickstofffunktionen im N 1s XP-Spektrum einer H_3 (HEDMC)-Multilage (Abb. 2.08, a) kann durch die berechneten Bindungsenergien (b, c) gut beschrieben werden. Ein Vergleich der entsprechenden N K-Region (Abb. 2.07, d) mit der Simulation zeigen den Einfluss dieser Aufspaltung auf die Struktur der Absorptionskante. Bande E setzt sich beispielsweise ausschließlich aus der Anregung aus dem N 1s der iminischen Stickstoff-Funktion zusammen.

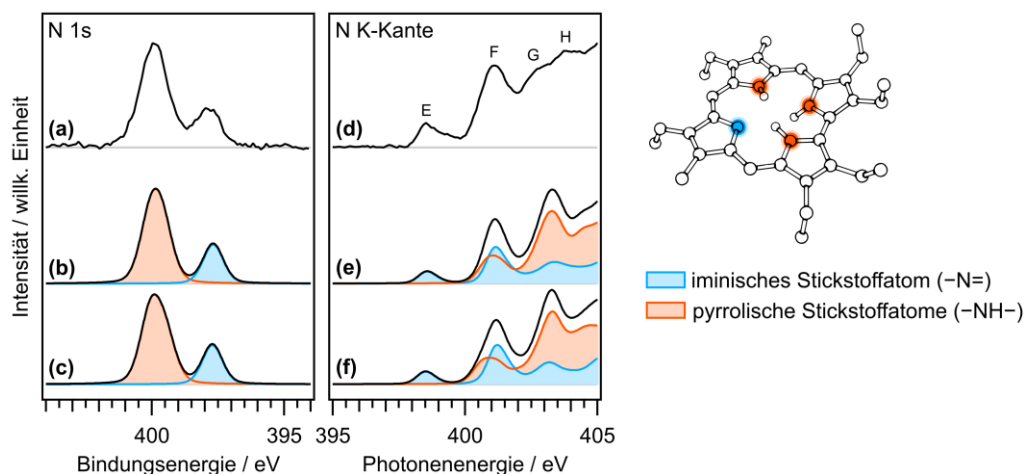


Abb. 2.08: N 1s-Spektrum einer H_3 (HEDMC)-Multilage (a) verglichen mit berechneten N 1s-Bindungsenergien für H_3 (HEDMC) (b) und H_3 (C) (c) auf Basis der Δ SCF-Methode. Das iminische (blau) und die pyrrolischen Stickstoffatome (orange) sind in Gruppen zusammengefasst. NEXAFS N K-Kante der H_3 (HEDMC)-Multilage (d) und simulierte Spektren für H_3 (HEDMC) (e) und H_3 (C) (f) aus dem Δ IIP-TP-Verfahren. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, $encut = 500$ eV.

Eine weitere Analyse der berechneten Absorptions-Feinstruktur erfolgt über eine Projektion Übergänge auf die relevanten unbesetzten Molekülorbitale, in welche die Anregung erfolgt (Abb. 2.09). Dabei werden die π^* -Orbitale LUMO, LUMO+1, LUMO+2 und LUMO+3 betrachtet (Abb. 2.09, a). Die Banden A und B in der C K-Region sowie die Banden E und F in der N K-Region setzen sich aus den Anregungen in das LUMO und LUMO+1 zusammen. Die Banden C und D der C K-Region und die Banden G und H können den Anregungen in das LUMO+2 und LUMO+3 zugeordnet werden.

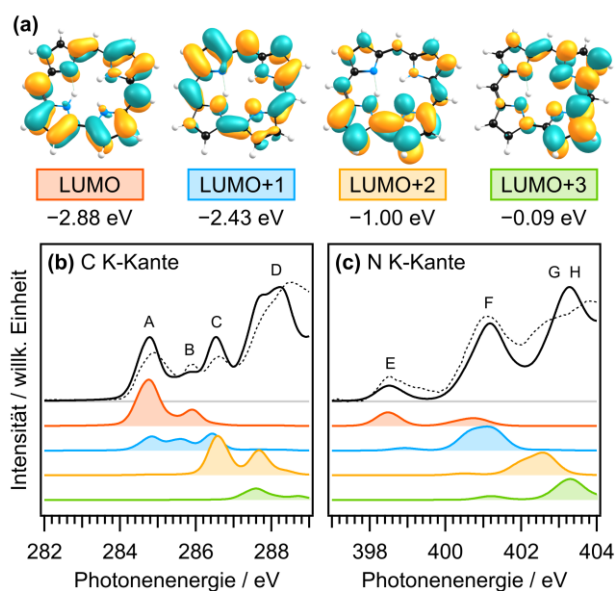


Abb. 2.09: Auswahl unbesetzter Molekülorbitale (Isowert = 0.03) von $H_3(C)$ in der Gasphase (a). Die Projektionen der NEXAFS-Simulation auf einzelne Molekülorbitale (LUMO bis LUMO+3) der C K-Kante (b) und der N K-Kante (c) stellen die Anregungen aus den C 1s- und N 1s-Rumpfniveaus in die entsprechenden unbesetzten Zustände dar. Die experimentellen Spektren sind durch die gestrichelten Linien dargestellt. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, *encut* = 500 eV (NEXAFS-Simulation); PBE/def2-TZVPP (Orbitale).

Insgesamt deuten die NEXAFS-Studien darauf hin, dass die $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche eine sehr ähnliche elektronische Struktur im Vergleich zu der intakten freien Corrolbase in der Multilage aufweist. Dies stimmt gut mit der Beschreibung von $H_2(\text{HEDMC})$ mit einem anionischen Charakter überein. Die Aromatizität wird durch Aufnahme eines Elektrons vom darunterliegenden Metallsubstrat zurückerlangt. Zudem lassen sich die Ergebnisse von $H_3(\text{HEDMC})$ mit der anderen freien Corrolbase $H_3(\text{TpFPC})$ vergleichen, die zuvor in der Literatur beschrieben wurde. In einer analogen Studie wurde eine sehr ähnliche Struktur des NEXAFS-Spektrums beobachtet.^[204,205]

2.5 Oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung des $H_3(\text{HEDMC})$: Radikalischer Charakter von $H_2(\text{HEDMC})$ und Ladungstransfer bedingt durch Aromatizität

Im Verlauf der Oberflächenreaktion von $H_3(\text{HEDMC})$ auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche kommt es zu der Abspaltung eines der inneren NH-Protonen und zur Bildung von $H_2(\text{HEDMC})$ (Abb. 2.10, a). Das Produkt der Reaktion ist ein Radikal und besitzt ein ungepaartes Elektron. Infolge der homolytischen N–H-Bindungsspaltung an dem formal sp^2 -hybridisierten Stickstoffatom liegt die

Formulierung des Produkts $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ als lokalisiertes σ -Radikal nahe. Allerdings sprechen einige Merkmale für eine Beschreibung des Produkts als delokalisiertes π -Radikal, was in Einklang mit der gezeigten Molekülformel von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ (Abb. 2.10, a) ist. Die intakte freie Corrolbase unterliegt einer beträchtlichen Verzerrung und das azide NH-Proton ragt aus der planaren Molekülstruktur heraus. Damit ist das benachbarte Stickstoffatom insgesamt nicht sp^2 -hybridisiert. Ausgehend von dieser verzerrten Struktur des intakten Corrols kann eine Hyperkonjugation postuliert werden. Auf diese Weise kommt es zu einer Stabilisierung durch Mischen des σ -Zustands der relevanten N–H-Bindung mit π^* -Zuständen des angrenzenden delokalisierten Elektronensystems (Anhang A-2.09, S. 296). Als Konsequenz bildet sich nach der Dissoziation der N–H-Bindung ein π -Radikal, welches wiederum eine zusätzliche Stabilisierung durch eine Delokalisierung erfährt (Abb. 2.10, a). Zur Abschätzung der allgemeinen elektronischen Struktur des $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Radikals lassen sich quantenchemische Rechnungen des Moleküls in der Gasphase hinzuziehen. An dieser Stelle wurde das unsubstituierte Corrol $\text{H}_2(\text{C})$ verwendet. Aus der berechneten Spindichte von $\text{H}_2(\text{C})$ als neutrales Molekül geht hervor, dass das ungepaarte Elektron in einem π -Molekülorbital, vormalig das HOMO des intakten $\text{H}_3(\text{C})$, lokalisiert ist (Abb. 2.10, b). Dadurch kommt es zum Verlust des aromatischen Charakters der Verbindung, was der postulierten Molekülformel und der bekannten Struktur des Radikals einer freien Corrolbase aus der Literatur entspricht.^[239] Verbindungen mit ungepaarten Elektronen, die auf einer Metalloberfläche adsorbieren, unterliegen häufig einem Ladungstransfer, wobei Elektronendichte vom Metallsubstrat auf das offenschalige Molekül übertragen und der molekulare Spin neutralisiert wird.^[240–242] Dies ist auch im Falle des $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ zu erwarten. Durch Aufnahme eines Elektrons lässt sich zudem ein aromatisches 18 π -Elektronensystem formulieren, welches sich über insgesamt 17 Atome erstreckt (vgl. Kapitel 1.3, S. 40). Um die Auswirkungen der N–H-Bindungsspaltung und der Elektronenaufnahme auf die Aromatizität quantitativ zu beschreiben, werden die NICS(0)-Werte für $\text{H}_3(\text{C})$, $\text{H}_2(\text{C})$ und $\text{H}_2(\text{C})^-$ in der Gasphase gegenübergestellt. Die erhaltenen Werte befinden sich im Anhang (A-2.10, S. 299) und bestätigen den nicht-aromatischen Charakter von $\text{H}_2(\text{C})$ sowie dass das Molekül durch Elektronenaufnahme die Aromatizität zurückerlangt.

Die postulierte oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung bietet eine gute Erklärung für die experimentellen Befunde aus XP- und UP-Spektren sowie für die beobachtete Änderung der Austrittsarbeit und aus den NEXAFS-Spektren. Infolge der Reaktion kommt es zu einer starken Kopplung des Produkts

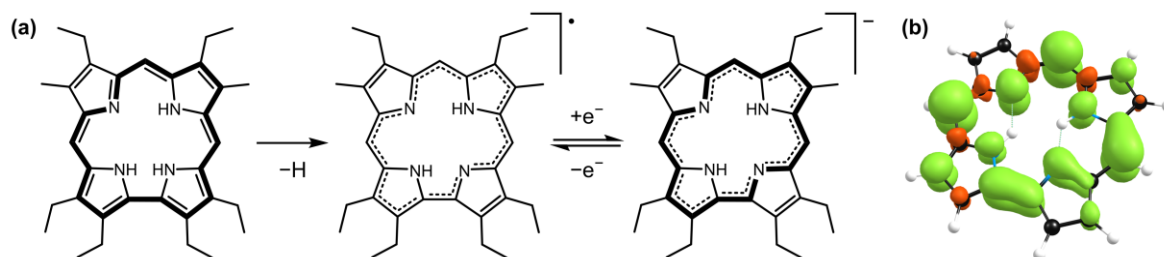


Abb. 2.10: Oberflächenreaktion (a) des $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms. Das gebildete Produkt $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ kann durch Aufnahme eines Elektrons seinen aromatischen Charakter zurückerhalten. Das heteroaromatische 18 π -Elektronensystem ist jeweils fett hervorgehoben. Berechnete Spindichte (b) von $\text{H}_2(\text{C})$ in der Gasphase (Isowert = 0.0015). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

H₂(HEDMC) an das Substrat, wodurch sich die C 1s- und N 1s-Signale zu niedrigeren Bindungsenergien verschieben. Im Zuge dieser Wechselwirkung kommt es zu einem Ladungsübertrag, was durch die UP-Spektren und die Änderung der Austrittsarbeit bestätigt wird. In den NEXAFS-Spektren ist nach der Oberflächenreaktion kein zusätzliches Signal bei niedrigen Photonenenergien und somit kein radikalischer Charakter von H₂(HEDMC) sichtbar. Diese Ergebnisse belegen, dass der molekulare Spin des Produkts durch die Wechselwirkung mit der Ag(111)-Oberfläche vollständig aufgehoben wird. Der Elektronenübertrag von der Oberfläche auf das adsorbierte Molekül führt zu einem aromatischen System, wodurch die Eigenschaften der Verbindung wesentlich bestimmt werden. Damit wird das bedeutende Konzept der Aromatizität aus der Molekülchemie auf die Wechselwirkungen zwischen einem Corrol und dem darunterliegenden Metallsubstrat übertragen.

2.6 Berechnete Adsorbatstrukturen von H₂(P), H₃(C) und H₂(C) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche

An dieser Stelle erfolgt eine nähere Beschreibung und Diskussion berechneter Adsorbatstrukturen und -energien der unsubstituierten Moleküle H₂(P), H₃(C) und H₂(C) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche anhand von periodischen DFT-Rechnungen. Dabei sollen allgemeine Einblicke in die Adsorbatstruktur der Porphyrine und Corrole gewonnen und Erklärungen für das unterschiedliche Verhalten der Verbindungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberfläche erhalten werden. Einzelheiten über die Konstruktion einer passenden Elementarzelle und die Strukturoptimierung befinden sich im Anhang (A-2.11, S. 300). Auf der Au(111)-Oberfläche weisen die beiden Spezies H₃(C) und H₂(P), deren alkylsubstituierte Analoga experimentell untersucht wurden, mit 3.13 Å bzw.

Tabelle 2.02: Vergleich der berechneten Adsorptionsenergie ΔE_{ads} sowie der elektronische ΔE_{elektr} und dispersive Anteil ΔE_{disp} von H₂(P), H₃(C) und H₂(C) auf der Au(111), der Ag(111) und der Cu(111)-Oberfläche. Die Adsorptionshöhe d_{ads} beschreibt den mittleren Abstand zwischen der ersten Lage des Metallsubstrats und dem C/N-Molekülgerüst. Die Energien sind in kJ/mol und Adsorptionshöhen in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Substrat	Molekül	ΔE_{ads}	ΔE_{elektr}	ΔE_{disp}	d_{ads}
Au(111)	H ₂ (P)	-279	+20	-299	3.09
	H ₃ (C)	-269	+12	-281	3.13
	H ₂ (C)	-308	-3	-305	2.94
Ag(111)	H ₂ (P)	-261	+36	-297	3.01
	H ₃ (C)	-250	+17	-267	3.13
	H ₂ (C)	-337	-38	-299	2.88
Cu(111)	H ₂ (P)	-315	+60	-375	2.72
	H ₃ (C)	-301	+24	-325	2.95
	H ₂ (C)	-396	-30	-366	2.62

3.09 Å eine ähnliche und vergleichsweise hohe Adsorptionshöhe^{a)} d_{ads} auf (Tabelle 2.02). Des Weiteren wird für beide Verbindungen eine ähnliche Adsorptionsenergie^{b)} ΔE_{ads} von -279 kJ/mol bzw. -269 kJ/mol erhalten, die sich hauptsächlich aus einem attraktiven dispersiven ΔE_{disp} und einem kleinen repulsiven elektronischen Anteil ΔE_{elektr} zusammensetzt. Die berechneten Werte stehen in guter Korrelation mit den experimentellen Ergebnissen für $\text{H}_2(\text{OEP})$ und $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ und sprechen für eine Physisorption der beiden freien Basen auf der Au(111)-Oberfläche. Die berechnete Struktur von $\text{H}_2(\text{C})$ auf Au(111), das im Experiment als $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ nicht beobachtet wurde, weist eine Struktur mit einer niedrigeren Adsorptionshöhe von 2.94 Å und eine höhere Adsorptionsenergie von -308 kJ/mol auf. Auffällig ist jedoch, dass der attraktive elektronische Beitrag mit -3 kJ/mol wesentlich kleiner ist als auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche, auf denen $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ auch im Experiment beobachtet werden konnte.

Auf der Ag(111)-Oberfläche wurden für die freien Basen $\text{H}_2(\text{P})$ und $\text{H}_3(\text{C})$ ebenfalls vergleichsweise geringe Adsorptionsenergien mit -261 kJ/mol bzw. -250 kJ/mol erhalten. Der elektronische Beitrag ΔE_{elektr} für $\text{H}_2(\text{P})$ auf Ag(111) ist im Vergleich zum $\text{H}_3(\text{C})$ stärker repulsiv. In einer vergleichbaren Studie wurde die Adsorbatstruktur von $\text{H}_2(\text{P})$ auf Ag(111) mit ähnlichen Werten beschrieben.^[163] Dabei wurde unter Verwendung der AIM-Methode nach Bader ein leichter Ladungsübertrag von 0.19 e angegeben und eine partielle Besetzung des LUMO und LUMO+1 diskutiert.^[163] Diese Beobachtung stimmt mit den experimentellen Valenzspektren von $\text{H}_2(\text{OEP})$ überein, die ebenfalls belegen, dass das Porphyrin nicht rein physisorbiert vorliegt. Die berechnete Adsorptionshöhe nimmt von $\text{H}_3(\text{C})$ zu $\text{H}_2(\text{P})$ von 3.13 Å

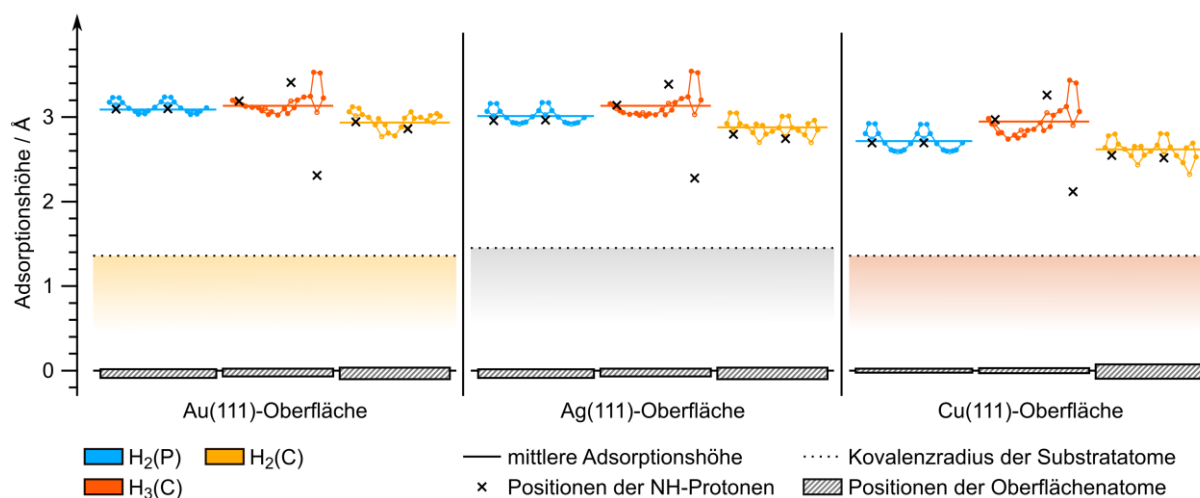


Abb. 2.11: Adsorptionshöhen von $\text{H}_2(\text{P})$ (blau), $\text{H}_3(\text{C})$ (grün) und $\text{H}_2(\text{C})$ (rot) auf der Au(111)- (links), der Ag(111)- (mittig) und der Cu(111)-Oberfläche (rechts). Die Adsorptionshöhe ist relativ zum Mittelwert der Position der Substratome der ersten Lage angegeben. Die gestrichelte Linie markiert den Kovalenzradius^[606] der entsprechenden Oberflächenatome (Au = 1.36 Å; Ag = 1.45 Å; Cu = 1.32 Å). Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, $encut = 400$ eV.

^{a)} Die Adsorptionshöhe d_{ads} beschreibt den mittleren Abstand zwischen der obersten Lage des Metallsubstrats und dem C/N-Molekülgerüst.

^{b)} Die Adsorptionsenergie ΔE_{ads} ergibt sich aus der Gesamtenergie der Adsorbatstruktur E_{tot} , der Energie des relaxierten Moleküls in der Gasphase E_{mol} und der Energie der unbedeckten relaxierten Oberfläche E_{surf} nach $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{mol}} + E_{\text{surf}})$.

auf 3.01 Å ab (Abb. 2.11). Dies ist in Einklang mit der geringeren Abnahme der Austrittsarbeit für H₂(OEP) im Vergleich zur freien Corrolbase, was auf einen erhöhten Rückschiebe-Effekt zurückzuführen ist. Das Produkt der Oberflächenreaktion H₂(C) besitzt eine ungleich höhere Adsorptionsenergie von -337 kJ/mol, die aus einem vergleichsweise hohen attraktiven elektronischen Anteil von -38 kJ/mol resultiert. Des Weiteren ist die Adsorptionshöhe relativ zu den intakten Basen mit 2.88 Å niedriger. Die starke Wechselwirkung mit der Ag(111)-Oberfläche konnte auch im Experiment anhand einer Verschiebung der XP-Signale von H₂(HEDMC) zu niedrigeren Bindungsenergien und einer verringerten Signalbreite beobachtet werden (vgl. Abschnitt 2.2, S. 54). Die experimentellen Daten zur Änderung der Austrittsarbeit sowie die Valenz- und NEXAFS-Spektren deuten darüber hinaus auf die Neutralisation des radikalischen Charakters von H₂(HEDMC) durch einen Ladungstransfer vom Substrat hin. Dieser Effekt äußert sich in dem attraktiven elektronischen Anteil der Adsorptionsenergie von H₂(C). Damit unterscheiden sich die Porphyrine H₂(P) bzw. H₂(OEP) hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem Ag(111)-Substrat signifikant von den reagierten Corrolbasen H₂(C) bzw. H₂(HEDMC).

Die Adsorbatstrukturen auf der Cu(111)-Oberfläche weisen im Allgemeinen eine höhere Wechselwirkung mit dem Substrat und folglich höhere Adsorptionsenergien und geringere Adsorptionshöhen auf. So wurde für H₂(P) eine deutlich höhere Adsorptionsenergie und geringere Adsorptionshöhe erhalten, wobei die Adsorptionsenergie von -315 kJ/mol einen hohen repulsiven elektronischen Term von +60 kJ/mol beinhaltet. Dies ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur.^[163] In einer vergleichbaren Studie wurde der sehr ausgeprägte Ladungsübertrag von der Cu(111)-Oberfläche in das LUMO und LUMO+1 der freien Porphinbase anhand der AIM-Methode nach Bader mit 1.07 e angegeben.^[163] Die Adsorptionshöhe ist mit 2.72 Å vergleichsweise gering, was auf eine allgemein starke Kopplung des Moleküls an das Substrat deutet. Eine noch stärkere Bindung zur Metalloberfläche wird für die reagierte Corrolbase H₂(C) mit einer sehr hohen Adsorptionsenergie von -396 kJ/mol und einer Adsorptionshöhe von 2.62 Å erhalten. Ähnlich wie auf der Ag(111)-Oberfläche wird hier ein stark attraktiver elektronischer Beitrag der Adsorptionsenergie von -30 kJ/mol beobachtet. Trotz der Ähnlichkeit von H₂(P) und H₂(C) bzw. H₂(OEP) und H₂(HEDMC) auf der Cu(111)-Oberfläche bezüglich C 1s- und N 1s-Bindungsenergien oder der berechneten Adsorptionshöhe deutet diese Tatsache auf grundverschiedene Mechanismen bei der Bindung zur Oberfläche hin. Insbesondere die Höhe des Ladungstrfers von der Cu(111)-Oberfläche auf H₂(HEDMC) gilt als interessanter Aspekt und bietet eine Fragestellung zukünftiger Forschungsarbeiten.

2.7 Beziehung zwischen berechneter Adsorbatstruktur und NH-Reaktivität freier Corrolbasen

In den Experimenten zeigt sich ein spezifisches Verhalten der NH-Reaktivität der freien Corrolbase H₃(HEDMC) in Abhängigkeit der gewählten Oberfläche. Die berechneten Adsorbatstrukturen bieten die Möglichkeit, den Hintergrund dieser NH-Reaktivität näher zu beschreiben. Die Molekülstruktur freier Corrolbasen zeichnet sich durch eine deformierte und nicht planare Geometrie aus (vgl.

Kapitel 1.3, S. 40). In der optimierten Struktur von $H_3(C)$ in der Gasphase^{a)} liegt lediglich das NH-Proton des Pyrrolrings A innerhalb der N_4 -Ebene (Abb. 2.12). Die anderen beiden NH-Protonen von Ring C und D liegen, jeweils auf gegenüberliegenden Seiten, außerhalb der N_4 -Ebene. Diese Struktur wird häufig durch hohe repulsive Wechselwirkungen der NH-Protonen erklärt^[142], die aufgrund des kontrahierten Makrozyklus und ihrer höherer Anzahl ungleich größer sind als in den artverwandten Porphyrinen. An der Struktur ist jedoch auffällig, dass das NH-Proton von Ring D insgesamt stärker aus der N_4 -Ebene hervorsteht. Dies hat eine Verkippung des gesamten Rings D zufolge und führt wesentlich zur Deformation des ansonsten größtenteils planaren C/N-Gerüsts. Dieses NH-Proton von Ring D lässt zudem darauf schließen, dass neben der sterischen Repulsion eine Hyperkonjugation zur Verzerrung der freien Corrolbasen beiträgt (vgl. Kapitel 2.5, S. 65 und Anhang A-2.08, S. 296). Die deformierte Struktur von $H_3(C)$ äußert sich in einer relativ kurzen N_D -H-Bindungslänge von 1.014 Å (Tabelle 2.02). Der Winkel α zwischen dem Zentrum der N_4 -Ebene und der N-H-Bindung beträgt 44.6° und zeigt, dass dieses Proton deutlich von dem Makrozyklus absteht. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Geometrie R beträgt 0.277.

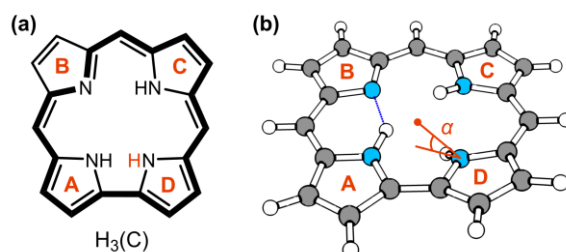


Abb. 2.12: Strukturformel von $H_3(C)$ mit Einführung der Bezeichnung (A, B, C, D) der Pyrrolringe (a). Optimierte Struktur in der Gasphase (b). Das Herausragen des Protons von Ring D aus der N_4 -Ebene kann mit dem eingezeichneten Winkel α zwischen Zentrum der N_4 -Ebene und N-H-Bindung abgeschätzt werden. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Nach Adsorption auf einer Münzmetall(111)-Oberfläche kommt es zu Veränderungen in der Molekülstruktur des $H_3(C)$, wobei die untersuchten Oberflächen einen unterschiedlichen Einfluss haben (Tabelle 2.03). Während die N-H-Bindung von Ring D in der Gasphase mit 1.014 Å vergleichsweise kurz ist, kommt es in den berechneten Adsorbatstrukturen zu einer Verlängerung dieser Bindung. Diese Aufweitung nimmt von der Au(111)-Oberfläche (1.029 Å) über die Ag(111)- (1.030 Å) bis hin zur Cu(111)-Oberfläche (1.037 Å) zu. Im Zuge der Wechselwirkung mit der Oberfläche nimmt der Abstand zwischen NH-Proton des Rings D und der N_4 -Ebene zu und es kommt zu einer zusätzlichen Spreizung des Winkels α . Dieser nimmt von der Au(111)- (49.9°) über die Ag(111)- (50.2°) bis hin zur Cu(111)-Oberfläche (51.4°) zu. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülgeometrie R ist in den Adsorbatstrukturen allerdings geringer als in der Gasphase. Insgesamt wird die Deformation des Molekülgerüsts durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche reduziert. Gleichzeitig weisen die gestreckte N-H-Bindung des Rings D und der gespreizte Winkel α darauf hin, dass diese Bindung durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche geschwächt wird. Damit einher geht

^{a)} Hier ist das energetisch stabilste Tautomer gezeigt. Die Beschreibung kann auf das andere Tautomer übertragen werden.

die berechnete Reaktionsenergie ΔE der Bindungsspaltung ($\text{H}_3(\text{C})_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2(\text{C})_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$). Diese ist jeweils endotherm, nimmt aber von der Au(111)- (98 kJ/mol) über die Ag(111)- (84 kJ/mol) bis hin zur Cu(111)-Oberfläche (48 kJ/mol) ab. Damit liegt sie deutlich niedriger als die Reaktionsenergie einer homolytischen Bindungsspaltung in der Gasphase (324 kJ/mol; $\text{H}_3(\text{C}) \rightarrow \text{H}_2(\text{C}) + \text{H}$), auch unter Berücksichtigung der Bildung von molekularem Wasserstoff (105 kJ/mol; $\text{H}_3(\text{C}) \rightarrow \text{H}_2(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$). Diese Veränderung der Molekülstruktur von $\text{H}_3(\text{C})$ infolge der Adsorption deutet auf eine außergewöhnliche Bindung zur Oberfläche hin, die teils über das NH-Proton von Ring D erfolgt. Damit zeigt die Adsorbatstruktur Ähnlichkeiten zu den intermolekularen Wechselwirkungen auf, die kürzlich in der Literatur für freie Corrolbasen im Festkörper und in Lösung beschrieben wurden.^[243] Hier kommt es zur Ausbildung einer Bindung zwischen dem abstehenden NH-Proton und beispielsweise dem iminischen Stickstoffatom eines benachbarten Moleküls. Die berechneten Werte sind in Einklang mit dem Experiment, bei dem eine Reaktion von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche beobachtet wurde, während die Verbindung auf der Au(111)-Oberfläche intakt bleibt.

Tabelle 2.03: Vergleich der berechneten Molekülstruktur von $\text{H}_3(\text{C})$ in der Gasphase mit der Adsorbatstruktur. Die Bindungslänge $d(\text{N}_D\text{-H})$ des NH-Protons von Ring D und die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülgeometrie R sind in Å angegeben. Die Reaktionsenergie ΔE_R der N-H-Bindungsspaltung ist in kJ/mol aufgeführt.

	$d(\text{N}_D\text{-H})$	α	R	ΔE_R
Gasphase ^{*)}	1.014	44.6°	0.277	324 (105) ^{‡)}
Gasphase ^{†)}	1.016	44.3°	0.278	-
Au(111) ^{†)}	1.029	49.9°	0.158	98 ^{§)}
Ag(111) ^{†)}	1.030	50.2°	0.174	84 ^{§)}
Cu(111) ^{†)}	1.037	51.4°	0.195	48 ^{§)}

^{*)} Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

^{†)} Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

^{‡)} ΔE der homolytischen Bindungsspaltung. Der Wert in Klammern berücksichtigt die Bildung von molekularem Wasserstoff nach $\text{H}_3(\text{C}) \rightarrow \text{H}_2(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$.

^{§)} ΔE nach $\text{H}_3(\text{C})_{\text{ads}} \rightarrow \text{H}_2(\text{C})_{\text{ads}} + \text{H}_{\text{ads}}$ auf der Oberfläche.

Auf der Ag(111)-Oberfläche wurde die Adsorbatstruktur von der experimentell untersuchten freien Corrolbase $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ inklusive der peripheren Alkylsubstituenten von J.-N. Luy anhand von DFT-Rechnungen (PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV) näher beschrieben.^[223,244] Dabei wurden sehr ähnliche Werte ($d(\text{N}_D\text{-H}) = 1.029 \text{ Å}$, $\alpha = 49.6^\circ$, $\Delta E_R = 80 \text{ kJ/mol}$) im Vergleich zum $\text{H}_3(\text{C})$ erhalten. Die Alkylsubstituenten haben demnach nur einen geringen Einfluss auf die Wechselwirkung des Moleküls mit der Ag(111)-Oberfläche. Darüber hinaus wurde die Energiebarriere der Reaktion auf 91 kJ/mol abgeschätzt. Dieser Wert weicht von der experimentell erhaltenen Barriere von 74 kJ/mol ab, wobei eine geringere Abweichung mit einer anderen Methode (revPBE-D3(BJ)) mit 76 kJ/mol erhalten wurde.^[223]

Insgesamt ist die Oberflächenreaktion freier Corrolbasen auf den untersuchten Münzmetall(111)-Oberflächen endotherm. Jedoch können die im Zuge der Reaktion gebildeten Wasserstoffatome auf der Metalloberfläche diffundieren, mit einem zweiten Wasserstoffatom rekombinieren und als H_2 -Molekül desorbieren. Auf der Ag(111)-Oberfläche stellt dieser Vorgang einen exothermen Prozess dar und tritt bereits bei Temperaturen oberhalb von 160 K auf.^[245-247] Die Reaktion wird zudem von dem

Entropiegewinn durch die Bildung von H_2 begünstigt und weist insgesamt unter den experimentellen Bedingungen ein exergones Verhalten auf.^[223]

2.8 Einfluss des Substrats auf die elektronische Struktur von $H_3(C)$ und $H_2(C)$

Durch die graphische Auftragung der Ladungsdichtedifferenz wird die lokale Ladungsumverteilung aufgrund der Adsorbatwechselwirkungen von $H_3(C)$ und $H_2(C)$ auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche sichtbar (Abb. 2.13). Im Allgemeinen weist die freie Corrolbase $H_3(C)$ eine markante Anreicherung der Elektronendichte direkt unterhalb des NH-Protons, welches in Richtung der Oberfläche zeigt, auf. Dieses Verhalten zeigt sich auf allen untersuchten Oberflächen und ist auf der Cu(111)-Oberfläche am stärksten ausgeprägt. Es repräsentiert die Bindung der freien Corrolbase über das Wasserstoffatom zum Substrat, wie sie auch im Festkörper beobachtet wurde^[243]. Darüber hinaus kommt es auf allen drei Oberflächen zu einer Umordnung der Ladungsdichte innerhalb des Moleküls durch Polarisation, die durch die Metalloberfläche induziert wird. Knapp oberhalb der ersten Lage der Metallatome ist eine Abnahme der Elektronendichte zu beobachten, die charakteristisch für die Adsorption von Molekülen auf einer Metalloberfläche ist.^[163,231] Es handelt sich dabei um den Rückschiebe-Effekt, bei dem überstehende Ladung des Substrats zurück in den Festkörper geschoben wird.

Die Ladungsdichtedifferenz von $H_2(C)$ weist auf allen Oberflächen charakteristische Regionen im π -Elektronensystem des Moleküls auf, in denen es zu einer Zunahme der Ladungsdichte kommt. Diese Anreicherung der Ladungsdichte entspricht dabei der Form des formal einfach besetzten Molekülorbitals in der Gasphase, wodurch der Ladungstransfer vom Substrat direkt sichtbar wird. Dieser Effekt nimmt von der Au(111)- über die Ag(111)- hin zur Cu(111)-Oberfläche zu. Eine solche Form der lokalen Ladungsanreicherung kann im Falle des Porphins $H_2(P)$ nicht beobachtet werden. Dessen Ladungsdichtedifferenz für die Ag(111)-Oberfläche ist im Anhang gezeigt (A-2.12, S. 306). Daneben zeigen sich für $H_2(C)$ analog zur intakten Base auf allen Oberflächen die Polarisation des Moleküls und der Rückschiebe-Effekt. Beide Effekte sind dabei deutlich stärker ausgeprägt als für $H_3(C)$. Dies ist in Einklang mit der stärkeren Kopplung des Moleküls an das Substrat nach erfolgter Oberflächenreaktion. Die Ladungsdichtedifferenz zeigt einen deutlich stärkeren Rückschiebe-Effekt für $H_2(C)$ als für $H_3(C)$. Als Folge müsste es zu einer Reduktion der Austrittsarbeit kommen. Der experimentelle Befund zur Änderung der Austrittsarbeit (vgl. Kapitel 2.3, S. 59) zeigt jedoch, dass dieser Effekt von dem Ladungstransfer des Substrats auf das Molekül überkompensiert wird.

Um das Ausmaß des Ladungstransfers und die Neutralisation des molekularen Spins von $H_2(C)$ abzuschätzen, kann die berechnete Spindichte der Adsorbatstruktur von $H_2(C)$ auf den verschiedenen Metalloberflächen hinzugezogen und mit der Spindichte des Moleküls in der Gasphase verglichen werden (Abb. 2.14). Die Spindichte von $H_2(C)$ entspricht dabei in ihrer Form der des einfach besetzten Molekülorbitals. In den Adsorbatstrukturen hingegen ist die Spindichte fast vollständig neutralisiert. Lediglich unter der Verwendung von extrem niedrigen Isowerten wird eine zurückbleibende Rest-Spindichte sichtbar. Diese liegt jedoch über die gesamte berechnete Einheitszelle delokalisiert vor und beschreibt

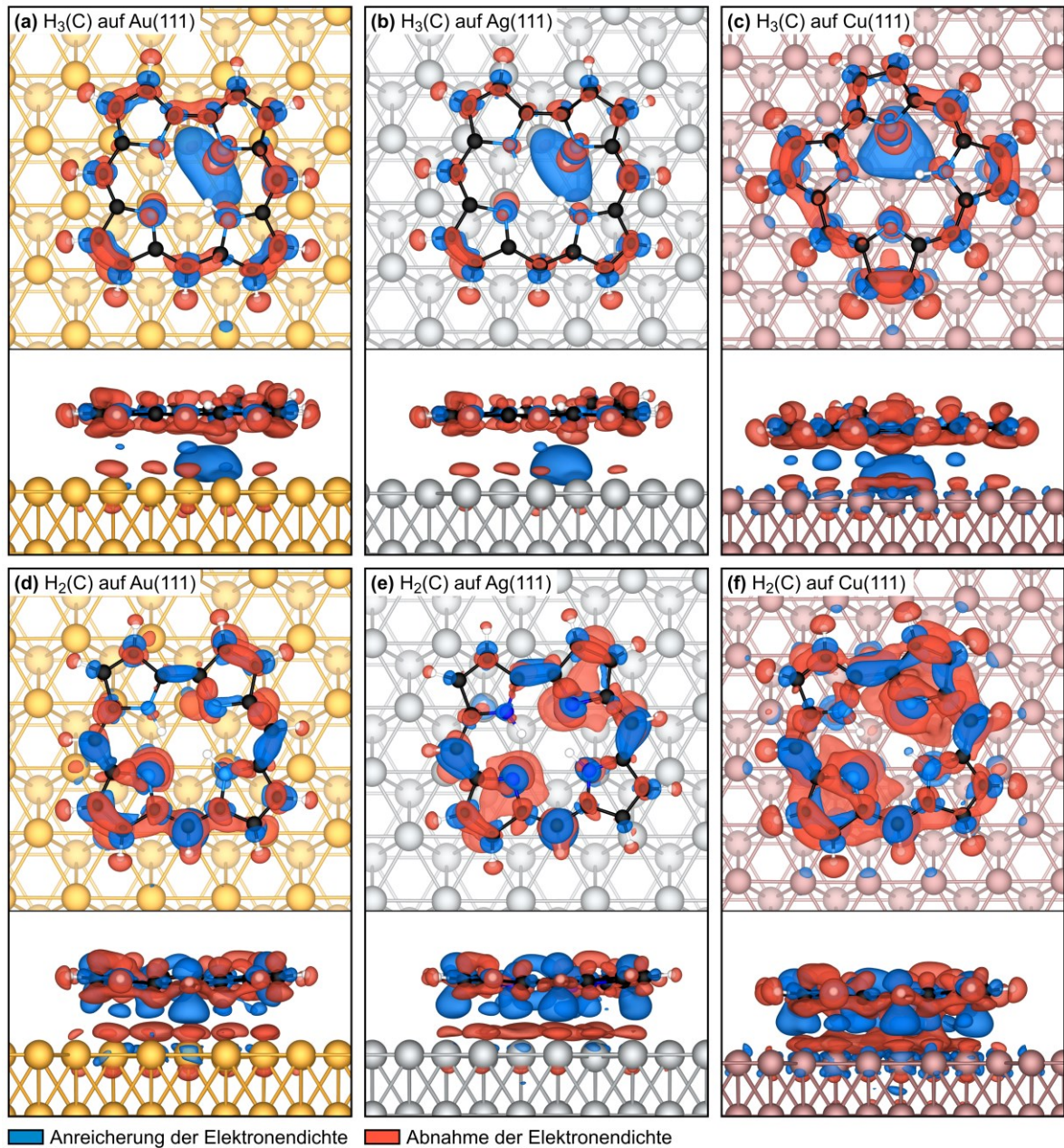


Abb. 2.13: Wechselwirkung der freien Corrolbase $H_3(C)$ mit der Au(111)- (a), der Ag(111)- (b) und der Cu(111)- Oberfläche (c) als Ladungsdichtedifferenz (Isowert = $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Entsprechende Auftragung für das Produkt Oberflächenreaktion $H_2(C)$ (d-f). Positive Werte (blau) weisen auf eine Anreicherung und negative Werte (rot) auf eine Abnahme der Elektronendichte im Zuge der Adsorption hin. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

keinen konkreten molekularen Zustand. Das Produkt der Oberflächenreaktion $H_2(C)$ kann demnach als $H_2(C)^-$ -Anion betrachtet werden und nicht als ein π -Radikal. Diese Beschreibung ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus XP-, UP- und NEXAFS-Spektren von $H_2(\text{HEDMC})$.

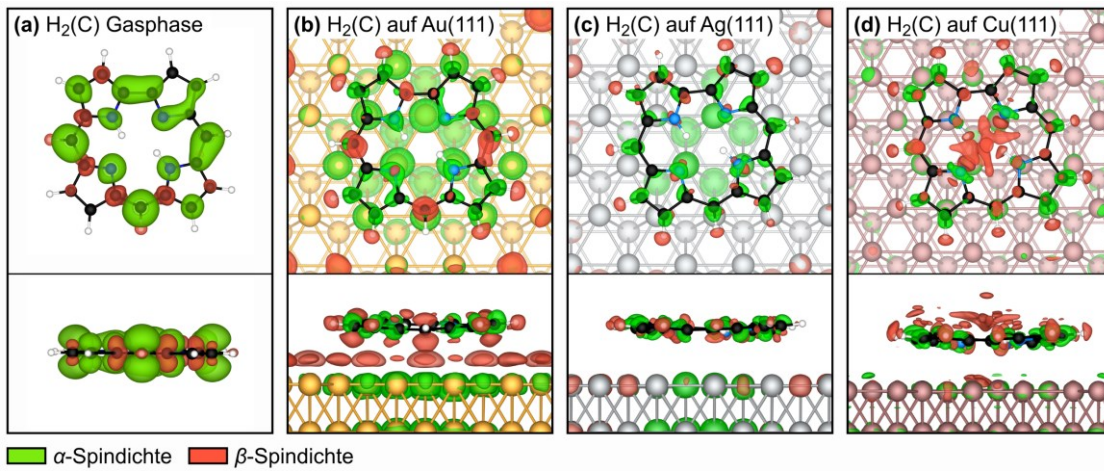


Abb. 2.14: Berechnete Spindichten für $H_2(C)$ in der Gasphase (a) verglichen mit den Spindichten von $H_2(C)$ als Adsorbat auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche. Isowert = $0.001 e/\text{\AA}^3$ (a), $6 \times 10^{-8} e/\text{\AA}^3$ (b, c), $3.8 \times 10^{-8} e/\text{\AA}^3$ (d). Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Kapitel 3

Selbstmetallierung einer freien Corrolbase auf der Cu(111)-Oberfläche und Potential der Kupfer-Corrolkomplexe in der Molekülelektronik

In diesem Kapitel wird mit der Selbstmetallierung eine Syntheseroute zu Kupfer-Corrolkomplexen ausgehend von einer adsorbierten Monolage einer freien Corrolbase auf der Cu(111)-Oberfläche vorgestellt. Nach Vorbild etablierter Methoden zur Selbstmetallierung von freien Porphyrinbasen kommt es zu einer Metallierungsreaktion der freien Base mit einem Metallatom des darunterliegenden Substrats. Es erfolgt eine Beschreibung der Reaktivität einer H₃(HEDMC)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche mittels XPS und STM. Ein Erwärmen der Probe auf 440 K führt zu einer vollständigen Metallierung. Daneben werden bei höheren Temperaturen Dehydrierungs- und C–C-Kupplungsreaktionen der peripheren Alkylsubstituenten des Liganden beobachtet. Durch diese erfolgt eine Modifizierung des Ligandengerüsts, welche Auswirkungen auf die elektronische Struktur der Verbindung hat. Im Anschluss wird das Potential einer solchen Modifikation im Zusammenhang mit einer Anwendung in der Molekülelektronik diskutiert.

3.1 Einführung: Porphyrine und Corrole in der Molekülelektronik sowie Selbstmetallierung freier Porphyrinbasen auf Metall- und Metalloxid-Oberflächen

Zyklische Tetrapyrrolkomplexe sind vielversprechende Bausteine in der Molekülelektronik – insbesondere als Adsorbat auf Oberflächen. Potentielle Anwendungsmöglichkeiten finden sich beispielsweise als Molekülschalter^[248–251], in zukünftigen Datenspeichern^[252] oder intelligenten Materialien (engl. *smart materials*).^[253] Dabei erfolgt das gezielte Einstellen von Ladung und Spin auf molekularer Ebene in der Regel durch eine Veränderung der Koordinationsumgebung des Zentralatoms durch einen axialen Liganden. Eine Modulierung des elektronischen Zustands kann zudem auch durch eine Modifikation des Liganden-Rückgrats erfolgen.^[198]

Besonders Corrolkomplexe des Kupfers besitzen großes Potential in der Molekülelektronik und der Spintronik.^[198] Durch die direkte Verknüpfung zweier Pyrrolringe werden Corrole als kontrahierte Porphyrine angesehen und zeichnen sich durch einen formal trianionischen Ligandencharakter aus. Durch die straffere Koordinationsumgebung des Zentralatoms und die höhere negative Ladung des Liganden stellen sie eine effiziente Modifikation des Porphyringerüsts dar, um Metallzentren in höheren Oxidationsstufen zu stabilisieren.^[147,148] Corrolliganden gelten jedoch im Allgemeinen als redoxaktiv und werden als sogenannte nicht-unschuldige Liganden bezeichnet.^[150–153,155] Häufig kann ein Redox-Gleichgewicht zwischen dem Zentralatom und dem Liganden formuliert werden, bei dem ein Elektron aus dem π -Elektronensystem des Corrols formal auf das Metallion übertragen wird. Dabei wird das Zentralatom reduziert und der Ligand zu einem dianionischen π -Radikal oxidiert.^[154]

Die genaue elektronische Struktur der Kupfer-Corrolkomplexe wurde in der Vergangenheit kontrovers diskutiert.^[154,156,157,254–257] Nach gegenwärtigem Stand werden verschiedene elektronische Zustände bei der Formulierung des Redox-Gleichgewichts berücksichtigt (Abb. 3.01).^[254,255] Als besonderes Merkmal von Kupfer-Corrolen ist darüber hinaus die deformierte sattelförmige Struktur im Festkörper zu nennen.^[149,156,157,254,256–259] Diese Deformation ist eng mit der elektronischen Struktur der Komplexe verknüpft und kann auf die Orbital-Wechselwirkung des π -Elektronensystems des Liganden mit dem $3d_{x^2-y^2}$ -Zustand des Zentralatoms zurückgeführt werden.^[158,254]

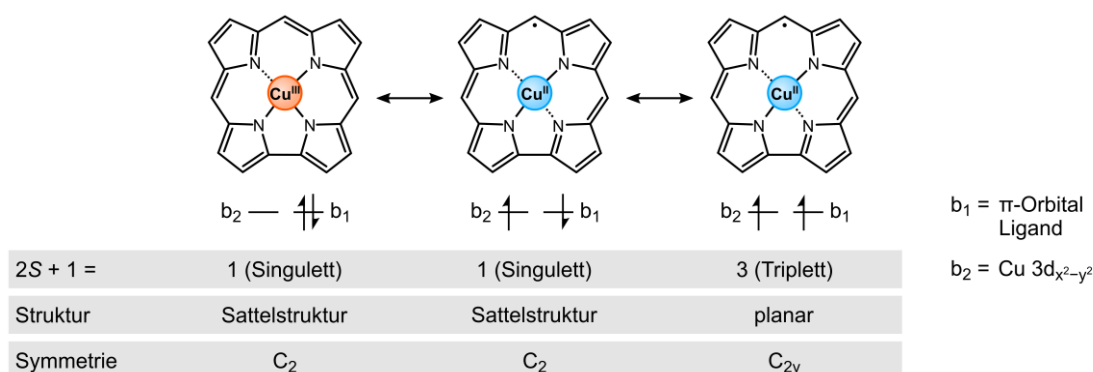


Abb. 3.01: Elektronische Struktur der Corrolkomplexe des Kupfers, die durch ein Gleichgewicht verschiedener Zustände beschrieben werden kann.^[158] Die Zustände unterscheiden sich in der Molekülstruktur und in der Besetzung der Orbitale b_1 (Liganden π -Orbital) und b_2 ($\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$). Die Bezeichnung der Orbitale bezieht sich auf die C_{2v} -Symmetrie.

Der elektronische Zustand des Zentralatoms lässt sich durch eine Modifikation des Ligandengerüsts^[259–261] manipulieren – wie beispielsweise der Übergang der sattelförmigen Deformation (C_2) zur planaren Form (C_{2v})^[149,158]. Dieses Prinzip wurde in der Literatur genutzt, um den Spinzustand eines Kupfer-Corrolkomplexes gezielt zu modifizieren.^[198] Dazu wurde ein Tetrabenzosubstituierter Corrolkomplex des Kupfers mit dem Kupfer-5,10,15-Triphenylcorrol (Cu(TPC)) auf der Au(111)-Oberfläche verglichen. Mithilfe der Rastertunnelspektroskopie (engl. *scanning tunneling spectroscopy*, STS) konnte gezeigt werden, dass ersterer ein planares Corrolgerüst und einen molekularen Spin aufweist. Cu(TPC) hingegen liegt in einer nicht-planaren Sattelstruktur vor und weist keinen Spin auf. Gestützt durch DFT-Rechnungen der Moleküle in der Gasphase wurde postuliert, dass das planare Tetrabenzoderivat ein Kupfer(II)-Ion enthält (Triplett-Zustand, Abb. 3.01) und Cu(TPC) als Cu(III)-Corrolkomplex vorliegt (Singulett-Zustand).^[198]

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein alternativer Ansatz gewählt, um einen Kupfer-Corrolkomplex auf einer Metalloberfläche zu präparieren und anschließend eine Modifikation des Ligandengerüsts *in situ* auf der Oberfläche durchzuführen. Eine etablierte Syntheseroute zu Porphyrinkomplexen auf Oberflächen stellt die sogenannte Selbstmetallierung ausgehend von einer Monolage der entsprechenden freien Base dar.^[33,170] Die freie Porphyrinbase reagiert dabei mit einem Atom des darunterliegenden Substrats und nach Abspaltung der inneren NH-Protonen entsteht der Porphyrinkomplex. Eine solche Reaktion wurde für verschiedene Porphyrinbasen und verwandte Verbindungen^[178,179,262] auf unterschiedlichen Metall-^[171,173–177,180–183,263–265] und Metalloxid-Oberflächen^[184–189,266] beschrieben. In analoger Weise konnte die Selbstmetallierung einer freien Corrolbase auf der Cu(111)-Oberfläche durchgeführt werden.

Die Verwendung des alkylsubstituierten Corrols H_3 (HEDMC) ermöglicht darüber hinaus die Modifikation des Ligandengerüsts. Für Porphyrine und andere zyklische Tetrapyrrole, welche an der β -Position der Pyrrolringe Alkylsubstituenten tragen, wurde ausgehend von der Monolage auf Metalloberflächen bei hohen Temperaturen eine Dehydrierung beschrieben.^[267–272] Das Erhitzen eines OEP-Liganden führt beispielsweise zu einer Dehydrierung der Ethylsubstituenten gefolgt von C–C-Kupplungsreaktionen. Auf diese Weise kommt es bei einem rein intramolekularen Reaktionsverlauf zur Bildung von Tetrabenzoporphyrin (TBP) und bei einem intermolekularen Verlauf zur Verknüpfung der einzelnen Moleküle.^[269] Die Variation des peripheren Ligandengerüsts im Zuge der Dehydrierung hat einen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur des Zentralatoms, wie am Beispiel von Fe(OEP) und Co(OEP) in der Monolage auf verschiedenen Münzmetalloberflächen beobachtet wurde.^[267,268,270,271]

Nachfolgend wird anhand von einer XPS- und STM-Studie gezeigt, dass ausgehend von der freien Corrolbase H_3 (HEDMC) der Komplex Cu(HEDMC) über die Selbstmetallierung auf der Cu(111)-Oberfläche erhalten werden kann. Die Reaktion verläuft dabei über H_2 (HEDMC), welches als Zwischenprodukt nach der Deposition bei Raumtemperatur instantan auf der Oberfläche gebildet wird (Abb. 3.02, a). Durch Erhitzen der H_2 (HEDMC)-Monolage wird zunächst Cu(HEDMC) gebildet (b), welches anschließend durch weitere Heizschritte einer Dehydrierung der Substituenten unterliegt (c). Nach Vorbild aus der Literatur^[198] wird postuliert, dass sich durch die Modifikation des Ligandengerüsts die Spineigenschaften (Singulett- \rightarrow Triplett-Zustand) der Verbindung gezielt modulieren lassen. Unterstützt

werden die experimentellen Befunde durch eine theoretische Beschreibung der Adsorbatstruktur von Cu(C) auf der Cu(111)-Oberfläche im Rahmen von periodischen DFT-Rechnungen.

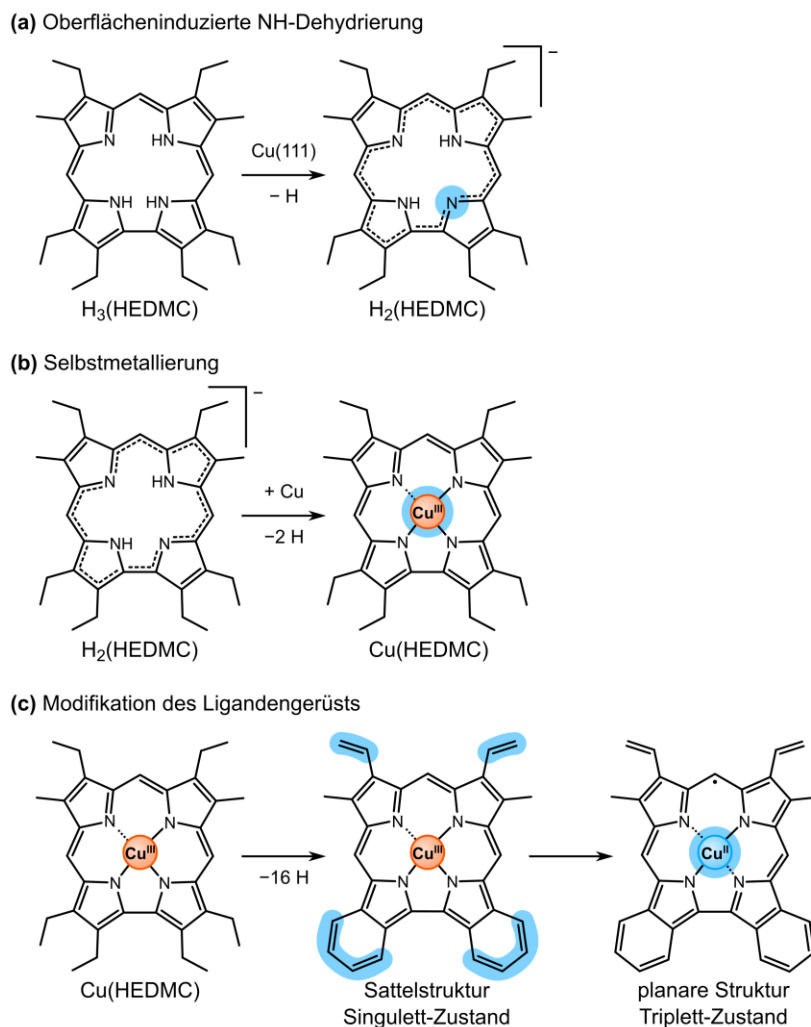


Abb. 3.02: Die freie Base $H_3(\text{HEDMC})$ reagiert instantan auf der Cu(111)-Oberfläche unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms zum $H_2(\text{HEDMC})$ (a). Durch Erwärmen der Probe tritt eine sogenannte Selbstmetallierung unter Bildung von $\text{Cu}(\text{HEDMC})$ ein (b). Durch weiteres Erwärmen findet eine Dehydrierung der Alkylsubstituenten gefolgt von möglichen inter- und intramolekularen C–C-Kupplungsreaktionen statt, die eine Modifikation des Ligandengerüsts darstellen (c). Dieser Vorgang führt zu einer Vielzahl an planaren Verbindungen. Hier ist ein mögliches Produkt infolge einer intramolekularen Reaktion dargestellt. Dadurch kann der Spinzustand der Verbindungen gezielt verändert werden. Wichtige Veränderungen in der Molekülstruktur im Zuge der einzelnen Reaktionen sind farblich (blau) hervorgehoben.

3.2 Selbstmetallierung von $H_3(\text{HEDMC})$ auf der Cu(111)-Oberfläche

Die Reaktivität der freien Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$ auf der Cu(111)-Oberfläche wird nachfolgend anhand von XP-Spektren der N 1s- und der C 1s-Region beschrieben (Abb. 3.03). Eine ausführliche Diskussion der Oberflächenreaktion von $H_3(\text{HEDMC})$ zu $H_2(\text{HEDMC})$ befindet sich in Kapitel 2.2, S. 54. Die Monolage, welche direkt bei 300 K auf die Cu(111)-Oberfläche aufgedampft wird, weist eine

Aufspaltung des N 1s-Signals auf. Die Signale bei einer Bindungsenergie von 398.2 eV und 399.7 eV können entsprechend den iminischen ($-N=$) und aminischen Stickstoffatomen ($-NH-$) zugeordnet werden. Die Signalf lächen liegen in einem 1:1-Verhältnis vor und belegen die zuvor diskutierte Oberflächenreaktion zu H_2 (HEDMC). Das Produkt dieser Reaktion unterliegt einem Ladungstransfer ausgehend von der Metalloberfläche und kann so als anionische Spezies beschrieben werden. In der C 1s-Region zeigt sich ein einzelnes breites Signal. Dies entspricht der bekannten Form des HEDMC-Liganden (vgl. Kapitel 2.4, S. 62).

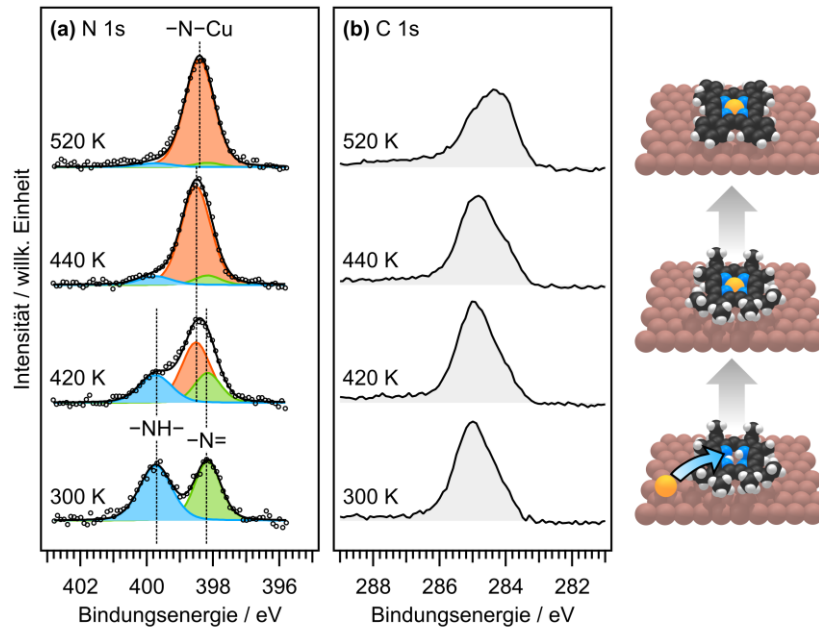


Abb. 3.03: XP-Spektren einer Monolage von H_2 (HEDMC), welche durch direkte Deposition von H_3 (HEDMC) aus der Gasphase auf Cu(111) bei 300 K erhalten wurde. Die Probe wurde jeweils für 2 min auf die angegebenen Temperaturen erhitzt und anschließend bei 300 K untersucht. In der N 1s-Region (a) wird das Signal durch eine Funktion des aminischen (blau) und des iminischen Stickstoffatoms (grün) sowie der metallgebundenen Spezies (orange) beschrieben. Dem gegenübergestellt ist das C 1s-Signal (b).

Das Erwärmen der Probe auf 420 K führt zu einer wesentlichen Veränderung in der N 1s-Region, welche sich in der Abnahme der N 1s-Signale des H_2 (HEDMC) und einem neuen Signal zeigt. Das neue Signal bei einer Bindungsenergie von 398.5 eV kann dem Produkt der Selbstmetallierung Cu(HEDMC) zugeordnet werden. In Cu(HEDMC) liegt das zentrale Kupferatom in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung vor. Somit sind alle Stickstoffatome chemisch äquivalent und es wird keine Aufspaltung des N 1s-Signals dieser Verbindung beobachtet. Das N 1s-Signal ($-N-Cu$) ist im Vergleich zu analogen Porphyrinkomplexen^{a)} geringfügig zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben.^[161,264] Werden die Flächen der beiden Signale von H_2 (HEDMC) und das Signal von Cu(HEDMC) ins Verhältnis gesetzt, so ergibt sich ein Umsatz der Selbstmetallierung von 51%. In der C 1s-Region kann kein signifikanter Unterschied beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass das Ligandengerüst von der

^{a)} Die Bindungsenergie des N 1s-Signals einer Monolage Cu(P) auf Cu(111) wird mit 398.9 eV^[161] und die einer Monolage Cu(TPP) auf Cu(111) mit 398.8 eV^[264] angegeben.

Selbstmetallierung nur unwesentlich beeinflusst wird und sich der Abstand zur sowie die Wechselwirkung des Moleküls mit der Oberfläche nicht signifikant verändern.

Nach Erwärmen der Probe auf 440 K wird die N 1s-Region ausschließlich von dem Signal der metallierten Spezies Cu(HEDMC) bestimmt. Damit zeigt die Reaktion unter diesen Bedingungen effektiv einen vollständigen Umsatz. In der C 1s-Region zeigt sich eine leichte Veränderung der Signalform und eine leichte Verschiebung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien.

Das weitere Erhitzen der Probe auf 520 K führt in der N 1s-Region zu einer leichten Verschiebung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien. In der C 1s-Region hingegen ist eine deutliche Veränderung der Signalform zu erkennen. Das Maximum des Signals verschiebt sich zudem zu niedrigeren Bindungsenergien. Diese Veränderung lässt darauf schließen, dass Cu(HEDMC) bei höheren Temperaturen einer Folgereaktion unterliegt, welche die Kohlenstoffatome des Corrolgerüsts einbezieht. Dies kann mit einer Dehydrierung und Folgereaktionen der peripheren Alkylsubstituenten erklärt werden, wie sie für verwandte Porphyrinliganden, beispielsweise das OEP, in der Literatur beschrieben wurden.^[267,268,270,271] Die Verschiebungen der XPS-Signale zu niedrigeren Bindungsenergien deutet darauf hin, dass es im Vorgang der Photoionisation zu einer effektiveren Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs kommt. Dies spricht für eine geringere Adsorptionshöhe oder einer insgesamt flacheren Adsorbatstruktur des Produkts der Dehydrierung.

Zwischen den einzelnen Heizschritten wurde dieselbe Probe mittels STM untersucht, wobei die Aufnahmen die strukturellen Veränderungen auf molekularer Ebene im Zuge der Reaktion zeigen (Abb. 3.04). Das Erscheinungsbild von H₂(HEDMC) wird von den sechs Ethylsubstituenten geprägt, welche senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet sind und dadurch als helle Punkte erscheinen. Die sichtbaren Moleküle weisen somit die typische Form des HEDMC-Liganden auf, welche zuvor auf der Ag(111)-Oberfläche beschrieben wurde.^[223,273] Auf Cu(111) ist jedoch keine Aggregation der Moleküle zu größeren geordneten Strukturen erkennbar (Abb. 3.04, a). Die Moleküle sind in der Regel in einem Winkel von $n \times 60^\circ$ zueinander ausgerichtet ($n = 1, 2, 3 \dots$). Diese Struktur lässt sich durch die Ausrichtung der Moleküle an den Symmetrieachsen des hexagonalen Substrats erklären. Laterale Wechselwirkungen zwischen den Molekülen sind demnach nicht entscheidend für die Adsorbatstruktur, die durch das Oberflächengitter des Substrats bestimmt wird.

Infolge des Erwärmens der Probe auf 420 K nimmt die Anzahl der sichtbaren Moleküle drastisch ab (Abb. 3.04, b), während ein Rauschen im *z*-Signal beobachtet wird. Die sichtbaren Moleküle weisen keine Veränderungen auf. Dies lässt sich damit erklären, dass bereits ein Teil der Moleküle einer Selbstmetallierung unterlag und der gebildete Cu(HEDMC)-Komplex derart mobil ist, dass er unter den verwendeten Messbedingungen nicht mit STM abgebildet werden kann. Die mobilen Moleküle tragen lediglich zum Rauschen im *z*-Signal der Aufnahme bei. Demnach ist die Wechselwirkung des Produkts der Selbstmetallierung mit dem Substrat schwächer als die des H₂(HEDMC), welches eine hohe Adsorptionsenergie aufweist (vgl. Kapitel 2.4, S. 67). Ein ähnliches Verhalten wurde zuvor für ein Porphyrin nach einer entsprechenden Selbstmetallierung beschrieben.^[266]

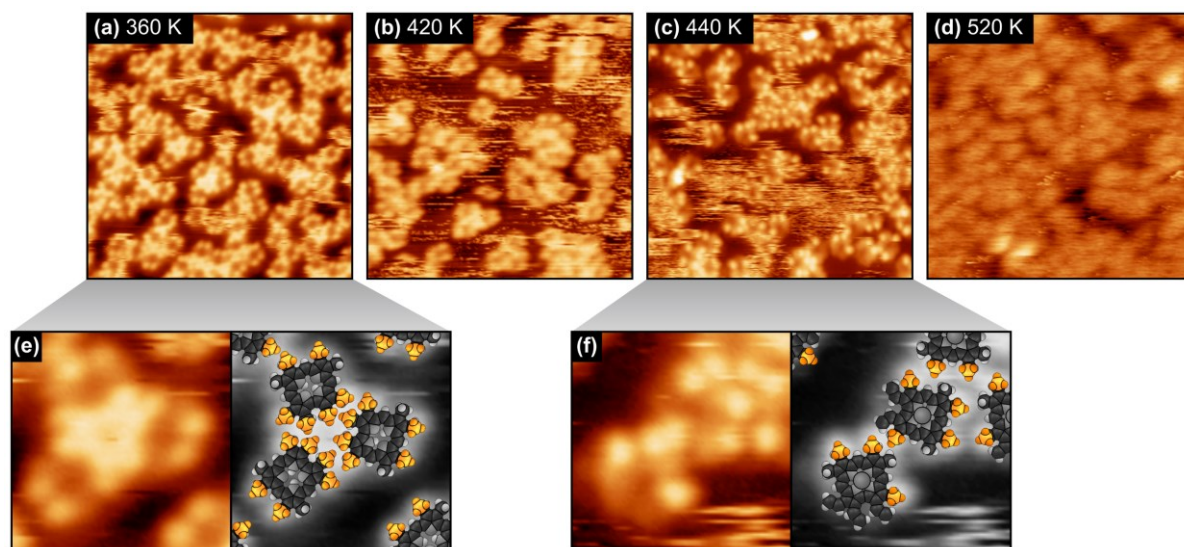


Abb. 3.04: STM-Aufnahmen einer H_2 (HEDMC)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche nach Deposition bei 300 K und Erwärmen der Probe für 2 min auf die jeweils angegebene Temperatur. Die Aufnahmen (a) bis (d) bilden jeweils einen Bereich von $20 \times 20 \text{ nm}^2$ ab. Zudem ist in (e) und (f) ein vergrößerter Ausschnitt ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) von (a) und (c) inklusive eines Vorschlags der abgebildeten Molekülstrukturen gezeigt. Struktureinheiten, die von der Oberfläche wegzeigen und in den Aufnahmen als sichtbare Details erscheinen, sind orangefarben dargestellt. Die STM-Aufnahmen wurden jeweils bei einer Proben temperatur von etwa 100 K gemessen. Verwendete Tunnelparameter: (a) $U = -3.6 \text{ V}$, $I = -0.1 \text{ nA}$; (b) $U = -3.6 \text{ V}$, $I = -0.2 \text{ nA}$; (c) $U = -3.0 \text{ V}$, $I = -0.3 \text{ nA}$; (d) $U = -3.6 \text{ V}$, $I = 0.1 \text{ nA}$.

Nach dem Erhitzen der Probe auf 440 K ist wiederum eine größere Anzahl an Molekülen sichtbar (Abb. 3.04, c). Dem N 1s-Spektrum zufolge liegt ein vollständiger Umsatz der Selbstmetallierung vor. Demnach enthalten alle abgebildeten Moleküle ein Kupfer-Zentralatom. Es kommt zu einer sichtbaren Veränderung der Molekülform, da pro Molekül weniger als sechs markante Punkte erkennbar sind. Dies lässt darauf schließen, dass bereits ein Teil der Alkylsubstituenten einer Dehydrierung unterlag, wodurch die Ethylsubstituenten nicht mehr senkrecht zur Oberfläche stehen. Damit einher geht eine Abnahme des Abstands der Atome der Substituenten zur Oberfläche, was mit der Verschiebung des C 1s-Signals zu niedrigeren Bindungsenergien durch eine effektivere Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs übereinstimmt. Die Dehydrierung resultiert wiederum in immobilen Molekülen. Eine mögliche Ursache dieses Verhaltens ist das größer ausgedehnte π -Elektronensystem, durch welches das Molekül stärker mit der Oberfläche in Wechselwirkung tritt.

In der STM-Aufnahme nach Erwärmen der Probe auf 520 K sind keine markanten Strukturen mehr zu erkennen (Abb. 3.04, d). Dies lässt auf eine vollständige Dehydrierung der peripheren Substituenten schließen. Die Moleküle liegen nun flach vor und es können keine Details erkannt werden. Eine Aussage über die genaue Verknüpfung der Moleküle kann nicht getroffen werden.

3.3 Auswirkungen der Selbstmetallierung auf die berechnete Adsorbatstruktur

Um im Allgemeinen weitere Einblicke in die Adsorbatstruktur von Kupfer-Corrolkomplexen auf der Cu(111)-Oberfläche zu erhalten, wird nachfolgend die Adsorbatstruktur des unsubstituierten Corrols

Cu(C) anhand von periodischen DFT-Rechnungen diskutiert. Einzelheiten der Strukturoptimierung befinden sich im Anhang (A-3.01, S. 307). Die berechnete Adsorbatstruktur von Cu(C) lässt sich mit der von H₃(C) und H₂(C) vergleichen (Tabelle 3.01). Ausgehend von H₃(C) kommt es bei H₂(C) zu einer signifikanten Abnahme der durchschnittlichen Adsorptionshöhe des C/N-Gerüsts d_{ads} von 2.95 Å auf 2.62 Å. Die berechnete Adsorptionsenergie ΔE_{ads} nimmt von -301 kJ/mol für H₃(C) auf -396 kJ/mol für H₂(C) deutlich zu. Dies ist neben einem höheren dispersiven Anteil ΔE_{disp} vor allem auf den elektronischen Anteil der Adsorptionsenergie ΔE_{elektr} zurückzuführen, welcher für H₃(C) mit +24 kJ/mol repulsiv und für H₂(C) mit -30 kJ/mol deutlich attraktiv ist. Eine ausführliche Beschreibung befindet sich in Kapitel 2.6, S. 67.

Die Selbstmetallierung hat nur einen geringen Einfluss auf die durchschnittliche Adsorptionshöhe des C/N-Gerüsts d_{ads} , welche bei Cu(C) mit 2.61 Å fast unverändert im Vergleich zu der von H₂(C) bleibt. Die berechneten Adsorptionsenergie ΔE_{ads} nimmt für Cu(C) mit -369 kJ/mol hingegen deutlich ab. Diese Abnahme ist auf den elektronischen Beitrag ΔE_{elektr} zurückzuführen, wobei für Cu(C) ein repulsiver Term von +21 kJ/mol erhalten wird. Obwohl der dispersive Beitrag ΔE_{disp} für Cu(C) mit -390 kJ/mol höher ist als für H₂(C), wird diese Zunahme der attraktiven Dispersion von der Veränderung des elektronischen Beitrags vollständig überkompensiert. Damit korrelieren die berechneten Adsorptionsenergien mit den experimentellen Ergebnissen, wobei nach erfolgter Metallierung in den STM-Aufnahmen mobile Moleküle beobachtet werden, die nicht abgebildet werden können. Die berechnete Adsorbatstruktur deutet zudem darauf hin, dass es im Zuge der Selbstmetallierung zu einer grundlegenden Veränderung der Bindung des Moleküls zum Substrat kommt.

Tabelle 3.01: Vergleich der berechneten Adsorptionsenergie ΔE_{ads} sowie elektronischer ΔE_{elektr} und dispersiver Anteil ΔE_{disp} von H₃(C), H₂(C) und Cu(C) auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Adsorptionshöhe d_{ads} beschreibt den mittleren Abstand zwischen der ersten Lage des Metallsubstrats und dem C/N-Molekülgerüst. Die Energien sind in kJ/mol und die Adsorptionshöhe ist in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Molekül	ΔE_{ads}	ΔE_{elektr}	ΔE_{disp}	d_{ads}
H ₃ (C)	-301	+24	-325	2.95
H ₂ (C)	-396	-30	-366	2.62
Cu(C)	-369	+21	-390	2.61

In Abb. 3.05 werden die jeweiligen Adsorptionshöhen der einzelnen C/N-Atome für die Adsorbatstrukturen von H₃(C), H₂(C) und Cu(C) auf Cu(111) verglichen. Die intakte freie Base H₃(C) weist ein deformiertes Molekülgerüst auf, welches in etwa der typischen Form einer freien Corrolbase im Festkörper entspricht.^[274,275] H₂(C) zeigt hingegen eine schalenförmige Deformation, bei der die innenliegenden Atome einen geringeren Abstand zur Oberfläche aufweisen als die äußeren. Eine solche Struktur ist typisch für chemisorbierte Verbindungen auf Metalloberflächen, die einer starken Wechselwirkung mit dem Substrat unterliegen.^[224,231] Infolge der Selbstmetallierung nimmt das Corrolgerüst im Cu(C) eine andere Struktur ein. Dabei liegen zwei Pyrrolringe nunmehr flach auf der Oberfläche, sodass sich eine alternierende Struktur der Pyrrolringe ergibt. Damit ähnelt Cu(C) der sattelförmigen Struktur von Kupfer-Corrolkomplexen im Festkörper.^[149,156,157,254,256–259] Ein weiteres Merkmal der Adsorbatstruktur von Cu(C) ist der geringe Abstand von 2.35 Å zwischen dem zentralen Kupferatom und der

Oberfläche, welcher deutlich unter dem doppelten Kovalenzradius von Kupfer ($2 \times 1.36 \text{ \AA} = 2.72 \text{ \AA}$) liegt.

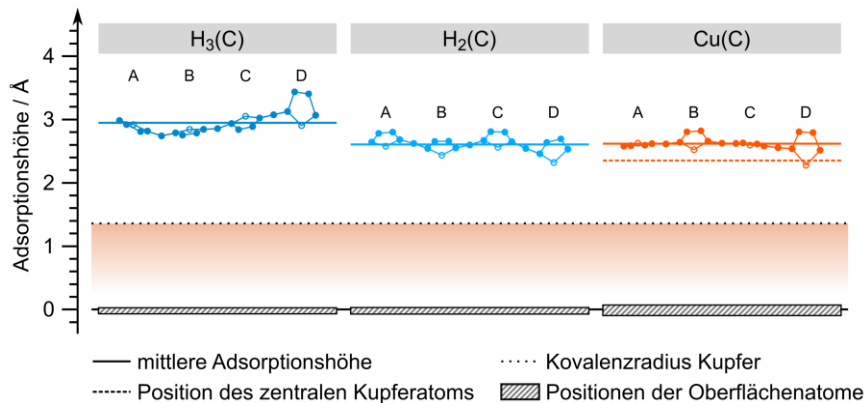


Abb. 3.05: Adsorptionshöhen der Atome in den berechneten Adsorbatstrukturen von $H_3(C)$, $H_2(C)$ und $Cu(C)$ auf der $Cu(111)$ -Oberfläche. Die z -Positionen der Atome sind relativ zum Mittelwert der Substratome der ersten Lage angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, $encut = 400 \text{ eV}$.

In Abb. 3.06 wird die berechnete Adsorbatstruktur von $Cu(C)$ auf der $Cu(111)$ -Oberfläche der Molekülstruktur von $Cu(C)$ in der Gasphase gegenübergestellt. Für die Struktur in der Gasphase wird sowohl der Singulett-Grundzustand ($2S + 1 = 1$) als auch ein Triplett-Zustand ($2S + 1 = 3$) hinzugezogen. Für den Triplett-Zustand wurde eine planare Molekülstruktur mit C_{2v} -Symmetrie erhalten (Abb. 3.06, a). Dieser Zustand entspricht einem Kupfer(II)-Zentralatom mit einem dianionischen Liganden in Form eines π -Radikals. Die Spindichte verteilt sich auf die beiden einfach besetzten Orbitale (Abb. 3.06, d), das b_2 -Orbital ($Cu \ 3d_{x^2-y^2}$) und das b_1 -Orbital (π -Orbital des Liganden). Der Singulett-Grundzustand hingegen liegt nicht planar vor und weist mit C_2 eine niedrigere Symmetrie auf. Der Ligand liegt in der Sattelstruktur vor, die sich durch eine alternierende Ausrichtung der einzelnen Pyrrolringe relativ zur N_4 -Ebene auszeichnet. Der Singulett-Zustand beschreibt ein Kupfer(III)-Zentralatom und einen trianionischen Liganden. Die verzerrte Struktur des Liganden lässt sich durch eine Orbitalwechselwirkung des voll besetzten b_1 -Orbitals (π -Orbital des Liganden) mit dem leeren b_2 -Orbital ($Cu \ 3d_{x^2-y^2}$) erklären. Durch Mischen der beiden Orbitale fließt Ladung vom π -Elektronensystem zum Zentralatom (Abb. 3.06, e). Da die Orbitale in einer planaren Molekülgeometrie vollständig orthogonal zueinander stehen, ist diese Wechselwirkung nur in der verzerrten Sattelstruktur möglich.

Die berechnete Adsorbatstruktur von $Cu(C)$ ähnelt in ihrer Form der Sattelstruktur des Singulett-Zustands (Abb. 3.06, c). Dieses Merkmal spricht dafür, dass es auf der Oberfläche eine ähnliche Orbitalwechselwirkung gibt. Dies würde gleichzeitig dafürsprechen, dass der $3d_{x^2-y^2}$ -Zustand in der Adsorbatstruktur formal unbesetzt vorliegt, was eine derartige Verschiebung der Elektronendichte vom π -Orbital des Liganden in den $3d$ -Zustand des Zentralatoms ermöglicht.

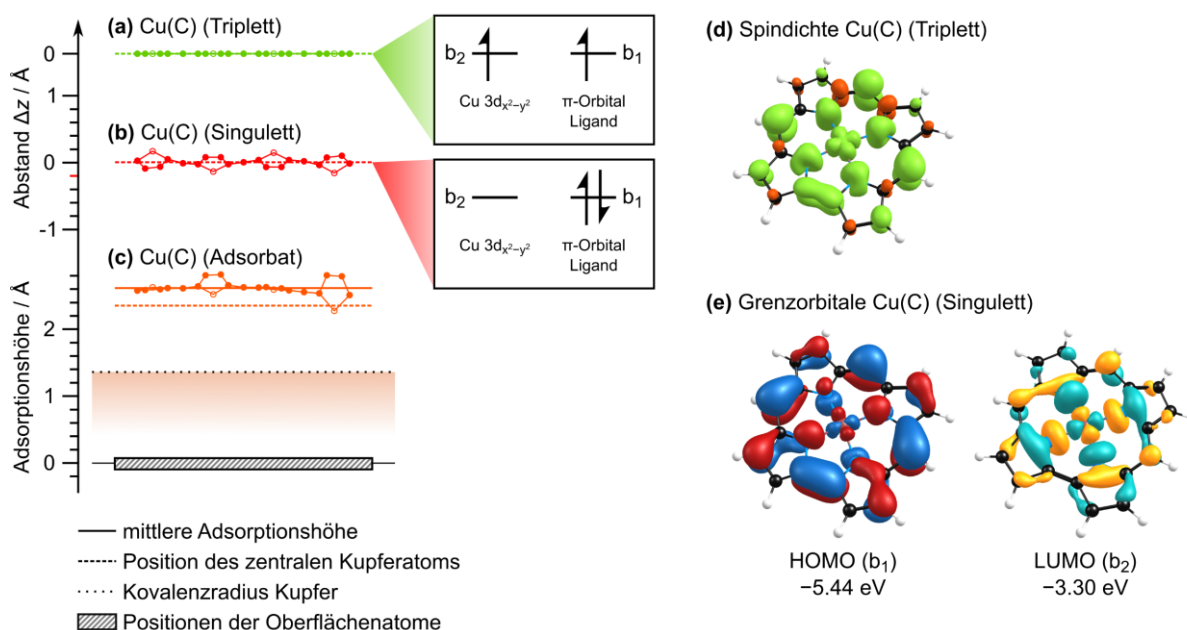


Abb. 3.06: Abstand der einzelnen Atome von der N₄-Ebene von Cu(C) im Triplet-Zustand (a) und im Singulett-Zustand in der Gasphase (b) verglichen mit der Adsorbatstruktur von Cu(C) auf der Cu(111)-Oberfläche (c). Zudem sind die Spindichte von Cu(C) im Triplet-Zustand (d) sowie die Grenzorbitale von Cu(C) im Singulett-Zustand (e) gezeigt. Isowert der Spindichte = 0.003; Isowert der Grenzorbitale = 0.03. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP, PBE0/def2-TZVPP (Orbitale); PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Auf Basis der berechneten Strukturen ist davon auszugehen, dass Cu(HEDMC) im adsorbierten Zustand auf der Cu(111)-Oberfläche ebenfalls in der Sattelstruktur vorliegt. Im Falle des Produkts der Dehydrierungs- und C–C-Kupplungsreaktionen wird hingegen eine planare Molekülstruktur erwartet. Das dadurch erweiterte π -Elektronensystem an den Pyrrolringen würde zu einer planaren Form führen, wodurch ein Triplet-Zustand energetisch bevorzugt^[158] und ein molekularer Spin ($S > 0$) auf der Oberfläche entstehen würde.

Gegen diese Interpretation spricht jedoch, dass ein molekularer Spin auf Metalloberflächen häufig durch einen Ladungsübertrag zwischen Oberfläche und Molekül neutralisiert wird.^[240–242] Allerdings wurde für einen planaren Kupfer-Corrolkomplex auf der Au(111)-Oberfläche ein solcher Spinzustand experimentell nachgewiesen.^[198] Als weiteres Beispiel ist ein Silber-Corrolkomplex zu nennen, der eine ähnliche elektronische Struktur aufweist und auf der Ag(111)-Oberfläche ebenfalls einen molekularen Spin zeigt.^[276] Zudem wurden in der Literatur Porphyrinkomplexe mit stabilen Spinzuständen mit $S > 0$ auf der stark wechselwirkenden Cu(111)-Oberfläche beschrieben.^[277] Des Weiteren ist zu beachten, dass im Triplet-Zustand das b₂-Orbital (Cu 3d_{x²-y²) einfach besetzt vorliegt. Dieses Orbital liegt in der N₄-Ebene des Liganden und hat lediglich einen geringen Überlapp mit der Elektronendichte der Oberfläche. Daher ist ein Erhalt des Spins auf der Cu(111)-Oberfläche in diesem Fall durchaus denkbar.}

Eine weitere theoretische Beschreibung der elektronischen Struktur von Cu(C) in der Adsorbatstruktur ist bis zu diesem Zeitpunkt nicht erfolgt und eine interessante Fragestellung für zukünftige Arbeiten. Diese Modellstudie hat bereits gezeigt, wie ein potentieller Molekülschalter auf einer Metalloberfläche

konstruiert werden kann. Das hier verwendete Prinzip der Modifikation des Ligandengerüsts stellt eine erfolgsversprechende Methode für eine temperaturabhängige irreversible Schaltung dar.

Eine Besonderheit dieser Methode ist, dass im Vergleich zu herkömmlichen Molekülschaltern auf Basis von Porphyrinkomplexen auf einer Oberfläche kein axialer Ligand eingesetzt wird, um zwischen den Spinzuständen zu schalten.^[248–252] Dadurch ergeben sich für Schalter auf Basis der Modifikation des Liganden alternative Anwendungsgebiete, wie beispielsweise der Einbau in einer Metall/Organik-Grenzfläche. Des Weiteren besteht am Zentralatom in *trans*-Position zum Substrat eine freie Koordinationsstelle, die für weitere Reaktionen bereitsteht.

3.4 Ausblick und Perspektiven

Im Rahmen dieser Arbeit konnten die Selbstmetallierung von H₃(HEDMC) auf der Cu(111)-Oberfläche unter Bildung von Cu(HEDMC) sowie Dehydrierungsreaktionen beobachtet werden. Eine eindeutige Bestimmung der elektronischen Struktur des Zentralatoms von Cu(HEDMC) oder des Produkts der Reaktionen bei Temperaturen über 440 K war bisher nicht möglich. Mithilfe von Tieftemperatur-STM könnten genauere Einblicke in die Struktur der Dehydrierungsprodukte und der Molekülverknüpfungen gewonnen werden. Um gezielt die Verknüpfungen der Moleküle bei hohen Temperaturen zu steuern, ist die Verwendung alternativer Oberflächen wie Cu(100)- (quadratisches) oder Cu(110)-Kristalls (rechteckiges Oberflächengitter) möglich. Die Reaktion könnte auch auf der Ag(111)- oder der Au(111)-Oberfläche durchgeführt werden, wobei hier eine nachträgliche Deposition der Kupferatome auf die Monolage der freien Corrolbase erfolgen müsste, um Cu(HEDMC) zu erhalten. Ein Vorteil stellt dabei die Untersuchung des elektronischen Zustands des zentralen Kupferatoms mittels XPS dar, die aufgrund des Signals des Cu(111)-Substrats nicht möglich ist. Weitergehende periodische DFT-Rechnungen können diese Experimente unterstützen und die Adsorbatwechselwirkungen in dem System besser charakterisieren.

Kapitel 4

Vergleich von Co(OEP) und Co(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche: Oberflächenkoordinationschemie nicht unschuldiger Liganden

Angestoßen durch die Entwicklung neuartiger funktionaler Oberflächen nach Vorbildern aus der Bioorganometallchemie, werden die Eigenschaften des Co(II)-Porphyrinkomplexes Co(OEP) mit den des Co(III)-Corrolkomplexes Co(HEDMC) verglichen. Das Ziel ist, durch diesen Vergleich einen Einblick in die Oberflächenkoordinationschemie des Co(HEDMC), dessen Ligand im Gegensatz zu Co(OEP) einen sogenannten nicht unschuldigen Charakter (engl. *redox non-innocence*) besitzt, zu erhalten. Co(HEDMC) wird im Experiment durch Direktmetallierung einer Lage der freien Base H₃(HEDMC) durch nachträgliches Aufdampfen von Cobalt erhalten. Der elektronische Zustand des zentralen Cobaltatoms beider Komplexe wird mittels XPS anhand des Co 2p-Signals untersucht. Für die substratentkoppelten Moleküle der Multilage weisen die Spektren in beiden Fällen auf ein paramagnetisches Verhalten hin, was in Einklang mit dem Dublett-Zustand des Cobalt(II)-Porphyrins und dem Triplett-Zustand eines Cobalt(III)-Corrols ist. In der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche kann für beide Komplexe eine Veränderung des Cobalt-Zustands beobachtet werden. Die Valenzspektren zeigen Zustände nahe der Fermi-Kante, die auf einen Ladungstransfer von der Oberfläche hindeuten. Dieser Ladungstransfer lässt sich in Messungen der Austrittsarbeit nachweisen. Periodische DFT-Rechnungen der Adsorbatstrukturen der unsubstituierten Verbindungen Co(P) und Co(C) bestätigen die experimentellen Beobachtungen.

4.1 Einführung: Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe nach Vorbild der Bioorganometallicchemie zur Funktionalisierung von Oberflächen

Ein fortwährendes Forschungsgebiet ist die Entwicklung neuartiger Materialien nach Vorbild aus der Natur. Ein prominentes Beispiel aus der Bioorganometallicchemie stellen die Cobalamine dar, zu denen das Vitamin B₁₂ zählt.^[278] Cobalamine bestehen aus einem Corrinring, welcher als äquatorialer Ligand mit einem zentralen Cobaltatom Teil eines größeren Systems ist. Am Cobalt-Zentralatom bindet eine Benzimidazoleinheit als axialer Ligand, der wiederum über eine lange Kette mit dem Corrinring verbunden ist. Das Cobalt-Zentralatom weist in dieser Verbindung einen stark nukleophilen Charakter auf und ist in der Lage Metall–Kohlenstoff-Einfachbindungen auszubilden.^[25,278–280] Durch einen zusätzlichen axialen Liganden in *trans*-Position zur Benzimidazoleinheit ergibt sich eine Koordinationszahl des Zentralatoms von sechs. Ein wesentliches Merkmal der Cobalamine ist die flexible, elektronische Struktur des Zentralatoms, die durch die Variation der Koordinationszahl zwischen Cobalt(III), Cobalt(II) bis Cobalt(I) wechseln kann (Abb. 4.01, a).^[279] Diese Variabilität und die Fähigkeit zur Ausbildung von Metall–Kohlenstoff-Einfachbindungen zeichnet diese ungewöhnliche Stoffklasse aus.^[25,278] Cobalamine haben neben ihrer biologischen Bedeutung ein hohes Potential in zahlreichen technischen Anwendungen.^[25,281,282] So bilden sie beispielsweise den Ausgangspunkt zur Entwicklung neuartiger Katalysatoren zur Aktivierung kleiner Moleküle.^[283–285]

Angeregt durch die Vorbilder aus der Natur genießen auch die verwandten Cobalt(II)-Porphyrinkomplexe (Abb. 4.01, c) eine hohe Aufmerksamkeit in diesem Forschungsgebiet.^[286–294] Die Modifizierung der Porphyrinliganden bietet die Möglichkeit, die Reaktivität solcher Systeme gezielt einzustellen.^[295] Porphyrine sind formal dianionische Liganden und können ein d⁷-Cobaltion (d_{xy}², d_{xz}², d_{yz}², d_{z²}¹) in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung stabilisieren.^[296,297]

Cobalt(III)-Corrole stellen eine weitere verwandte Stoffklasse dar, die in der Katalyse zur Aktivierung kleiner Moleküle Beachtung findet. Die Molekülstruktur eines Corrols (Abb. 4.01, d) leitet sich von dem Corrin ab und kann als Oktadehydrocorrin bezeichnet werden. Ohne axialen Liganden liegt das zentrale Cobaltatom in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung in der formalen Oxidationsstufe +3 vor. Die Beschreibung der elektronischen Struktur dieser Verbindungen ist Gegenstand aktueller Forschung.^[298] Nach derzeitigen Stand kann ein Cobalt-Corrolkomplex mit einem Triplett-Grundzustand beschrieben werden, bei dem das Zentralatom formal als d⁶-Cobaltion (d_{xy}², d_{z²}², d_{xz}¹, d_{yz}¹) vorliegt.^[299] Quantenchemische Rechnungen deuten darauf hin, dass der Corrolligand redox-aktives Verhalten zeigt und ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Zuständen besteht.^[300] Cobalt(III)-Corrole wurden insbesondere im Zusammenhang mit der elektrokatalytischen Bildung von H₂ (engl. *hydrogen evolution reaction*, HER)^[301–307] oder der katalytischen CO₂-Reduktion^[308] untersucht.

In der Oberflächenkoordinationschemie dienen Porphyrinkomplexe als Bausteine funktionalisierter Oberflächen. Durch zweidimensionale metallorganische Netzwerke sollen in Zukunft katalytisch aktive Oberflächen erzeugt werden. Bei einer flachen Adsorption der Komplexe auf dem Substrat steht das Zentralatom in direktem Kontakt mit der Oberfläche, welche als eine Art axialer Ligand des Zentralatoms beschrieben werden kann.^[32,309] In dieser Geometrie liegt eine freie Koordinationsstelle in *trans*-

Position zur Oberfläche vor und die Reaktivität der freien Koordinationsstelle wird maßgeblich durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche bestimmt.

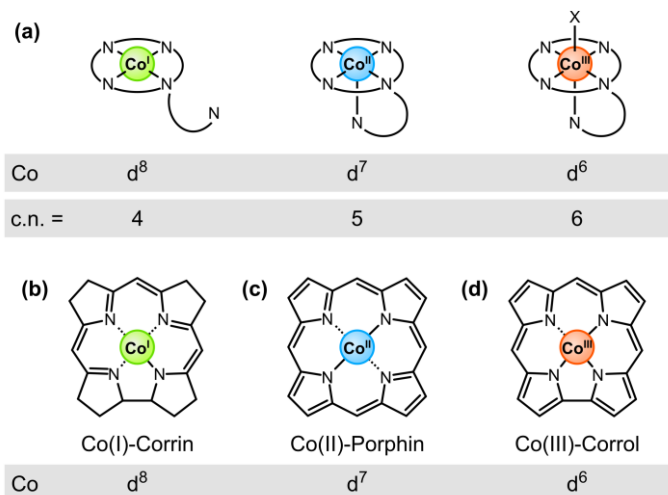


Abb. 4.01: Flexibilität der elektronischen Struktur durch die unterschiedlichen Koordinationsmodi des zentralen Cobaltatoms in Cobalaminen (a); eigene Darstellung unter Angabe der Koordinationszahl des Zentralatom (c.n.) angelehnt an literaturbekannte Darstellungen.^[25,278,279] Molekülstruktur und formale Oxidationsstufe des Zentralatoms jeweils von Co(I)-Corrin (b), Co(II)-Porphin (c) und Co(III)-Corrol (d).

In einigen Studien zur elektrokatalytischen HER zeigte sich in der Lösungsmittelchemie eine erhöhte Aktivität der eingesetzten Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe bei Anwesenheit eines zusätzlichen axialen Liganden.^[283,310,311] In der Oberflächenkoordinationschemie ist der Effekt der Oberfläche auf das Zentralatom und auf die Reaktivität des adsorbierten Komplexes eine zentrale Fragestellung. Vorangegangene Modellstudien befassten sich bereits mit der Wechselwirkung adsorbierter Cobalt-Tetrapyrrolkomplexe mit dem darunterliegenden Metallsubstrat.^[190,209–211,248,312–314] Auf der Ag(111)- und der Ag(110)-Oberfläche wurde für Co(TPP) und Co(OEP) die Ausbildung einer chemischen Bindung zwischen Cobaltatom und Substrat beobachtet.^[209,210,312] Diese Wechselwirkung geht einher mit einem Ladungstransfer von der Oberfläche in das zuvor halb besetzte a_{1g} -Orbital mit Co $3d_{z^2}$ -Charakter, wodurch der molekulare Spin neutralisiert wird (Abb. 4.02, a).^[210]

Weitere Untersuchungen an Cobalt-Porphyrin-Systemen bestätigten, dass ein gegenseitiger Einfluss eines axialen Liganden und der Bindung des Zentralatoms zur Oberfläche vorherrscht. Dieser *trans*-Effekt der Oberfläche (engl. *surface trans effect*) zeigte sich bei der Koordination von NO an Co(TPP) auf der Ag(111)-Oberfläche.^[32,248,309,315] Dabei wurde beobachtet, dass die chemische Bindung zwischen Cobaltatom und Substrat nach Koordination von NO im Co(TPP)(NO) wesentlich geschwächt vorliegt.^[32]

Im Rahmen dieser Arbeit wird ein systematischer Vergleich zwischen dem Porphyrinkomplex Co(OEP) und dem Corrolkomplex Co(HEDMC) durchgeführt. Die hier eingesetzten oktaalkylsubstituierten Liganden zeichnen sich durch eine flache Adsorption auf der Ag(111)-Oberfläche aus (vgl. Kapitel 2, S. 51). Das Ziel ist der Vergleich der elektronischen Struktur beider Verbindungen entkoppelt von dem darunterliegenden Substrat anhand von Co 2p XP-Multilagenspektren. Zudem werden beide

Komplexe in der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche untersucht, um Wechselwirkungen mit dem Metallsubstrat zu identifizieren. Dabei werden neben XP-Spektren auch Valenzspektren hinzugezogen. Auf diese Weise können oberflächenbedingte Zustände nahe der Fermi-Kante beobachtet und Rückschlüsse auf den Charakter der Bindung zur Oberfläche über die Änderung der Austrittsarbeit gewonnen werden (Abb. 4.02). Die Interpretation der experimentellen Ergebnisse wird durch quantenchemische Rechnungen der unsubstituierten Moleküle Co(P) und Co(C) gestützt.

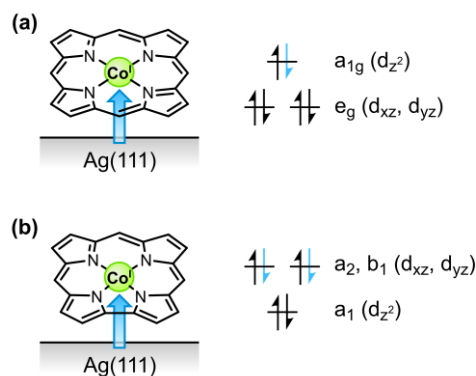


Abb. 4.02: Schematische Darstellung der Adsorbatwechselwirkungen eines Cobalt-Porphyrins (a) und eines Cobalt-Corrols (b) auf der Ag(111)-Oberfläche. Durch einen Ladungsübertrag werden die molekularen Spins neutralisiert. Die Aufnahme von Elektronen in zuvor halb besetzte Orbitale ist blau dargestellt. Die Orbitalbezeichnungen beziehen sich auf eine D_{4h} -Symmetrie des Porphyrin- und eine C_{2v} -Symmetrie des Corrolkomplexes.

Co(HEDMC) wird auf der Oberfläche durch die Direktmetallierung einer Lage der freien Base H_3 (HEDMC) durch Aufdampfen von Cobalt erhalten. Diese Route ist im Fall von Cobalt und der freien Porphyrinbase für die Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche^[190] und der Multilage^[316] bekannt. Zur Untersuchung der elektronischen Struktur des Zentralatoms müssen die Bedingungen derart gewählt werden, dass es nicht zu einer unerwünschten Bildung von Metallclustern auf der Oberfläche kommt. Diese tragen zu dem Co 2p XPS-Signal bei und verhindern eine klare Aussage über den Zustand des Zentralatoms.

Vorarbeiten zu diesem Kapitel wurden von M. Chen und M. Zugermeier durchgeführt. M. Chen hat erste Untersuchungen zu der Metallierungen der freien Corrolbase auf der Au(111)- und der Ag(111)-Oberfläche mittels XPS durchgeführt. Aufgrund der unvollständigen Reaktion der abgeschiedenen Menge an Cobalt konnte keine belastbare Aussage über die elektronische Struktur des Zentralatoms in Co(HEDMC) erfolgen. Valenzspektren zeigten die Anwesenheit von oberflächenbedingten Zuständen für Co(HEDMC) in der Monolage auf Ag(111).^[221] M. Zugermeier führte eine STM-Studie mit Co(OEP) und Co(HEDMC) durch und zeigte, dass sich beide Komplexe unter den gewählten Tunnelbedingungen ($U = -0.86$ V) in der lokalen Zustandsdichte unterschieden.^[222]

4.2 XP-Spektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) in der Multilage und der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche

Substratentkoppelte Komplexe in der Multilage

Die Co 2p XP-Spektren einer Multilage von hinreichender Schichtdicke geben Aufschluss über den elektronischen Zustand der Moleküle, entkoppelt von dem darunterliegenden Metallsubstrat. Unter Verwendung von Al K α -Strahlung ($h\nu = 1486.71$ eV) befindet sich in der Co 2p-Region das Co LMV Auger-Signal^[317] und wurde im Falle der Multilagen von den Spektren abgezogen (siehe Anhang A-4.01, S. 308).

Die Co(OEP)-Multilage mit einer Schichtdicke von 6 nm (entspricht etwa 15 Monolagen) wurde über Molekularstrahlepitaxie aus der Gasphase auf der Ag(111)-Oberfläche abgeschieden. Der Corrolkomplex Co(HEDMC) hingegen wurde über die Direktmetallierung einer H₃(HEDMC)-Multilage mit einer Schichtdicke von 6 nm durch nachträgliches Aufdampfen von Cobalt erhalten. Dabei wurde eine derart geringe Menge Cobalt eingesetzt, dass die unerwünschte Bildung von Cobalt-Metallclustern vermieden wird. Die eingesetzte Stoffmenge an Cobalt entspricht etwa der Menge Cobalt einer voll metallierten Monolage. Entsprechend der N 1s-Signale liegt der Metallierungsgrad der erhaltenen partiell metallierten Multilage bei 3%. Weitere Details zur Probenpräparation und die entsprechenden N 1s-Spektren befinden sich im Anhang (A-4.02, S. 309).

Die Co 2p-Region der Co(OEP)-Multilage (Abb. 4.03, *a*) weist insgesamt eine komplexe Signalstruktur auf. Das Co 2p_{3/2}-Signal bei 780.5 eV und das Co 2p_{1/2}-Signal bei 796.1 eV sind jeweils sehr breit und lassen auf eine ausgeprägte Satellitenstruktur schließen. Das Spektrum entspricht der typischen Signalform von Cobalt(II)-Porphyrinkomplexen.^[209,312,313] Die beobachtete Satellitenstruktur und die relativ große Spin-Bahn-Aufspaltung von 15.6 eV sind charakteristische Merkmale von paramagnetischen Cobalt(II)-Verbindungen^[318,319], welche sich auf die Kopplung des Co 2p- mit einfach besetzten Co 3d-Valenzorbitalen zurückführen lässt.^[320–322] Damit ist das Spektrum der Co(OEP)-Multilage in Einklang mit der Beschreibung des Zentralatoms als Cobalt(II) in der d⁷-Elektronenkonfiguration.

Das entsprechende Co 2p-Spektrum von Co(HEDMC) in der Multilage (Abb. 4.03, *b*) weist eine hohe Ähnlichkeit zum Spektrum von Co(OEP) auf. Aufgrund der niedrigen Intensität können mögliche Unterschiede in der Co 2p-Satellitenstruktur beider Komplexe nicht ausgeschlossen werden, auch wenn die Bindungsenergien von Co(HEDMC) des Co 2p_{3/2}-Signals bei 780.3 eV und des Co 2p_{1/2}-Signals bei 796.1 eV nur eine geringe Abweichung zu den Signalen von Co(OEP) (Tabelle 4.01) zeigen. Damit unterscheidet sich das Signal von Co(HEDMC) deutlich von der typischen Signalform eines diamagnetischen Cobalt(III)-Ions in der *low spin* d⁶-Elektronenkonfiguration, welche keine ausgeprägte Satellitenstruktur und eine kleinere Spin-Bahn-Aufspaltung aufweist.^[318,320,322] Die Signalbreite, die mögliche Satellitenstruktur sowie die ausgeprägte Spin-Bahn-Aufspaltung können durch eine Kopplung der Co 2p-Rumpfelektronen mit einfach besetzten Co 3d-Valenzorbitalen erklärt werden.^[320–322] Dieses Verhalten belegt, dass Co(HEDMC) kein diamagnetischen Singulett-Spinzustand besitzt, sondern spricht für einen paramagnetischen Spinzustand mit ungepaarten Elektronen in Co 3d-Valenzzuständen.

Diese Interpretation ist in Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen zu Cobalt-Corrolkomplexen aus der Literatur, die auf einen Triplett-Grundzustand hindeuten.^[299,300]

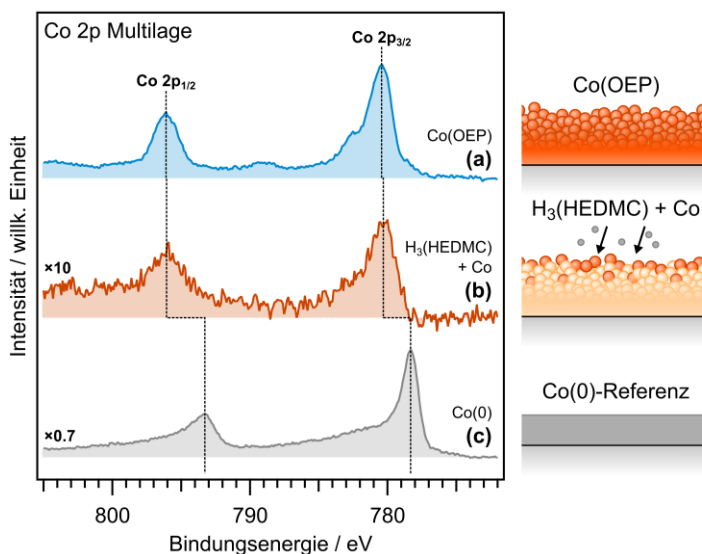


Abb. 4.03: Co 2p-Spektren einer Co(OEP)-Multilage (a) und einer partiell mit Cobalt metallierten H₃(HEDMC)-Multilage (b). Der Metallierungsgrad der partiell metallierten H₃(HEDMC)-Multilage liegt bei etwa 3%. Das Co(0)-Referenzspektrum (c) wurde nach Aufdampfen von Cobalt auf die unbedeckte Ag(111)-Oberfläche erhalten. Die gestrichelten Linien markieren die jeweiligen Maxima der Signale.

Zur näheren Beschreibung des elektronischen Zustands von Co(HEDMC) werden quantenchemische Rechnungen in der Gasphase hinzugezogen. Dabei wird der unsubstituierte Corrolkomplex Co(C) verwendet, da die Alkylsubstituenten keinen signifikanten Einfluss auf die elektronische Struktur des Makrozyklus ausüben (vgl. Kapitel 2.4, S. 62). In Übereinstimmung mit der Literatur^[299,300] wurde ein Triplett-Grundzustand und mehrere angeregte Zustände erhalten, die energetisch eng beieinander liegen (Abb. 4.04, a). Der Grundzustand enthält formal ein Cobalt(III)-Zentralatom mit zwei ungepaarten Elektronen. Zwei Triplett-Zustände, die energetisch um +27 kJ/mol und +44 kJ/mol höher liegen, weisen formal ein Cobalt(II)-Zentralatom auf. Aufgrund dessen kann ein Redox-Gleichgewicht zwischen Zentralatom und Liganden formuliert werden. Die Anregung aus dem Grundzustand in einen dieser Zustände entspricht einem Elektronenübertrag von Ligand auf das Zentralatom, wodurch der Ligand formal oxidiert wird. Folglich liegt der Ligand im angeregten Zustand formal als dianionisches π -Radikal vor. Das dabei formulierte Redox-Gleichgewicht ist auf den sogenannten nicht unschuldigen Charakter des Corrols zurückzuführen.^[150,153,298,323]

Die berechnete Spindichte (Abb. 4.04, b) der unterschiedlichen Zustände zeigt, dass sich diese jeweils über den gesamten Komplex erstreckt. Auch im Falle des Grundzustands, bei dem die ungepaarten Elektronen formal in Co 3d-Orbitalen lokalisiert sind, erstreckt sich ein wesentlicher Teil der Spindichte über das Ligandengerüst. Dies deutet auf einen Bindungscharakter mit hohem kovalenten Anteil und den Orbital-Wechselwirkungen der Co 3d-Zustände mit dem π -Elektronensystem des Liganden hin.

Im Falle des Grundzustands kann dieser Effekt auch mit einem Ladungstransfer vom π -Elektronensystem des Liganden auf das Zentralatom beschrieben werden, wodurch die Spindichte am Liganden

hervorgerufen wird. Folglich zeigen die berechneten Zustände von Co(C) eine gewisse Ähnlichkeit hinsichtlich der effektiven Ladung des Zentralatoms. Damit einher geht der geringe Unterschied der Werte für die Cobalt-Partiellladung des Porphinkomplexes Co(P) mit +1.06 e und des Co(C) mit +1.11 e nach der AIM-Methode von Bader.

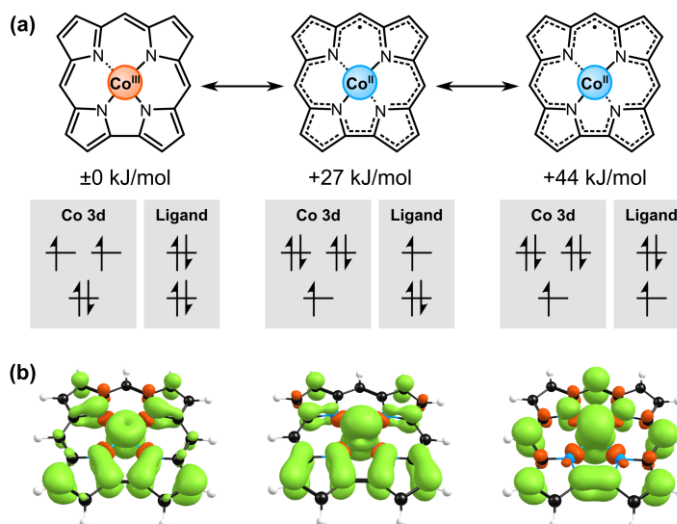


Abb. 4.04: Vergleich unterschiedlicher berechneter Tripletzustände von Co(C) unter Angabe des Besetzungsschemas und der Energiedifferenz zum Grundzustand (a). Zudem ist die entsprechende Spindichte (Isowert = 0.0015) abgebildet (b). Die Spindichte ist in allen Zuständen über das gesamte Molekül lokalisiert, was auf den kovalenten Cobalt–Ligand-Bindungsanteil zurückzuführen ist. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Insgesamt weisen die experimentellen Co 2p-Spektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) eine hohe Ähnlichkeit auf und deuten auf ungepaarte Elektronen in den Co 3d-Zuständen hin. Diese Interpretation wird durch die DFT-Rechnungen gestützt, die einen Triplet-Grundzustand für Co(C) ergeben. Darüber hinaus ähneln sich beide Komplexe in der berechneten Partiellladung und im Falle des Corrolls kommt es effektiv zu einem Ladungstransfer vom π -Elektronensystem des Liganden auf das Zentralatom.

Tabelle 4.01: Bindungsenergien (E_B) der Co 2p-Signale von Co(OEP), Co(HEDMC) und der jeweiligen Co(0)-Referenz. Alle Werte sind in eV angegeben.

		$E_B(\text{Co } 2p_{3/2})$	$E_B(\text{Co } 2p_{1/2})$	ΔE_B
Multilage	Co(OEP)	780.5	796.1	15.6
	Co(HEDMC)	780.3	796.1	15.8
Monolage	Co(OEP)	778.4	793.3	14.9
	Co(HEDMC)	778.3	793.4	15.1
Referenz	Co(0)	778.3	793.3	15.0

Monolagen auf der Ag(111)-Oberfläche

Das Co 2p-Signal (Abb. 4.05, *a*) einer Co(OEP)-Monolage^{a)} auf der Ag(111)-Oberfläche weist eine deutliche Veränderung zu dem eines Multilagenspektrums auf. Die Form des Co 2p_{3/2}-Signals bei 778.4 eV und des Co 2p_{1/2}-Signals bei 793.3 eV ist signifikant schmaler, enthält jedoch eine Satellitenstruktur bei 780.3 eV bzw. 796.5 eV. Die Signale sind relativ zur Multilage zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben, während eine deutlich kleinere Spin-Bahn-Aufspaltung von 14.9 eV im Bereich der Aufspaltung der Co(0)-Referenz vorliegt (Abb. 4.05, *c*). Dieses literaturbekannte Verhalten^[209,312] lässt sich durch eine starke Kopplung des Zentralatoms von Co(OEP) mit dem Ag(111)-Substrat erklären. Im Zuge dieser Wechselwirkung kommt es zu einem Ladungsübertrag ausgehend von dem Metallsubstrat in 3d-Zustände des Zentralatoms.^[209,312]

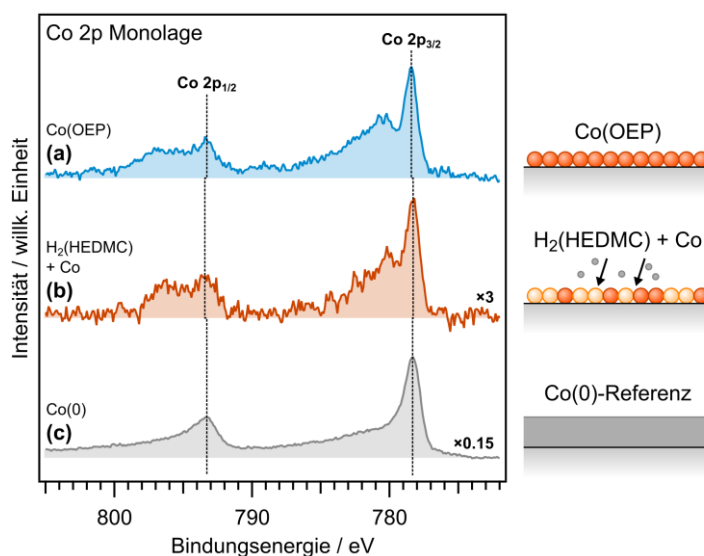


Abb. 4.05: Co 2p-Spektren einer Co(OEP) Monolage (*a*) und einer partiell mit Cobalt metallierten H₂(HEDMC) Monolage (*b*). Der Metallierungsgrad der partiell metallierten Monolage liegt bei etwa 34%. Das Co(0)-Referenzspektrum (*c*) wurde nach Aufdampfen von Cobalt auf die unbedeckte Ag(111)-Oberfläche erhalten. Die gestrichelten Linien markieren die Maxima der jeweiligen Signale.

Im Allgemeinen weist die Co 2p-Region von Co(HEDMC) in der Monolage^{b)} eine hohe Ähnlichkeit zu der des Spektrums von Co(OEP) auf (Abb. 4.06, *d*). Aus dem Co 2p_{2/3}- (778.3 eV) und dem Co 2p_{1/2}-Signal (793.4 eV) ergibt sich eine Spin-Bahn-Aufspaltung von 15.1 eV. Diese hohe Übereinstimmung von Co(HEDMC) und Co(OEP) weist darauf hin, dass beide Komplexe stark mit dem Substrat koppeln und eine analoge elektronische Struktur hinsichtlich des Zentralatoms aufweisen.

Nachfolgend werden die N 1s- und die C 1s-Signale der Komplexe in der Monolage auf Ag(111) mit den Spektren der entsprechenden freien Basen H₂(OEP) und H₂(HEDMC) verglichen (Abb. 4.06). Die Wechselwirkungen der freien Basen mit der Ag(111)-Oberfläche sowie der entsprechenden

^{a)} Die Co(OEP) Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche wurde durch Desorption einer Multilage erhalten.

^{b)} Co(HEDMC) wurde ausgehend von einer Monolage der freien Base H₃(HEDMC) erhalten. H₃(HEDMC) unterliegt auf Ag(111) zunächst einer Oberflächenreaktion unter Abspaltung eines inneren NH-Protons unter Bildung von H₂(HEDMC). Anschließend erfolgte eine partielle Metallierung durch Aufdampfen von Cobalt. Der Metallierungsgrad lag dem N 1s-Signal zufolge bei 34%.

Adsorbatstrukturen erfolgte bereits in Kapitel 2, S. 51. Die Spektren werden daher als Referenz hinzugezogen. Im Allgemeinen finden sich in der N 1s-Region der freien Base zwei Signale, welche die pyrrolischen ($-NH-$) und iminischen ($-N=$) Stickstofffunktionen in dem Molekül repräsentieren. Die Komplexe weisen hingegen in der N 1s-Region lediglich ein Signal ($-N-Co$) ohne weitere Aufspaltung auf, was darauf schließen lässt, dass alle Stickstoffatome chemisch äquivalent vorliegen.

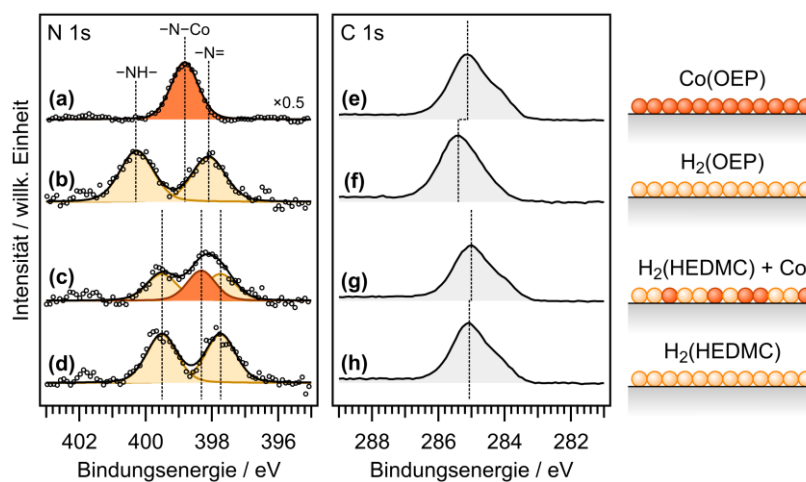


Abb. 4.06: N 1s- und C 1s-Monolagenspektren von Co(OEP) (a, e) und H₂(OEP) (b, f) sowie von Co(HEDMC) (c, g) und H₂(HEDMC) (d, h) auf der Ag(111)-Oberfläche. Im Falle von Co(HEDMC) handelt es sich um eine partiell metallierte Monolage mit einem Metallierungsgrad von 34%. Die gestrichelten Linien markieren die Maxima der jeweiligen Signale.

Aus den vorangegangenen Arbeiten^[163,324,325] geht hervor, dass H₂(OEP) nur schwach mit der Ag(111)-Substrat wechselwirkt und physisorbiert vorliegt. Das C 1s-Signal von Co(OEP) liegt mit 285.1 eV relativ zum Signal der freien Base mit 285.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung der Bindungsenergie kann zum einen auf eine höhere Ladungsdichte im Zuge eines Ladungstransfers von der Ag(111)-Oberfläche auf Co(OEP) zurückgeführt werden. Zum anderen führt eine geringere Adsorptionshöhe zu einer effektiveren Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs im Endzustand. Beide Effekte führen zu der beobachteten Abnahme der Bindungsenergie von H₂(OEP) zu Co(OEP). Dieses Verhalten korreliert mit dem Ladungsübertrag von der Oberfläche, welcher in der Literatur für Co(OEP) beschrieben wurde.^[209,312]

Im Vergleich zu der freien Porphyrinbase H₂(OEP) unterliegt H₂(HEDMC) einer starken Chemisorption. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt werden konnte, kommt es zu einem Ladungstransfer von der Ag(111)-Oberfläche, wodurch H₂(HEDMC) formal als Anion beschrieben werden kann (Kapitel 2.5, S. 65). Aus dem Signalflächen-Verhältnis der N 1s-Signale von H₂(HEDMC) und Co(HEDMC) wird ein Metallierungsgrad nach der Cobalt-Deposition von 34% erhalten. Das C 1s-Signal von Co(HEDMC) liegt in etwa bei der Bindungsenergie des Signals von H₂(HEDMC) und deutet auf eine starke Wechselwirkung von Co(HEDMC) mit der Ag(111)-Oberfläche unterliegt.

Im Vergleich zu Co(OEP) ist insbesondere das N 1s-Signal von Co(HEDMC) in der Monolage deutlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dies lässt sich mit einer wiederum stärkeren

Wechselwirkung von Co(HEDMC) erklären, obwohl bereits für Co(OEP) ein signifikanter Ladungsübertrag und eine starke Kopplung festgestellt wurde.

4.3 Valenzspektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche

Zur Interpretation der Valenzspektren von Co(OEP) und Co(HEDMC) in der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche wird ein Vergleich mit den Spektren der jeweiligen freien Liganden $H_2(OEP)$ und $H_2(HEDMC)$ hinzugezogen (Abb. 4.07). Auf diese Weise ist es möglich, die Signale den Zuständen des zentralen Cobaltatoms zuzuordnen. Ein Spektrum der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche und einer Co(0)-Referenz befinden sich im Anhang (A-4.03, S. 310). Die Interpretation der Valenzspektren erfolgt mithilfe der berechneten Zustandsdichten, welche aus periodischen DFT-Rechnungen der Adsorbatstrukturen erhalten werden. Dazu werden die Verbindungen Co(P), $H_2(P)$, Co(C) und $H_3(C)$ jeweils ohne Alkylsubstituenten betrachtet. Der Einfluss der Alkylsubstituenten auf die elektronische Struktur der Verbindungen ist gering. Zudem konnten die Valenzspektren von $H_2(OEP)$ sowie von $H_3(HEDMC)$ und $H_2(HEDMC)$ bereits mit den verwendeten Modellsystemen $H_2(P)$ sowie $H_3(C)$ und $H_2(C)$ durch berechnete Zustandsdichten reproduziert werden (siehe Kapitel 2.3, S. 59).

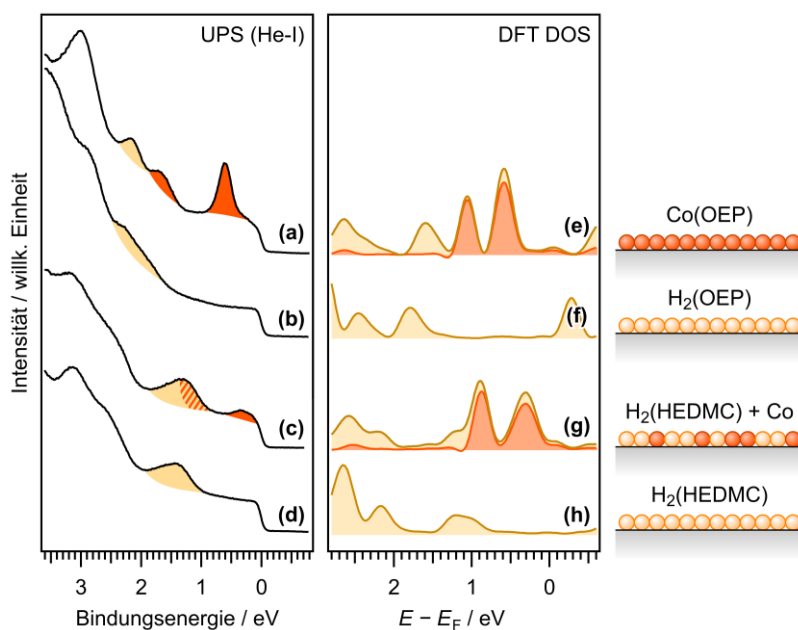


Abb. 4.07: Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) von einer Co(OEP)- (a) und $H_2(OEP)$ -Monolage (b) sowie von einer partiell mit Cobalt metallierten (c) und einer intakten $H_2(HEDMC)$ -Monolage (d) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Lage der beiden höchsten besetzten Ligandenorbitale sind beige und die Lage der Cobalt-Metallzustände sind orangefarben hervorgehoben. Berechnete partielle Zustandsdichten von Co(P) (e), $H_2(P)$ (f), Co(C) (g) und $H_2(C)$ (h) als Adsorbat sind auf der Ag(111)-Oberfläche gegenübergestellt. Die partielle Zustandsdichte des Zentralatoms ist in orangefarben hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, $encut = 400$ eV.

Der Vergleich der Spektren der freien Base $H_2(OEP)$ (Abb. 4.07, b) mit dem Komplex Co(OEP) (Abb. 4.07, a) zeigt, dass im Zuge einer Metallierung zusätzliche Signale im Bereich zwischen den höchsten besetzten Ligandenorbitalen (1.7 eV bis 2.5 eV) und der Fermi-Kante beobachtet werden.

Diese Signale können den Co 3d-Zuständen zugeordnet werden, was mithilfe der berechneten Zustandsdichte bestätigt wird (Abb. 4.07, e). Zudem wurden in der Literatur die aus dem Ladungstransfer resultierenden Signale diskutiert.^[209,312] Dies ist in Einklang mit den entsprechenden XP-Spektren, anhand denen eine Reduktion des zentralen Cobaltatoms in der Monolage festgestellt wurde.

Im Falle des Corrolkomplexes Co(HEDMC) (Abb. 4.07, c) lassen sich durch den Vergleich mit der nicht metallierten H₂(HEDMC)-Monolage (Abb. 4.07, d) in analoger Weise Zustände nahe der Fermi-Kante identifizieren, die den Co 3d-Zuständen zugeordnet werden können. Zudem ist das Signal zwischen 1.0 eV und 2.0 eV im Komplex stärker, weswegen eine Beteiligung der Co 3d-Zustände angenommen werden kann. Diese Struktur findet sich ebenfalls in der berechneten Zustandsdichten wieder (Abb. 4.07, g).

Das Experiment in Kombination mit der berechneten Zustandsdichte zeigt, dass die elektronische Struktur der Komplexe in der Monolage eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen. Anhand der Valenzspektren konnte in beiden Fällen ein Ladungstransfer vom Substrat auf das Zentralatom belegt werden. Die Co 3d-Zustände, welche Elektronendichte durch die Oberflächenwechselwirkungen aufnehmen, werden als Signale nahe der Fermi-Kante beobachtet.

Die Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ kann aus den UP-Spektren erhalten werden und erlaubt Rückschlüsse auf die Stärke des Ladungstrfers vom Substrat auf den Komplex (Tabelle 4.02). Weitere Details zur Bestimmung der Austrittsarbeit befinden sich im Anhang (A-2.06, S. 294 und A-4.04, S. 311). Für H₂(OEP) wurde eine Abnahme der Austrittsarbeit von $\Delta\phi = -0.99$ eV relativ zur Austrittsarbeit des unbedeckten Ag(111)-Substrats erhalten. Die freie Porphyrinbase steht somit lediglich in schwacher Wechselwirkung mit der Oberfläche, wobei die Änderung der Austrittsarbeit von dem sogenannten Rückschiebe-Effekt bestimmt wird (siehe Kapitel 2.3, S. 59). Im Zuge der Metallierung zum Co(OEP) nimmt die Änderung der Austrittsarbeit ab und beträgt -0.90 eV, was auf eine Erhöhung des Oberflächendipols hinweist und dem Ladungstransfer zugeordnet werden kann.

Tabelle 4.02: Austrittsarbeit ϕ und Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ relativ zur unbedeckten Ag(111)-Oberfläche für H₂(OEP), Co(OEP), H₂(HEDMC) und Co(HEDMC) jeweils als Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	ϕ	$\Delta\phi$
Ag(111)	4.61	± 0.00
H ₂ (OEP)	3.62	-0.99
Co(OEP)	3.71	-0.90
H ₂ (HEDMC)	3.75	-0.86
Co(HEDMC)	3.82	-0.79

Die H₂(HEDMC)-Monolage unterliegt auf der Ag(111)-Oberfläche bereits einem Ladungstransfer^[223], weswegen mit -0.86 eV eine deutlich geringere Änderung der Austrittsarbeit erhalten wird als bei der Porphyrinbase (siehe Kapitel 2.3, S. 59). Nach Metallierung zum Co(HEDMC) durch Aufdampfen von Cobalt wird eine Abnahme der Änderung der Austrittsarbeit mit $\Delta\phi = -0.79$ eV erhalten. Dies

deutet auf eine starke Wechselwirkung und einen hohen Ladungstransfer hin, der hinsichtlich des Komplexes sogar noch ausgeprägter ist als bei $H_2(HEDMC)$.

UP-Spektren bilden die besetzte Zustandsdichte im Valenzbereich ohne Ortsauflösung ab. Durch den Vergleich mit STM-Aufnahmen können jedoch Rückschlüsse auf die lokale Zustandsdichte gezogen werden (Abb. 4.08). In einem Experiment von M. Zugermeier wurden die beiden Komplexe Co(OEP) und Co(HEDMC) nebeneinander auf der Ag(111)-Oberfläche präpariert.^[222] Unter den gewählten Tunnelparametern ($U = -0.86$ V, $I = -0.6$ nA) ist ein helles Zentrum im Innern der Moleküle sichtbar (Abb. 4.08, c). Das Zentrum der Porphyrinkomplexe erscheint im Vergleich etwas heller als das Zentrum der Corrolkomplexe. Die beobachteten Zustände im UP-Spektrum zwischen -0.86 V und der Fermi-Kante lassen sich mithilfe der STM-Aufnahmen den Zuständen zuordnen, welche am Zentralatom lokalisiert sind. Dies ist in Übereinstimmung mit der bisherigen Interpretation. Der ausgeprägte Kontrast im STM lässt zudem darauf schließen, dass es sich um Co 3d-Zustände mit z-Komponente handelt – den Co 3d_{xz}, 3d_{yz} und 3d_{z²}-Zuständen.

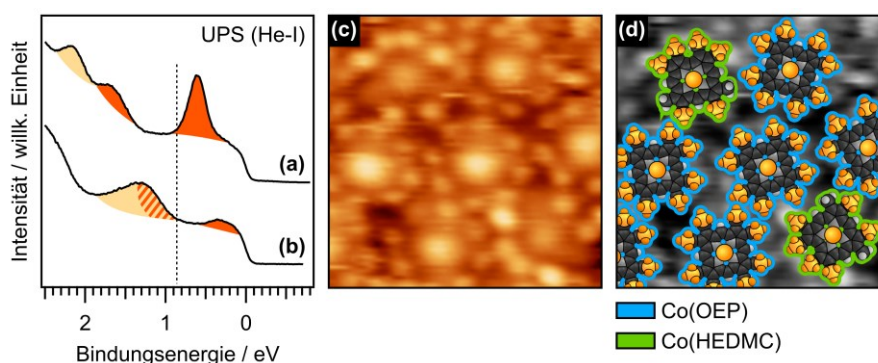


Abb. 4.08: Vergleich der Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) der Monolagen Co(OEP) (a) und Co(HEDMC) (b) auf Ag(111) mit der STM-Aufnahme (c) einer Probe, bei der beide Komplexe nebeneinander vorliegen. Das STM-Experiment wurde von M. Zugermeier durchgeführt und beschrieben.^[222] Es wird ein Vorschlag der abgebildeten Molekülstrukturen vorgenommen (d). Die gestrichelte Linie im UP-Spektrum markiert die Tunnelspannung der STM-Aufnahme. Verwendete Tunnelparameter und Bildausschnitt: $U = -0.86$ V, $I = -0.6$ nA, 4×4 nm².

4.4 Adsorbatstrukturen von Co(P) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche

Vergleich von Adsorptionsenergie und Adsorbatstruktur

Die berechneten Adsorbatstrukturen der unsubstituierten Komplexe Co(P) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche können anhand periodischer DFT-Rechnungen beschrieben werden. Einzelheiten zur Strukturoptimierung befinden sich im Anhang (A-4.05, S. 312). Als Vergleich werden die berechneten Adsorbatstrukturen der freien Porphinbase $H_2(P)$ sowie des Corrols $H_2(C)$ hinzugezogen, welche in Kapitel 2.6 (S. 67) diskutiert wurden.

Nach der Metallierung der adsorbierten Porphinbase $H_2(P)$ mit Cobalt nimmt die Adsorptionsenergie ΔE_{ads} für Co(P) von -261 kJ/mol auf -330 kJ/mol deutlich zu (Tabelle 4.03). Diese Veränderung lässt sich vorwiegend auf den höheren elektronischen Beitrag ΔE_{elektr} von -15 kJ/mol zurückführen. Auch

die mittlere Adsorptionshöhe des C/N-Ligandengerüsts nimmt von 3.01 Å auf 2.94 Å ab, wobei das Zentralatom eine vergleichsweise geringe Adsorptionshöhe von 2.74 Å aufweist. Die Ergebnisse korrelieren mit dem experimentellen Befund aus den N 1s- und C 1s-Spektren, die auf eine stärkere Wechselwirkung von Co(OEP) zum Substrat im Vergleich zu H₂(OEP) deuten (vgl. S. 91).

Tabelle 4.03: Vergleich der berechneten Adsorptionsenergie ΔE_{ads} sowie dem elektronischen ΔE_{elektr} und dispersiven Anteil ΔE_{disp} von H₂(P), Co(P), H₂(C) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Adsorptionshöhe des C/N-Molekülgerüsts $d_{\text{ads}}(\text{C/N})$ und des zentralen Cobaltatoms $d_{\text{ads}}(\text{Co})$ beschreiben den mittleren Abstand zur ersten Lage des Metallsubstrats. Die Energien sind in kJ/mol und die Adsorptionshöhe ist in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	ΔE_{ads}	ΔE_{elektr}	ΔE_{disp}	$d_{\text{ads}}(\text{C/N})$	$d_{\text{ads}}(\text{Co})$
H ₂ (P)	-261	+36	-297	3.01	-
Co(P)	-330	-15	-315	2.94	2.74
H ₂ (C)	-337	-38	-299	2.88	-
Co(C)	-362	-32	-330	2.75	2.48

H₂(C) unterliegt bereits einer starken Wechselwirkung mit der Ag(111)-Oberfläche, was mit einem Ladungstransfer von der Oberfläche einhergeht (Kapitel 2, S. 51). Nach der Metallierung mit Cobalt unter Ausbildung der Adsorbatstruktur von Co(C) nimmt die Adsorptionsenergie ΔE_{ads} von -337 kJ/mol auf -362 kJ/mol sogar deutlich zu. Die Adsorptionshöhe des C/N-Molekülgerüsts verringert sich dabei signifikant auf 2.75 Å und das zentrale Cobaltatom weist einen Abstand von lediglich 2.48 Å zur mittleren Höhe der ersten Atomlage des Metallsubstrats auf (Abb. 4.09). Das Zentralatom von Co(C) befindet sich wesentlich näher an der Oberfläche als das des Co(P). Damit bestätigen diese periodischen DFT-Rechnungen die experimentellen Ergebnisse der N 1s- und C 1s-Spektren und eine stärkere Wechselwirkung von Co(HEDMC) mit dem Substrat im Vergleich zu Co(OEP) (vgl. S. 91).

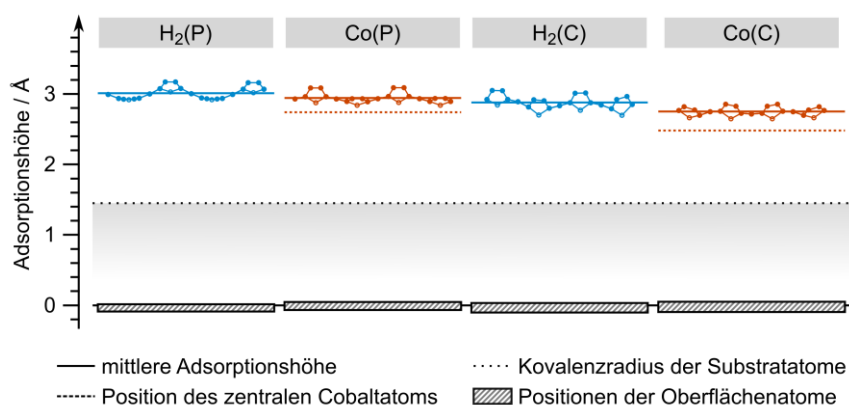


Abb. 4.09: Adsorptionshöhen der Atome der berechneten Adsorbatstrukturen von H₂(P), Co(P), H₂(C) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die z-Positionen der Atome sind relativ zum Mittelwert der Substratome der ersten Lage angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Vergleich der Ladungsdichtedifferenz

Mithilfe einer graphischen Auftragung der Ladungsdichtedifferenz können lokale Änderungen der Elektronendichte im Zuge der Adsorbatwechselwirkungen von Co(P) und Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche visualisiert werden (Abb. 4.10). Die Ladungsdichtedifferenz wurde in Zusammenarbeit mit J.-N. Luy aus der Arbeitsgruppe R. Tonner-Zech an der Universität Leipzig berechnet.

Im Falle der Adsorbatstruktur von Co(P) kommt es zu einer Anreicherung der Elektronendichte am Zentralatom in Form des Co $3d_{z^2}$ -Orbitals (Abb. 4.10, a). Eine solche Wechselwirkung kann durch einen Elektronentransfer von der Metalloberfläche in das vormals einfach besetzte $3d_{z^2}$ -Orbital beschrieben werden und wurde in der Literatur bereits diskutiert.^[210] Die Ladungsdichtedifferenz korreliert mit den Ergebnissen der UP-Spektren von Co(OEP) sowie der Änderung der Austrittsarbeit, die auf einen Elektronentransfer hindeutet (vgl. S. 96). Zudem sind Bereiche im π -Elektronensystem des Liganden erkennbar, in denen es zu einer Abnahme der Elektronendichte kommt, was als Hinweise auf eine mögliche π -Rückbindung (Ligand \rightarrow Ag) gedeutet werden könnte.

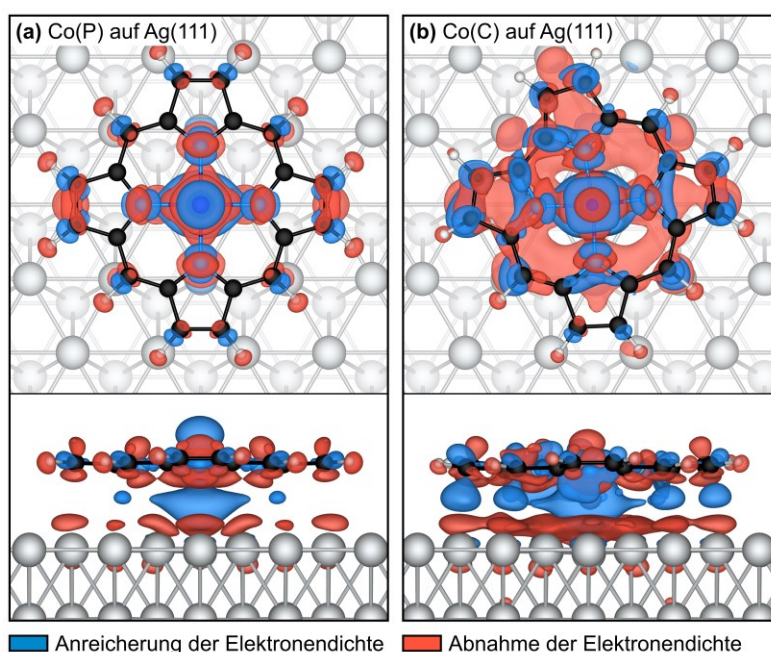


Abb. 4.10: Wechselwirkung von Co(P) (a) und Co(C) (b) mit der Ag(111)-Oberfläche in Form der Ladungsdichtedifferenz (Isowert = $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$). Positive Werte (*blau*) weisen auf eine Anreicherung und negative Werte (*rot*) auf eine Abnahme der Elektronendichte im Zuge der Adsorption hin. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, $encut = 400 \text{ eV}$.

Die Adsorbatstruktur von Co(C) zeigt im Vergleich zu Co(P) eine umfangreichere Ladungsumverteilung im Zuge der Adsorbatwechselwirkungen (Abb. 4.10, b). Dieses Verhalten ist in Einklang mit den experimentellen Werten zur Änderung der Austrittsarbeit von Co(HEDMC) in der Monolage (vgl. S. 96). Ein signifikanter Anteil der Ladungsdichtedifferenz ist über den gesamten Corrolkomplex verteilt und es kommt zu einer Anreicherung der Elektronendichte im π -Elektronensystem des Liganden. Zudem ist eine Verminderung der Elektronendichte mit der Form des Co $3d_{z^2}$ -Orbitals zu beobachten. Dieses Orbital ist im Grundzustand in der Gasphase vollständig besetzt.

Damit zeigen beide Komplexe einen unterschiedlichen Bindungsmechanismus zu Ag(111)-Oberfläche. Während das zuvor einfach besetzte Co $3d_{z^2}$ -Orbital von Co(P) Elektronendichte von der Oberfläche aufnimmt (Ag \rightarrow Co σ -Hinbindung) deutet die Ladungsdichtedifferenz im Falle des Co(C) eher auf eine ungewöhnliche Rückbindung hin (Co \rightarrow Ag). Eine nähere Betrachtung dieser Wechselwirkung ist eine interessante Fragestellung zukünftiger Untersuchungen.

Kapitel 5

Der Einfluss der Ringkontraktion auf die elektronische Struktur von Nickel-Tetrapyrrolkomplexen

Der Einfluss der Ringkontraktion auf die elektronische Struktur von Nickel(II)-Tetrapyrrolkomplexen wird anhand des Vergleichs eines Nickel(II)-Porphyrins und eines Nickel(II)-Corrols herausgestellt. Die Komplexe wurden durch Direktmetallierung der freien Porphyrinbase $H_2(OEP)$ bzw. der freien Corrolbase $H_3(HEDMC)$ durch Aufdampfen von Nickel erhalten. Sowohl für $Ni(OEP)$ als auch für $Ni(HEDMC)$ wurde die *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration des Zentralatoms anhand von XP-, UP- und NEXAFS-Spektren bestätigt. Neben den experimentellen Befunde deuten zudem DFT-Rechnungen der Moleküle in der Gasphase auf einen π -Radikal-Charakter des Corrolliganden im $Ni(HEDMC)$ hin.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits teilweise in einer Fachzeitschrift veröffentlicht:

Influence of Ring Contraction on the Electronic Structure of Nickel Tetrapyrrole Complexes: Corrole vs Porphyrin

J. Herritsch, J.-N. Luy, S. Rohlf, M. Gruber, B. P. Klein, M. Kalläne, P. Schweyen, M. Bröring, K. Rosnagel, R. Tonner, J. M. Gottfried, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, 9, 061005.

5.1 Einführung

Nickel-Tetrapyrrolkomplexe sind im Allgemeinen bekannt als biologisch relevante Verbindungen, beispielsweise dem Cofaktor F430^[30,326] oder dem Tunichlorin^[31,327,328] sowie den Nibalaminen^[329,330] als synthetischen Cobalaminen. Insbesondere Nickel(II)-Porphyrine stehen aufgrund ihrer vielseitigen Koordinationschemie^[331–334] im Fokus der Forschung, beispielsweise bei der Entwicklung von Molekülsensoren oder -schaltern in der Molekülelektronik.^[251,253,335–341] Für gewöhnlich liegt das Zentralatom bei Nickel(II)-Porphyrinen in einer quadratisch planaren Koordinationsumgebung vor und besitzt einen *low spin* d^8 -Grundzustand. Ein charakteristisches Merkmal dieser Komplexe ist die Ausbildung einer gerafften Deformation des Ligandengerüsts, die für Komplexe verschiedener Porphyrinliganden im Festkörper und in Lösung beobachtet wurde.^[342–349] Dieses Verhalten wird mit dem relativ kleinen Ionenradius des Nickel(II)-Zentralatoms erklärt, der zu klein für die N_4 -Kavität eines Porphyrinliganden ist. Folglich muss der Ligand eine deformierte Struktur einnehmen, wodurch es zu einer Kontraktion des Makrozyklus und einer Abnahme der Ni–N-Bindungslänge kommt.^[345,350]

Neben der Ausbildung einer solchen gerafften Struktur stellt eine Modifikation des Ligandengerüsts eine weitere Möglichkeit dar, eine kontrahierte Struktur zu erhalten (Abb. 5.01). Corrole besitzen eine direkte Verknüpfung zweier Pyrroleinheiten und können daher als kontrahierte Porphyrine beschrieben werden.^[150,152,298,351] Eine derartige Kontraktion hat Auswirkungen auf die elektronische Struktur, wobei Corrole formal trianionische Liganden sind, im Gegensatz zu den dianionischen Porphyrinen. Darüber hinaus gilt die kompaktere Struktur der Corrole als aussichtsreich zur Stabilisierung kleinerer Metallionen in hohen Oxidationsstufen.^[147] Norcorrole können als nächste Stufe einer weiteren Ringkontraktion beschrieben werden. Diese enthalten zwei direkte Verknüpfungen zwischen den Pyrroleinheiten und bieten damit eine noch straffere Koordinationsumgebung für das Zentralatom.^[352]

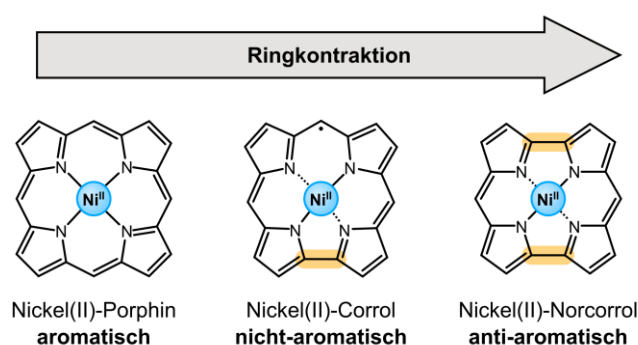


Abb. 5.01: Vergleich der Molekülstrukturen von Nickel(II)-Porphin, Nickel(II)-Corrol und Nickel(II)-Norcorrol. Letztere können als kontrahierte Porphyrine beschrieben werden. Alle gezeigten Verbindungen enthalten formal ein Nickel(II)-Zentralatom und unterscheiden sich in der elektronischen Struktur des Liganden. Direkte Verknüpfungen zweier Pyrrolringe sind orangefarben hervorgehoben.

Im Gegensatz zu den häufig verwendeten Nickel(II)-Porphyrinen, erhielten die entsprechenden Corrolkomplexe trotz ihrer interessanten elektronischen Struktur ungleich weniger Aufmerksamkeit.^[298] Dabei erfolgte die Synthese und erste Beschreibung dieser Verbindungen bereits im Jahre 1965^[133] und Nickelcorrolkomplexe wurden als nicht-aromatische, paramagnetische Verbindungen

charakterisiert.^[133,353–355] Dieses Verhalten wurde zunächst irrtümlicherweise mit einem zusätzlichem Wasserstoffatom an einem der *meso*-Kohlenstoffatome erklärt, wodurch der Konjugationspfad unterbrochen und die Aromatizität des Liganden aufgehoben wäre.^[133,353] Erst im Jahre 1997 wurde ein Nickel(II)-Corrol als Kombination eines Nickel(II)-Zentralatoms mit einem dianionischen Corrolliganden beschrieben, welcher ein π -Radikal-Charakter aufweist.^[154] Spätere theoretische Betrachtungen bestätigten diese Interpretation.^[159,298,356]

Die Struktur der verwandten Norcorrolen wurde zunächst mithilfe von quantenchemischen Rechnungen vorhergesagt^[357], bevor im Jahre 2008 der erste Norcorrolkomplex beobachtet wurde.^[358] Es folgte die Beschreibung der Synthese eines Nickel(II)-Norcorrolkomplexes, bei dem der Ligand ein antiaromatisches 16 π -Elektronensystem aufweist.^[352] Die Informationen zu dieser Stoffklasse mit der kleinsten möglichen Ringgröße eines Porphyrinoids mit N_4 -Kavität beschränken sich bisher auf wenige Veröffentlichungen.^[359,360] Aufgrund der außergewöhnlichen Struktur besitzen Norcorrole ein großes Potential als Modellsystem zukünftiger Forschungsprojekte.

In dem nachfolgendem Kapitel wird ein systematischer Vergleich der elektronischen Struktur eines Nickel(II)-Porphyrins mit einem Nickel(II)-Corrolkomplex anhand von XP-, UP- und NEXAFS-Spektroskopie vorgenommen. Die untersuchten Komplexe werden nach Vorbild etablierter Methoden^[169,170,190,273] in einer Direktmetallierung durch Aufdampfen von Nickel auf eine Multilage der freien Porphyrinbase $H_2(OEP)$ bzw. der Corrolbase $H_3(HEDMC)$ auf der Ag(111)-Oberfläche erhalten. Diese *in situ* Metallierung mit Nickel wurde bereits für verschiedene Tetrapyrrole beschrieben.^[182,183,361,362] Die eingesetzte Syntheseroute führt lediglich zur Metallierung der obersten Molekülschichten der Multilage.^[363] Aus diesem Grund sind die erhaltenen Komplexe durch die darunterliegenden Schichten der freien Base von dem Metallsubstrat entkoppelt.^[316]

5.2 Diskussion der Ergebnisse

XPS: Oxidationszustand des Zentralatoms

Der Oxidationszustand des zentralen Nickelatoms von $Ni(OEP)$ und $Ni(HEDMC)$ wird mithilfe der Ni 2p XP-Spektren untersucht (Abb. 5.02). Um die erfolgreiche Präparation der Komplexe mittels Direktmetallierung dünner Schichten der freien Basen nach Aufdampfen von Nickel nachzuvollziehen, wird als Vergleich das Spektrum einer $Ni(OEP)$ -Multilage hinzugezogen (Abb. 5.02, *a*). Die $Ni(OEP)$ -Multilage wurde durch Molekularstrahlepitaxie aus der Gasphase auf der Oberfläche abgeschieden.

Bei den Direktmetallierungen wurde durch das nachträgliche Aufdampfen von Nickel auf die dünnen Schichten der freien Basen $H_2(OEP)$ (Abb. 5.02, *b*) und $H_3(HEDMC)$ (Abb. 5.02, *c*) ein Metallierungsgrad von etwa 10% erreicht, wie aus den N 1s-Spektren hervorgeht (Anhang A-5.01, S. 313). Als Referenz wird zusätzlich ein Spektrum von Nickel hinzugezogen, welches direkt auf die unbedeckte Ag(111)-Oberfläche abgeschieden wurde (Abb. 5.02, *d*).

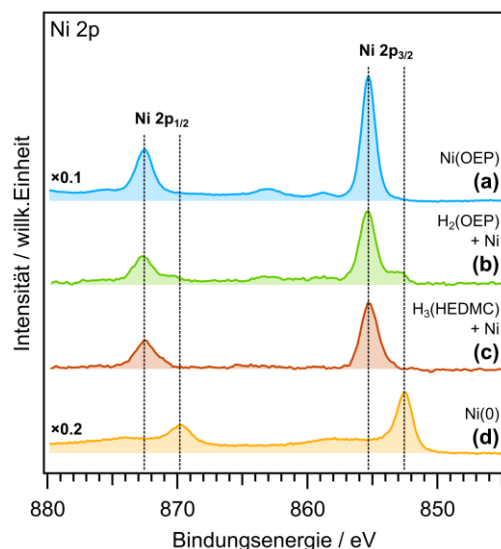


Abb. 5.02: Ni 2p-Spektren einer Ni(OEP) Multilage (a), welche direkt aus der Gasphase abgeschieden wurde, verglichen mit teilweise mit Nickel metallierten Lagen von H₂(OEP) (b) und von H₃(HEDMC) (c). Die Dicke der verwendeten Dünnschichten entspricht in etwa der Dicke von zehn Monolagen. Zudem ist ein Spektrum von Nickel gezeigt, welches direkt auf die unbedeckte Ag(111)-Oberfläche abgeschieden wurde und als Referenz von Nickel(0) hinzugezogen wird.

Die Ni 2p-Region der Ni(OEP)-Multilage weist ein einzelnes markantes Ni 2p_{3/2}- (855.3 eV) und ein Ni 2p_{1/2}-Signal (872.5 eV) auf. Daneben ist eine Satellitenstruktur in geringer Intensität sichtbar. Damit entspricht das Spektrum der Form typischer Nickel(II)-Porphyrinkomplexe.^[364,365] Das Spektrum der teilweise metallierten H₂(OEP)-Multilage besitzt eine sehr ähnliche Struktur und deutet auf die erfolgreiche Metallierung hin. Das Ni 2p_{3/2}- und das Ni 2p_{1/2}-Signal weisen allerdings eine Schulter bei niedrigerer Bindungsenergie auf, was auf einen geringen Anteil an unreaktiertem Nickel(0) zurückzuführen ist. Im Vergleich zur Nickel(0)-Referenz liegt das Signal dieser Nickel(0)-Metallcluster leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben. Dies kann auf die verringerte Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs zurückgeführt werden. Das Spektrum der teilweise metallierten H₃(HEDMC)-Multilage weist eine sehr hohe Ähnlichkeit zu dem Spektrum der Ni(OEP)-Multilage auf. Die Bindungsenergien des Ni 2p_{3/2}- (855.2 eV) und des Ni 2p_{1/2}-Signals (872.5 eV) sind mit dem Porphyrinkomplex nahezu identisch, womit die Spektren auf einen ähnlichen elektronischen Zustand der jeweiligen Zentralatome in Ni(OEP) und Ni(HEDMC) hindeuten.

Die Ni 2p-Spektren von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) weisen bis auf die Spin-Bahn-Aufspaltung keine sichtbare Multiplettstruktur auf. Demnach besitzt das Zentralatom beider Komplexe diamagnetischen Charakter und liegt in der *low-spin* d⁸-Elektronenkonfiguration vor. Diese Ergebnisse decken sich mit der Beschreibung von Nickel(II)-Porphyrinkomplexen^[366] und Nickel(II)-Corrolkomplexen^[154] in der Literatur. Im Falle des Corrolkomplexes führt die Kombination eines divalenten Nickel(II)-Ions mit dem trianionischen Liganden dazu, dass der Ligand formal oxidiert vorliegt und ein ungepaartes Elektron besitzt. Dies ist in Einklang mit der berechneten Struktur von Ni(HEDMC) in der Gasphase. Das resultierende delokalisierte π -Radikal zeigt sich in der Spindichte (Abb. 5.03), wobei die Form einem einfach besetzten Ligandenorbital entspricht (engl. *singly occupied molecular orbital*, SOMO).

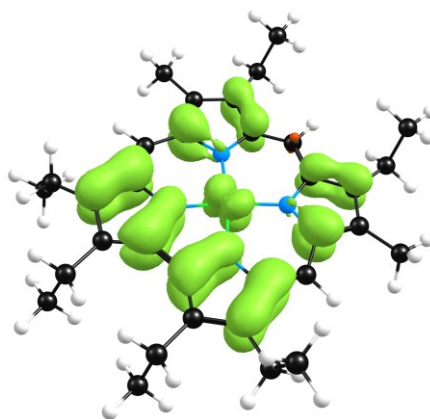


Abb. 5.03: Berechnete Spindichte (Isowert = 0.0015) von Ni(HEDMC) in der Gasphase. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Die berechnete Struktur von Ni(OEP) in der Gasphase weist eine Abweichung von einer planaren Molekülgeometrie auf. Diese ist auf den vergleichsweise kleinen Ionenradius des zentralen Nickel(II)-Ions in der *low-spin* d^8 -Elektronenkonfiguration zurückzuführen. Um dies auszugleichen, nimmt der Makrozyklus eine geraffte Konformation ein (Anhang A-5.02, S. 314). In dieser Struktur beträgt der Ni–N-Abstand 1.955 Å und ist damit deutlich größer als die Ni–N-Abstände im Ni(HEDMC), die im Bereich zwischen 1.842 Å und 1.878 Å liegen.

UPS: Besetzte Zustände in der Valenzregion

Nachfolgend erfolgt eine Beschreibung der Auswirkungen dieser Ringkontraktion auf die Valenzstrukturen der Komplexe mittels UPS. Zudem werden Spektren der unmetallierten freien Basen $H_2(OEP)$ und $H_3(HEDMC)$ hinzugezogen, um die Zustände des Zentralatoms im Spektrum zu identifizieren. Zur Darstellung einer Corrol-Multilage mit einem hohen Metallierungsgrad, wurde Lage für Lage die freie Base und anschließend eine geringe Menge Nickel aufgedampft. Dieser Vorgang wurde wiederholt bis eine Lage mit einer Schichtdicke von 4 nm erhalten wurde (Anhang A-5.01, S. 313).

Abb. 5.04 zeigt die Spektren der Multilage von $H_2(OEP)$ und Ni(OEP) sowie die entsprechenden Corrole $H_3(HEDMC)$ und Ni(HEDMC). Die experimentellen Spektren sind der berechneten Valenzstruktur der jeweiligen Verbindung in der Gasphase gegenübergestellt. Dabei werden die Orbitaleigenwerte durch eine Gauß-Verteilung (Halbwertsbreite = 0.6 eV) beschrieben und aufaddiert. Da sich die berechneten Werte auf die Vakuumenergie beziehen, die experimentell nicht zugänglich ist, wurden diese an dem Signal des HOMO im UP-Spektrum ausgerichtet. Die erhaltene Zustandsdichte stimmt im Rahmen der Genauigkeit der verwendeten Methode^{a)} gut mit den experimentellen Spektren überein. Insbesondere im Bereich der höchsten besetzten Zustände unterscheiden sich beide Komplexe voneinander. Während es bei $H_2(OEP)/Ni(OEP)$ im Zuge der Metallierung zu keiner wesentlichen Veränderung im Bereich bei 2.3 eV kommt, nimmt die Zustandsdichte des $H_3(HEDMC)$ bei 1.6 eV nach der Metallierung deutlich ab. Diese Zustände können dem jeweiligen HOMO zugeordnet werden. Die

^{a)} Die Beschreibung erfolgt im Rahmen der *initial-state*-Näherung. Zudem ist der Effekt unterschiedlicher Wirkungsquerschnitte in dem gewählten Ansatz nicht enthalten.

Abnahme der Zustandsdichte von $H_3(\text{HEDMC})$ nach der Metallierung steht in direktem Zusammenhang mit der formalen Oxidation des Liganden.

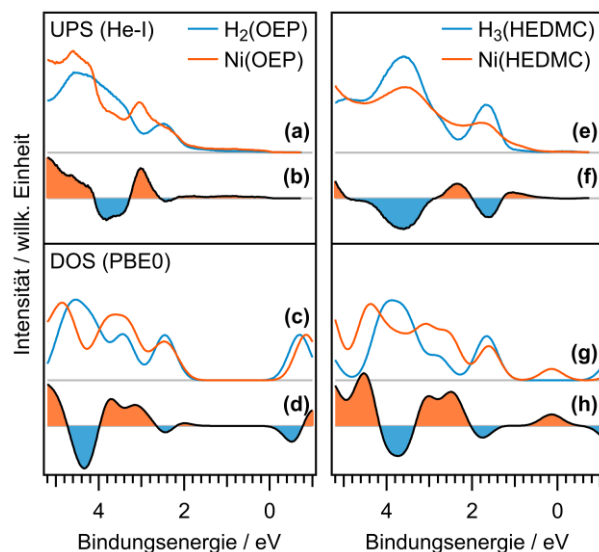


Abb. 5.04: Valenzspektren und berechnete Zustandsdichte der untersuchten freien Basen (*blau*) sowie der Komplexe (*orangefarben*). Neben den UP-Spektren von $H_2(\text{OEP})$ und $\text{Ni}(\text{OEP})$ (a) sowie von $H_3(\text{HEDMC})$ und $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ (e) sind die daraus erhaltenen Differenzspektren ($b = \text{Ni}(\text{OEP}) - H_2(\text{OEP})$) und ($f = \text{Ni}(\text{HEDMC}) - H_3(\text{HEDMC})$) gezeigt. Die berechnete Zustandsdichten (c) und (g) sowie die jeweilige Differenz (d) und (h) sind in analoger Weise abgebildet. Im Falle des $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ wurden beide Spinkanäle aufsummiert. Die berechnete Zustandsdichte wurde an dem HOMO-Zustand des experimentellen Spektrums ausgerichtet. Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

In Abb. 5.05 wird die berechnete Zustandsdichte von $\text{Ni}(\text{OEP})$ und $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ unter Berücksichtigung der partiellen Zustandsdichte (engl. *partial density of states*, PDOS) des zentralen Nickelatoms gezeigt. Für $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ ist die Aufspaltung des SOMOs deutlich erkennbar, dessen besetzter Spinkanal bei -1.6 eV und unbesetzter bei $+0.1$ eV liegt. Der Vergleich der Komplexe zeigt zudem, dass beide eine sehr ähnliche elektronische Struktur der Nickelzustände zeigen, wobei jedoch ein entscheidender Unterschied in der Struktur der unbesetzten Zustände liegt. $\text{Ni}(\text{OEP})$ weist einen Zustand bei -1.9 eV auf, welcher der anti-bindenden Kombination des $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ -Orbitals mit einem Ligandenorbital zugeordnet wird. Der analoge σ^* -Zustand des $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ ist im Vergleich dazu destabilisiert und liegt bei -3.3 eV. Dieser Effekt kann auf die Ringkontraktion und den geringeren Ni-N -Abstand im $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ zurückgeführt werden, womit eine stärkere Überlappung von $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ -Orbital und Ligandenorbital einhergeht.

NEXAFS-Spektroskopie: Unbesetzte Zustände in der Valenzregion

Die NEXAFS-Spektroskopie der Ni L-Kante bietet die Möglichkeit, Informationen über die unbesetzten Zustände des jeweiligen zentralen Nickelatoms beider Komplexe zu erhalten. Auf diese Weise können Rückschlüsse auf die energetische Lage des unbesetzten σ^* -Orbitals erhalten werden, dass sich aus der anti-bindenden Kombination des $\text{Ni } 3d_{x^2-y^2}$ -Atomorbitals mit einem Ligandenorbital zusammensetzt. Die Ni L-Region von $\text{Ni}(\text{OEP})$ wird dem entsprechenden Spektrum von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ sowie einer

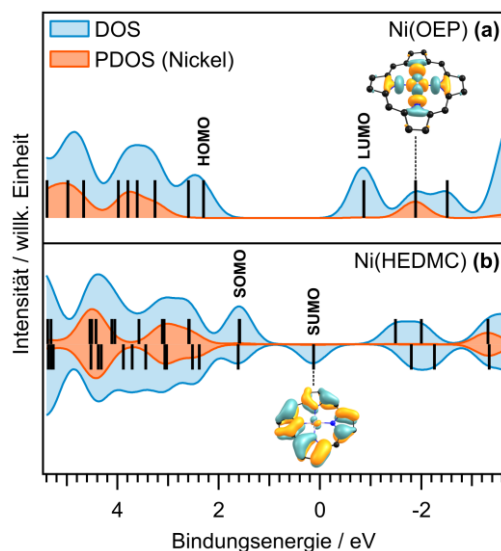


Abb. 5.05: Berechnete Zustandsdichte (*blau*) und partielle Zustandsdichte von Nickel (*orange*) von Ni(OEP) (*a*) und Ni(HEDMC) (*b*). Die vertikalen Balken markieren die negativen Energien der Orbitaleigenwerte, ausgerichtet an der experimentellen Bindungsenergie des HOMOs. Zudem sind ausgewählte Molekülorbitale (Isowert = 0.03) gezeigt, wobei in der Struktur der Übersicht halber die Wasserstoffatome und Alkylsubstituenten nicht abgebildet sind. Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP (Orbitaleigenwerte), PBE/def2-TZVPP (Orbital-Visualisierung).

Ni(0)-Referenz gegenübergestellt (Abb. 5.06, *a, b*). Im Falle von Ni(OEP) liegt die Hauptanregungsbande der L_3 -Region bei 853.4 eV (L_3 -Region). Diese kann der Anregung aus dem Ni $2p_{3/2}$ - in das unbesetzte σ^* -Orbital zugeordnet werden. Ni(HEDMC) weist ein ähnliches Absorptionsspektrum auf. Das Signal der L_3 -Region liegt bei 854.0 eV und ist somit um 0.6 eV zu höheren Anregungsenergien relativ zum Ni(OEP) verschoben.

In einer kürzlich veröffentlichten Studie über Nickel(II)-Porphyrine als Molekülschalter wurde gezeigt, dass ein solcher Komplex in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration des Zentralatoms lediglich eine Hauptanregungsbande zeigt. Ein entsprechender *high spin* Zustand zeichnet sich hingegen durch eine weitere Signalaufspaltung aus.^[251] Demnach belegen die hier gezeigten Spektren mit einer Hauptanregungsbande, dass beide Komplexe ein zentrales Nickelatom in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration enthalten.

Eine theoretische Beschreibung der hier diskutierten NEXAFS-Spektren erfolgte von J.-N. Luy aus der Arbeitsgruppe von R. Tonner-Zech. Die Simulation wurde dabei an Ni(P) und Ni(C) ohne periphere Alkylsubstituenten durchgeführt. Die verwendete Methode^{a)} enthält keine Spin-Bahn-Aufspaltung und zeigt daher keine getrennten L_3 - und L_2 -Anregungsbanden.^[367,368] Anhand der Simulation kann die Hauptanregungsbande eindeutig dem Übergang vom Ni $2p$ - in das σ^* -Orbital zugeordnet werden. Darüber hinaus weist der Übergang von Ni(C) eine höhere Anregungsenergie auf, was ebenfalls in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist (Abb. 5.06, *d, e*).

^{a)} Die NEXAFS-Simulation erfolgte mit der *Slater-transition-potential*-Methode.^[367,368] Details zu den einzelnen Rechnungen finden sich in der eingangs zitierten Publikation.^[395]

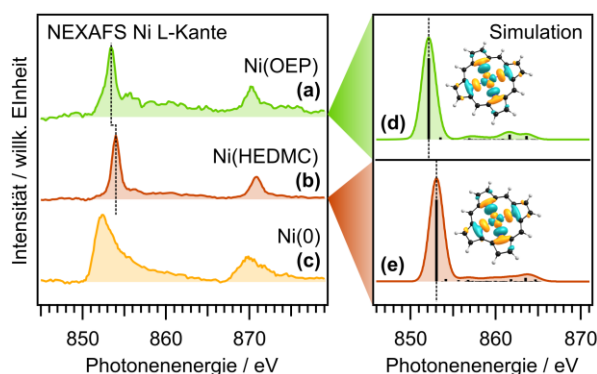


Abb. 5.06: NEXAFS-Spektrum der Ni L-Kante von Ni(OEP) (a), Ni(HEDMC) (b) und einer Referenz von Nickel(0) (c) auf der Ag(111)-Oberfläche. Zudem ist eine Simulation der Komplexe ohne Alkylsubstituenten Ni(P) (d) und Ni(C) (e) gezeigt. Das Primärsignal kann einer Anregung in das gezeigt unbesetzte Orbital (Isowert = 0.03) zugeordnet werden. Die durchgezogenen vertikalen Balken der Simulation markieren die diskreten Energien der Übergänge. NEXAFS-Messmethode: Probenstrom. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/TZ2P, Basissatz Ni = ET-QZ3P-3DIFFUSE (NEXAFS-Simulation); PBE/def2-TZVPP (Orbitale).

Die experimentellen Ergebnisse bestätigen den Oxidationszustand des Nickel(II)-Zentralatoms sowie die *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration sowohl für Ni(OEP) als auch für Ni(HEDMC). Folglich liegt der Ligand im Ni(HEDMC) formal oxidiert vor und kann als π -Radikal beschrieben werden. Im Zuge einer Metallierung mit Nickel verliert der Makrozyklus seinen aromatischen Charakter. Dieser Verlust der aromatischen Stabilisierung wird von dem stabilen elektronischen Zustand des Zentralatoms kompensiert. Aufgrund dieses Unterschieds zwischen dem Porphyrin- und dem Corrolliganden wird erwartet, dass sich die Komplexe in ihrer Reaktivität signifikant unterscheiden. Eine Reduktion eines Nickel(II)-Corrols wird an dem Liganden stattfinden, wodurch der Komplex einen aromatischen Charakter erlangt. Im Gegensatz dazu findet eine Reduktion des Nickel(II)-Porphyrins am Zentralatom statt, was aus literaturbekannten Untersuchungen von entsprechenden Porphyrinkomplexen in Lösung hervorgeht.^[369–371] Dieses Verhalten konnte auch anhand der Monolage von Ni(TPP) auf der Cu(110)- oder der Cu(100)-Oberfläche beobachtet werden, wobei ein Ladungsübertrag von der Oberfläche zu einer Reduktion des Nickelatoms führt.^[372,373] Der Vergleich zwischen Nickel-Porphyrinen und Nickel-Corrolen zeigt, wie die Reaktivität eines solchen Komplexes – Reduktion des Liganden versus Reduktion des Zentralatoms – gezielt über die Modifizierung des Liganden gesteuert werden kann.

EDA: Bindungsanalyse der Metall–Ligand-Bindung

Eine weitere Analyse der chemischen Bindung zwischen Ligand und Zentralatom erfolgt über die Energiedekompositionsanalyse (engl. *energy decomposition analysis*, EDA).^[86,87,374] Dabei werden die Komplexe in zwei Fragmente zerteilt und die Bindung zwischen diesen Fragmenten in physikalisch sinnvollen Energietermen ausgedrückt. Hier wurden die unsubstituierten Verbindungen Ni(P) in D_{2h} -Symmetrie und Ni(C) in C_{2v} -Symmetrie betrachtet. Als Fragmente wurde das zentrale Nickel(II)-Ion und der jeweilige dianionische Ligand gewählt. Ein analoges Vorgehen wurde bereits im Falle eines vier- bzw. fünffach koordinierten *high spin* Eisen(III)-Porphyrins in der Literatur beschrieben.^[375] Eine ausführliche Beschreibung der Methode und der Ergebnisse befindet sich im Anhang (A-5.03, S. 316).

Insgesamt zeigte die EDA eine stärkere Wechselwirkung und höhere Bindungsenergie zwischen Zentralatom und dem Liganden im Falle des Nickel-Corrolkomplexes.

Die EDA-NOCV (NOCV = *natural orbitals for chemical valence*) stellt eine Erweiterung der EDA dar und erlaubt eine detaillierte Betrachtung der Orbitalwechselwirkungen. Diese werden anhand von Orbitalpaaren der Fragmente beschrieben, denen die bindenden und anti-bindenden Zustände einer kovalenten Bindung zwischen den Fragmenten zugrunde liegen. Anhand der Deformationsdichte kann die Deformation der entsprechenden Elektronendichte, die aus der Wechselwirkung der Orbitalpaare resultiert, dargestellt werden. Dies erlaubt eine Klassifizierung der jeweiligen kovalenten Wechselwirkung. Neben der Energie ΔE_i wird für jede Orbitalwechselwirkung ein Eigenwert v_i erhalten. Dieser gibt die Anzahl an Elektronen wieder, die durch Ausbildung der Bindung zwischen den Fragmentorbitalen übertragen werden. Abb. 5.07 zeigt ausgewählte NOCV-Deformationsdichten, die sich den Kategorien einer σ -Hinbindung und einer π -Rückbindung zuordnen lassen. Eine detaillierte Auflistung der einzelnen Terme befindet sich im Anhang (A-5.04, S. 319). Die gezeigten Wechselwirkungen sind im Falle des Corrolkomplexes stärker ausgeprägt, was sich direkt auf den geringeren Ni–N-Bindungsabstand zurückführen lässt. Diese Bindungen werden stark von der Struktur des Liganden beeinflusst und die Eigenschaften des Komplexes lassen sich deutlich modifizieren, ohne den formalen Oxidationszustand des Zentralatoms zu verändern.

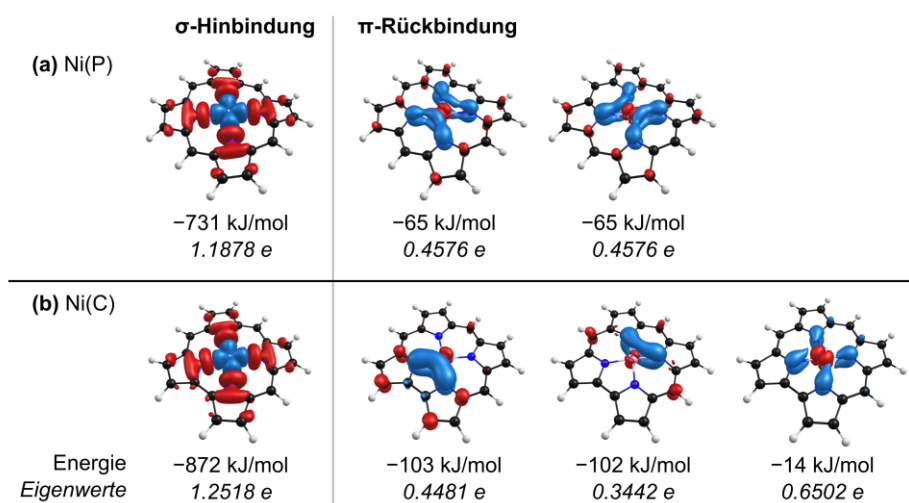


Abb. 5.07: Ausgewählte NOCV-Deformationsdichten $\Delta\rho_i$ (Isowert = 0.03) für Ni(P) (a) und Ni(C) (b). Bereiche an denen es zu einer Anreicherung der Elektronendichte durch Ausbildung der Bindung kommt, sind blau dargestellt und Bereiche, an denen die Elektronendichte abnimmt sind rot dargestellt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

5.3 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte der Einfluss der Ringkontraktion eines Nickel-Porphyrins auf die elektronischen Eigenschaften des Komplexes am Beispiel von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) herausgestellt werden. Anhand von XP-Spektren der Ni 2p-Region und NEXAFS-Spektren Ni L-Kante wurde der +2 Oxidationszustand des zentralen Nickelatoms in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration von Ni(OEP)

und Ni(HEDMC) bestätigt. UP-Spektren zeigen, dass im Falle des Corrolkomplexes Ni(HEDMC) der Ligand formal oxidiert als π -Radikal vorliegt. Gestützt wird diese Interpretation durch DFT-Rechnungen des Moleküls in der Gasphase. Anhand einer Bindungsanalyse der Metall–Ligand-Bindung im Rahmen der EDA legte Gemeinsamkeiten zwischen der entsprechenden Bindung von Nickel(II)-Porphyrin- und Nickel(II)-Corrolkomplexen offen. Aufgrund der kleineren Ringgröße des Corrolliganden zeigte dieser eine deutlich stärkere Metall–Ligand-Wechselwirkung. Sowohl σ -Donor- als auch π -Rückbindungsanteile sind im Nickel(II)-Corrolen stärker ausgeprägt. Die sich daraus ergebenden Unterschiede in der Reaktivität beider Komplexe ist zudem Gegenstand von Kapitel 7, S. 141.

Kapitel 6

Ni(OEP)-Monolagen auf Münzmetallen:

Gemischtvalente Adsorbatstrukturen in Abhängigkeit der Oberfläche

Im Rahmen dieses Kapitels wird der Einfluss der Adsorbatwechselwirkungen auf die elektronische Struktur von Ni(OEP)-Monolagen auf verschiedenen Münzmetalloberflächen untersucht. Anhand von XP-Spektren der Ni 2p-Region werden Erkenntnisse über den Zustand des Zentralatoms von Ni(OEP) erhalten. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche bleibt der Nickel(II)-Zustand des Zentralatom unbeeinflusst von den Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen. Auf der Ag(111)-Oberfläche kommt es hingegen zu der Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur, in der sowohl Nickel(II) als auch reduzierte Metallzentren nebeneinander vorliegen. Dieses Verhalten kann anhand von Untersuchungen verschiedener Bedeckungsgrade mit STM-Aufnahmen, LEED-Beugungsmustern, UP- und NEXAFS-Spektren auf einen Adsorptionsplatz-abhängigen Ladungstransfer von der Metalloberfläche auf das Zentralatom zurückgeführt werden. Zusätzliche Experimente auf der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche zeigen zudem, wie sich die gemischtvalente Adsorbatstruktur durch die Wahl einer anderen Oberflächenterminierung verändern lässt. Auf der reaktiveren Cu(111)-Oberfläche kommt es in einer Ni(OEP)-Monolage zu einer vollständigen Reduktion der Nickelzentren, wobei detaillierte STM-Aufnahmen einen näheren Einblick in die Adsorbatstruktur ermöglichen.

6.1 Einführung

Nickel-Tetrapyrrolkomplexe finden sich in verschiedenen Naturstoffen wieder – beispielsweise dem Kofaktor F₄₃₀ der Methyl-Coenzym M-Reduktase in methanogenen Bakterien oder dem Tunichlorin-Farbstoff in Manteltieren.^[25,31] Diese Biomoleküle dienen häufig als Vorbild für neuartige Katalysatoren für die Aktivierung kleiner Gasmoleküle.^[327,328]

Ein junges aber rasant wachsendes Forschungsgebiet ist die Entwicklung von Katalysatorsystemen auf Basis einzelner isolierter Metallatome, die auf einem Trägermaterial gleichmäßig verteilt vorliegen.^[376–379] Diese sogenannten *single-atom catalysts* (SAC) zeichnen sich durch eine optimale Atomeffizienz sowie eine hohe Stabilität aus und vereinen damit die Vorteile der homogenen und heterogenen Katalyse.^[376–378] Mithilfe eines Trägermaterials, in dem die aktiven Zentren fest verankert sind, kann eine Aggregation der isolierten Metallzentren verhindert werden.^[380] Porphyrine und andere Tetrapyrrole stellen dabei vielseitige Präkursormoleküle zur Herstellung solcher Materialien dar.^[145,381,382] Als eine der zukünftigen Herausforderungen in der Entwicklung von SAC wird die Implementierung von verschiedenen aktiven Zentren beschrieben.^[380,383,384] Mit solchen neuartigen Materialien könnten beispielsweise katalytische Kaskadenreaktionen umgesetzt werden.^[380]

Im nachfolgendem Kapitel werden Ni(OEP)-Monolagen als Modellsystem auf verschiedenen wohldefinierten Münzmetall-Einkristalloberflächen unter UHV-Bedingungen untersucht, wobei der Einfluss der Substratoberfläche auf den elektronischen Zustand des zentralen Nickelatoms im Fokus steht. Anhand von XP-Spektren der Ni 2p-Region werden Informationen zum Oxidationszustand des Zentralatoms erhalten. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche bleibt der elektronische Nickel(II)-Zustand des Zentralatoms unverändert, während es auf der Ag(111)-Oberfläche zur Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur kommt. In dieser Struktur liegen Nickelzentren in unterschiedlichen Zuständen nebeneinander vor. Mittels LEED-Beugungsmuster und STM-Aufnahmen kann gezeigt werden, dass diese ungewöhnliche gemischtvalente Struktur auf der Ag(111)-Oberfläche auf die inkommensurable Überstruktur des Adsorbats zurückzuführen ist. Eine Untersuchung in Abhängigkeit des Bedeckungsgrads zeigt, dass die Adsorptionsplätze, welche zu einer Reduktion des Zentralatoms führen, entsprechend energetisch ungünstiger als die anderen Plätze sind und erst bei Bedeckungen nahe einer Monolage besetzt werden. Zusätzliche Informationen über die Valenzzustände wurden mittels UP- und NEXAFS-Spektren von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche erhalten. Durch einen Vergleich mit einer Monolage auf der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche kann herausgestellt werden, wie sich die gemischtvalente Struktur gezielt durch eine Veränderung der Oberflächenterminierung modifizieren lässt. Aus den Ni 2p-Spektren kann gefolgert werden, dass es auf der reaktiveren Cu(111)-Oberfläche zu einer vollständigen Reduktion der Nickelzentren kommt. Zudem wird anhand von STM-Aufnahmen die Adsorbatstruktur einer Ni(OEP)-Monolage auf Cu(111) charakterisiert.

Im Allgemeinen zeigen die Ergebnisse zu Ni(OEP) auf verschiedenen Münzmetalloberflächen, wie sich in einem geordneten zweidimensionalen Netzwerk der elektronische Zustand des zentralen Nickelatoms durch Wahl des Metallsubstrats gezielt modifizieren lässt (Abb. 6.01). Im Fall der gemischtvalenten Adsorbatstrukturen auf der Ag(111)- und der Ag(100)-Oberfläche liegen unterschiedliche Nickelpezies nebeneinander vor, welche aktive Zentren verschiedener biologisch relevanter Katalysatoren

repräsentieren. Auf Basis eines einzigen Präkursormoleküls kann somit ein zweidimensionales Netzwerk erzeugt werden, welches Potential für katalytische Kaskadenreaktionen mit sich bringt.

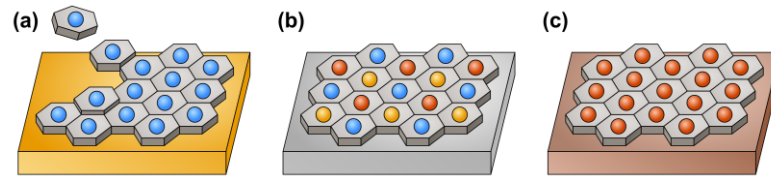


Abb. 6.01: Schematische Darstellung von Porphyrin-Monolagen, die jeweils aus der Gasphase auf eine Metalloberfläche abgeschieden wurden. Auf einer vergleichsweise inerten Oberfläche bleibt der elektronische Zustand des Zentralatoms (*blau*) eines Porphyrinkomplexes erhalten (*a*). Bei unterscheidbaren Adsorptionsplätzen kann es zu einer Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur kommen, in der unterschiedliche Metallzentren (*blau, gelb, rot*) in einer geordneten Struktur nebeneinander vorliegen (*b*). Hingegen kommt es auf einer reaktiven Oberfläche (*c*) zu einer vollständigen Reaktion unter Reduktion aller Metallzentren (*rot*).

6.2 Ni(OEP)-Monolagen auf verschiedenen Münzmetall(111)-Oberflächen

Die Ni(OEP)-Monolagen auf der Au(111)-, Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche werden anhand des Ni 2p-Spektrums mit den Substrat-entkoppelten Molekülen der Multilage verglichen (Abb. 6.02; Tabelle 6.01). Die Probenpräparation erfolgte dabei mittels Molekularstrahlepitaxie. Im Falle der Monolagenspektren wurde eine Untergrundkorrektur der Ni 2p-Region vorgenommen. Eine Beschreibung dazu befindet sich im Anhang (A-6.01, S. 322).

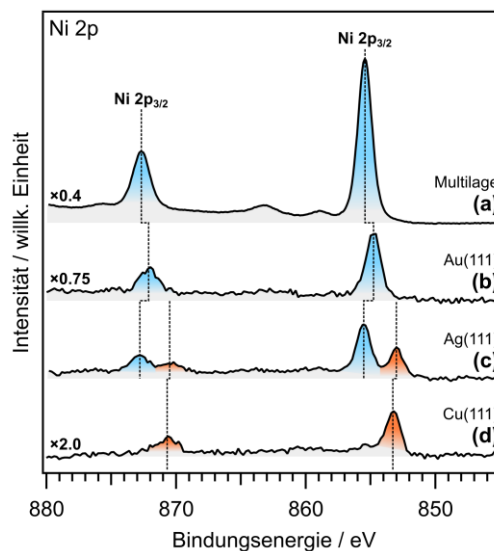


Abb. 6.02: Vergleich des Ni 2p XP-Spektrums einer Ni(OEP)-Multilage (*a*) mit den entsprechenden Monolagenspektren von Ni(OEP) auf der Au(111)- (*b*), der Ag(111)- (*c*) und der Cu(111)-Oberfläche (*d*). Die Signale, welche dem Nickel(II)-Zustand zugeordnet werden können, sind blau und die Signale einer reduzierten Nickelspezies sind rot hervorgehoben.

Das Spektrum einer Ni(OEP)-Multilage (4 nm Schichtdicke) weist jeweils ein Signal in der Ni 2p_{3/2}- bei 855.4 eV und der Ni 2p_{1/2}-Region bei 872.7 eV auf (Abb. 6.02, a). Neben diesen Signalen ist im Multilagenspektrum eine Satellitenstruktur mit geringer Intensität zu beobachten. Das Spektrum stimmt mit literaturbekannten Spektren von Nickel(II)-Porphyrinen^[364,365] überein und deutet insgesamt auf eine hohe Reinheit der eingesetzten Substanz hin. Verunreinigungen können zudem auf Basis der entsprechenden C 1s- und N 1s-Spektren nicht beobachtet werden (A-6.02, S. 322). Die im Folgenden diskutierten Effekte hinsichtlich der Monolage sind ausschließlich auf die Wechselwirkung von Ni(OEP) mit den verschiedenen Metalloberflächen zurückzuführen.

Das Spektrum der Ni(OEP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche zeigt eine ähnliche Struktur wie die Multilage (Abb. 6.02, b). Das Ni 2p_{3/2}- und das Ni 2p_{1/2}-Signal liegen bei 854.8 eV und 872.1 eV und sind damit relativ zu den Signalen der Multilage zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Verschiebung kann auf die Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs (engl. *core-hole screening*) sowie der Angleichung der Energieniveaus an der Metall/Organik-Grenzfläche (engl. *energy level alignment*) zurückgeführt werden (vgl. Kapitel 2.2, S. 54). Die Spektren deuten auf eine schwache Wechselwirkung zwischen Ni(OEP) und der darunterliegenden Au(111)-Oberfläche hin. Diese Beobachtung ist in Einklang mit früheren XPS- und STM/STS-Studien von Ni(OEP)^[207,212,385] und Ni(TPP)^[212,362,385] auf Au(111), bei welchen eine schwache Adsorbatwechselwirkung und eine unveränderte elektronische Struktur des zentralen Nickelatoms beobachtet wurde.

Im Spektrum der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche liegt das Ni 2p_{3/2}-Signal bei 855.5 eV und das Ni 2p_{1/2}-Signal bei 872.8 eV (Abb. 6.02, b). Neben diesen beiden Signalen ist jeweils ein weiteres Signal bei 853.0 eV und 870.5 eV sichtbar. Diese sind um 2.5 eV in der Ni 2p_{3/2}-Region und um 2.3 eV in der Ni 2p_{1/2}-Region zu niedrigeren Bindungsenergien relativ zum Hauptsignal verschoben. Eine mögliche Erklärung für eine solche Verschiebung ist eine Reduktion des Nickel(II)-Zentralatoms infolge eines Ladungstransfers von der Ag(111)-Oberfläche auf das Ni(OEP). Das Spektrum lässt darauf schließen, dass innerhalb der Monolage Moleküle in zwei unterscheidbaren Zuständen nebeneinander vorliegen. Während der überwiegende Anteil der Nickelzentren unverändert in der Oxidationsstufe +2 verbleibt, unterliegt ein geringerer Teil dem Ladungstransfer von der Oberfläche, was zur Reduktion des Nickel(II)-Zentralatoms führt.^{a)}

Tabelle 6.01: Bindungsenergien der Ni 2p_{3/2}- und Ni 2p_{1/2}-Signale einer Ni(OEP)-Multilage und der entsprechenden Monolagen auf der Au(111)-, Ag(111)- und Cu(111)-Oberfläche. Alle Werte sind in eV angegeben.

	Ni 2p _{3/2}		Ni 2p _{1/2}	
	Multilage	855.4	-	872.7
Au(111)	854.8	-	872.1	-
Ag(111)	855.5	853.0	872.8	870.5
Cu(111)	-	853.3	-	870.7

^{a)} Im Folgenden werden die Moleküle, welche einer Reduktion des Nickel(II)-Zentralatoms infolge eines Ladungstransfers von der Oberfläche unterliegen, als „reduzierte Nickelspezies“ bezeichnet.

Auf der Cu(111)-Oberfläche liegt ein Signal in der Ni $2p_{3/2}$ -Region bei 853.3 eV und ein Signal in der Ni $2p_{1/2}$ -Region bei 870.7 eV. Dies entspricht der Form des Monolagenspektrums von Ni(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche aus vorangegangenen Untersuchungen.^[386] Die Signale liegen im Bereich von Nickel(0)^[387] und lassen auf eine Reduktion des Zentralatoms infolge eines Ladungstransfers von der Cu(111)-Oberfläche schließen. Ein solches Verhalten wurde bereits in der Literatur für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben.^[372,373,388–390] Im Zuge der Wechselwirkung konnte dabei eine Besetzung des LUMO, LUMO+1 und LUMO+3 beobachtet werden.^[372,373] Zudem wurde berichtet, dass der elektronische Zustand des zentralen Nickelatoms im adsorbierten Molekül der Struktur des biologisch relevanten Koenzyms F₄₃₀, einem Nickel(I)-Corphin, ähnelt.^[373,389]

Ni(OEP) weist auf den untersuchten Münzmetall(111)-Oberflächen ein unterschiedliches Verhalten auf. Im nachfolgenden Kapitel wird auf die Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche näher eingegangen. Dabei steht die Adsorbatstruktur, in der die Moleküle in verschiedenen elektronischen Zuständen nebeneinander vorliegen, im Fokus der Untersuchungen.

6.3 Gemischtvalente Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche

Ni 2p-Spektrum und partielle Reduktion des Zentralatoms

Wie zuvor beschrieben, weist das Ni 2p-Spektrum einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche jeweils zwei Signale in der Ni $2p_{3/2}$ - sowie in der Ni $2p_{1/2}$ -Region auf (Abb. 6.03). Die Signale bei 855.5 eV und 872.8 eV können dabei dem Nickel(II)-Zentralatom in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration zugeordnet werden. Die Signale bei 853.0 eV und 870.5 eV sind relativ zu diesen jeweils um 2.5 eV bzw. 2.3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Diese Abnahme der Bindungsenergie wird durch eine Reduktion des zentralen Nickel(II)-Atoms hervorgerufen, wobei die Position der Signale etwa dem Wert von Nickel(0) entspricht.^[387] Die Signale der reduzierten Nickelspezies ähneln außerdem den Signalen des Monolagenspektrums von Ni(OEP) auf der Cu(111)-^[386] und von Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche^[372,373,388–390], wo ebenfalls eine Reduktion des Zentralatoms durch einen Elektronentransfer von der Metalloberfläche beschrieben wurde. Ein bemerkenswerter Unterschied zu den Kupferoberflächen ist jedoch, dass auf der Ag(111)-Oberfläche nur ein gewisser Anteil der adsorbierten Moleküle einem solchem Elektronentransfer unterliegt, während der Rest im Nickel(II)-Zustand verbleibt. Demnach liegen Moleküle in verschiedenen elektronischen Zuständen nebeneinander vor. Um das Verhältnis zwischen den beiden unterscheidbaren Spezies abzuschätzen, wird die Ni $2p_{3/2}$ -Region im Bereich von 850 eV und 860 eV durch eine Funktion angenähert (Abb. 6.03, b). Demnach weisen 66% der Moleküle in der Monolage ein Nickel(II)-Zentralatom auf, während die übrigen 34% dem Elektronentransfer und der damit verbundenen Reduktion des Zentralatoms unterliegen.

Hinsichtlich der Bedeckung von einer geschlossenen Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche lässt sich stets ein charakteristisches Verhältnis von 34% reduzierter Nickelspezies beobachten und reproduzieren. Des Weiteren bleibt dieses Verhältnis in der Ni 2p-Region selbst nach Erhitzen auf 600 K bestehen und es wird keine Reduktion weiterer Nickelzentren beobachtet. Die XP-Spektren einer entsprechenden Heizreihe befinden sich im Anhang (A-6.03, S. 323). Dieses Verhalten zeigt, dass es sich

bei der reduzierten Nickelspezies nicht um freie Nickelatome als Produkt einer potentiellen Zersetzungsreaktion von Ni(OEP) oder eines Nickel–Silber-Austauschs handelt. Bei einem solchen Metallaustausch, wie bereits für ein Nickel(II)-Porphyrin auf der Cu(111)-Oberfläche postuliert^[391], wäre nach dem Erhitzen ein weiterer Umsatz der Reaktion zu erwarten. Die Beobachtungen sprechen im Falle von Ni(OEP) vielmehr für einen Elektronentransfer und die Reduktion des zentralen Nickelatoms. Eine mögliche Erklärung für die Koexistenz sowie das charakteristische Verhältnis der beiden unterscheidbaren Nickelspezies wäre eine Abhängigkeit der Wechselwirkung vom Adsorptionsplatz.

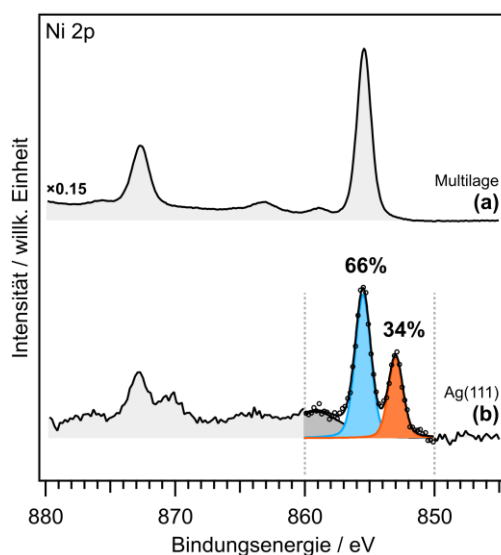


Abb. 6.03: Vergleich des Ni 2p-Spektrums einer Ni(OEP)-Multilage (a) mit dem Spektrum einer entsprechenden Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (b). Die Ni 2p_{3/2}-Region wird im Bereich von 850 eV bis 860 eV durch eine Funktion für den Nickel(II)-Zustand (blau) und eine für die reduzierte Spezies (rot) beschrieben.

Beschreibung der Adsorbatstruktur

Die nähere Analyse der Adsorbatstruktur erfolgt anhand des LEED-Beugungsmusters sowie mithilfe von STM-Aufnahmen. Abb. 6.04 zeigt das LEED-Beugungsbild einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Hier wird ein Beugungsmuster mit einer hohen Anzahl an Reflexen beobachtet, das mit einer inkommensurablen, verzerrt hexagonalen Ni(OEP)-Überstruktur rekonstruiert werden kann (Abb. 6.04, d). Das Muster enthält jeweils drei Signale für die verschiedenen Rotationsdomänen sowie entsprechende Spiegeldomänen, woraus die hohe Anzahl an Reflexen resultiert. Die Signale weisen eine hohe Ähnlichkeit zum Muster einer Ni(OEP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche auf, dessen Struktur jedoch nicht vollständig abgeleitet werden konnte.^[392] Einige Signale der Überstruktur des Adsorbats liegen auf den Symmetrieachsen des Substratgitters. Folglich richtet sich die Ni(OEP)-Überstruktur entlang eines Vektors des Substratgitters aus, was gelegentlich als *point-on-line* bezeichnet wird.^[393] Das inkommensurable Adsorbatgitter lässt darauf schließen, dass die Adsorbatstruktur durch die Wechselwirkung zwischen den Molekülen bestimmt wird und nicht durch die Wechselwirkung mit dem Substrat. Aus dieser Struktur ergeben sich zahlreiche unterscheidbare Adsorptionsplätze von Ni(OEP).

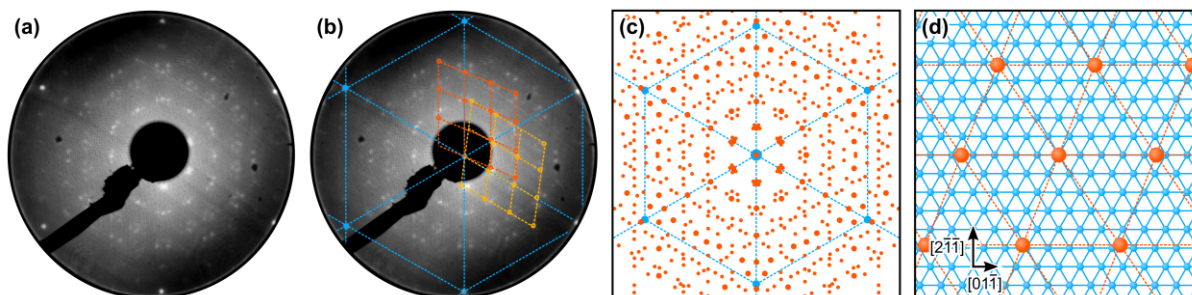


Abb. 6.04: LEED-Beugungsbild einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (a). Die Reflexe können den 1×1 -Substratsignalen (blau) und einem inkommensurablen Adsorbatgitter (orangefarben) zugeordnet werden (b). Zudem ist das Gitter einer Spiegeldomäne gezeigt (gelb). Das Beugungsmuster kann mit den berechneten Reflexen (c) einer möglichen Adsorbatstruktur im Realraum (d) beschrieben werden. Dabei sind die Adsorbatsignale und die Molekülpositionen orangefarben und das Substratgitter blau dargestellt. Verwendete Energie des Elektronenstrahls: 47 eV.

Abb. 6.05 gibt einen Überblick der STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Verzerrung durch die thermische Drift wurde in den Aufnahmen durch eine Korrektur der Bildhöhe und -scherung ausgeglichen. Die Beschreibung dazu befindet sich im Anhang (A-6.04, S. 323). Die beiden Übersichtsaufnahmen zeigen eine großflächige und geordnete Adsorbatstruktur (Abb. 6.05, a, b), während die genaue Anordnung der Moleküle aus einer Detailaufnahme hervorgeht (Abb. 6.05, c), die mit einer Skizze der Molekülstrukturen verglichen werden kann (Abb. 6.05, d). In den Aufnahmen zeigt sich die typische Form des OEP-Liganden, wobei die acht Ethylsubstituenten als sichtbare Punkte um das Zentrum des Moleküls angeordnet sind.^[207,209] Die Zentren der adsorbierten Komplexe unterscheiden sich allerdings auf den STM-Aufnahmen von Molekül zu Molekül. Im Allgemeinen besteht die Adsorbatstruktur aus Reihen von Molekülen, in denen die Moleküle um jeweils 15° zueinander rotiert vorliegen (Abb. 6.05, d). Eine ähnliche Anordnung wurde für Ni(OEP) auf der Au(111)-Oberfläche beschrieben.^[207] Diese unterscheidet sich wiederum von der Adsorbatstruktur der freien Base H₂(OEP) oder vom analogen Cobalt-Porphyrin Co(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche.^[209] Die Aufnahmen von Domänengrenzen belegen die Existenz von Rotations- und Spiegeldomänen, welche enantiomer zueinander sind (Anhang A-6.04, S. 323).

Die gezeigten STM-Aufnahmen wurden unter Verwendung negativer Tunnelspannung erhalten, wobei der Tunnelstrom von der Probe in die STM-Spitze fließt und die besetzte lokale Zustandsdichte den Kontrast der Aufnahmen bestimmt. Auf den ersten Blick erscheint das Muster der unterschiedlichen Nickel-Zentren in der Adsorbatstruktur ungeordnet. Bei genauerer Betrachtung lassen sich allerdings bestimmte Regelmäßigkeiten erkennen. Die „leeren“ dunkel erscheinenden Zentren treten bis auf wenige Ausnahmen in jeder zweiten Molekülreihe auf. Innerhalb einer Reihe besitzt etwa jedes dritte Molekül ein solches dunkles Zentrum. Auch die „gefüllten“ Zentren der Moleküle unterscheiden sich untereinander. Neben den Zentren der Moleküle erscheint zudem der Ligand von Molekül zu Molekül mal heller und mal dunkler. Dementsprechend koexistieren verschiedene Zustände des Zentralatoms und des Liganden nebeneinander in einer Adsorbatstruktur. Die Periodizität dieser Struktur zeigt sich anhand der Fourier-Transformation der STM-Aufnahmen (Anhang A-6.05, S. 324). Das Erscheinungsbild der

Moleküle lässt sich auf einen Elektronentransfer zurückführen, bei dem unbesetzte Ni 3d-Zustände und π^* -Ligandenorbitale Elektronendichte von der Oberfläche aufnehmen. Ein solcher Elektronentransfer wurde bereits für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beobachtet, wobei jedoch keine Ausbildung einer gemischtvalenten Phase auftrat.^[372] In dem hier vorliegendem Fall zeigt sich eine Abhängigkeit des Elektronentransfers vom Adsorptionsplatz des jeweiligen Moleküls.

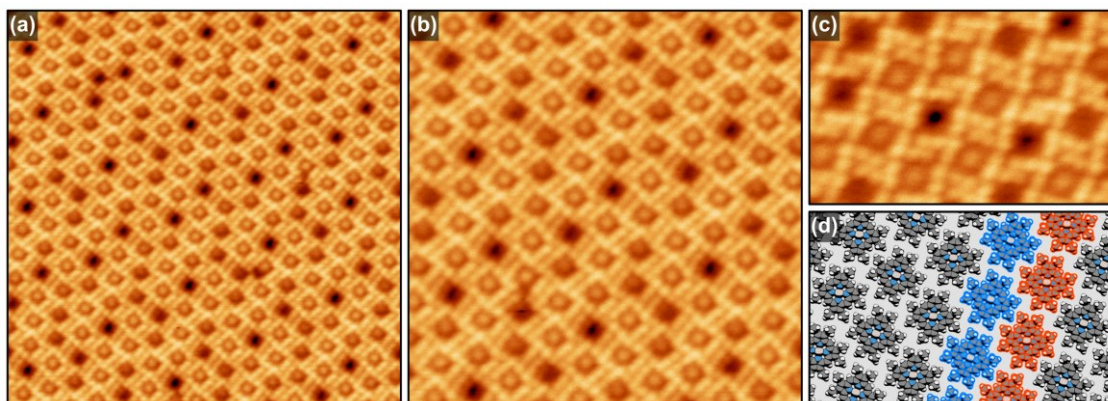


Abb. 6.05: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Anhand der besetzten lokalen Zustandsdichte zeigt sich eine Adsorbatstruktur mit Molekülen, die sich im Kontrast des Zentrums voneinander unterscheiden (*a* bis *c*). Die Moleküle sind in der beobachteten Struktur in alternierenden Reihen angeordnet, wobei benachbarte Moleküle jeweils um 15° zueinander rotiert vorliegen. Exemplarisch sind zwei Molekülreihen in einer Skizze farblich hervorgehoben (*d*). Verwendete Tunnelparameter und Bildausschnitt: (*a*) $U = -3.86$ V, $I = -0.19$ nA, 22.0×22.0 nm²; (*b*) $U = -3.11$ V, $I = -0.19$ nA, 15.0×15.0 nm²; (*c*) $U = -1.85$ V, $I = -0.13$ nA, 8.0×5.0 nm².

UPS und STM: Elektronische Struktur im Valenzbereich

Mithilfe des UP-Spektrums einer Ni(OEP)-Monolage und entsprechenden STM-Aufnahmen unter Verwendung verschiedener Tunnelspannungen werden weitere Einblicke in die elektronische Struktur im Valenzbereich erhalten (Abb. 6.06). Die im UPS sichtbaren besetzten Zustände konnten mithilfe der STM-Aufnahmen lokalisiert werden. Zur Identifizierung der Zustände, welche auf das zentrale Nickelatomb zurückzuführen sind, kann das UP-Spektrum einer Ni(OEP)-Monolage dem entsprechenden Spektrum der freien Base H₂(OEP) gegenübergestellt werden (Abb. 6.06, *d*). Weitere STM-Aufnahmen bei verschiedenen Tunnelparametern befinden sich im Anhang (A-6.06 und A-6.07, S. 326).

Das UP-Spektrum der Ni(OEP)-Monolage weist bei einer Bindungsenergie von 0.8 eV ein Signal auf, welches weder im Spektrum von H₂(OEP) noch in den Multilagenspektren (Abb. 6.06, *e*) zu beobachten ist. Das Signal kann durch den Elektronentransfer von der Metalloberfläche in unbesetzte Orbitale von Ni(OEP) erklärt werden. Die STM-Aufnahme der Adsorbatstruktur unter Verwendung einer Tunnelspannung von -0.78 V zeigt bereits Unterschiede zwischen den einzelnen Molekülen (Abb. 6.06, *c*). Ein Teil der Moleküle besitzt ein „leeres“ bzw. dunkles Zentrum, während die anderen ein „gefülltes“ schwach hervortretendes Zentrum enthalten. Die beobachtete Struktur lässt darauf schließen, dass das Signal im UP-Spektrum bei 0.8 eV und damit der Elektronentransfer von der Metalloberfläche eine Abhängigkeit vom jeweiligen Adsorptionsplatz aufweist.

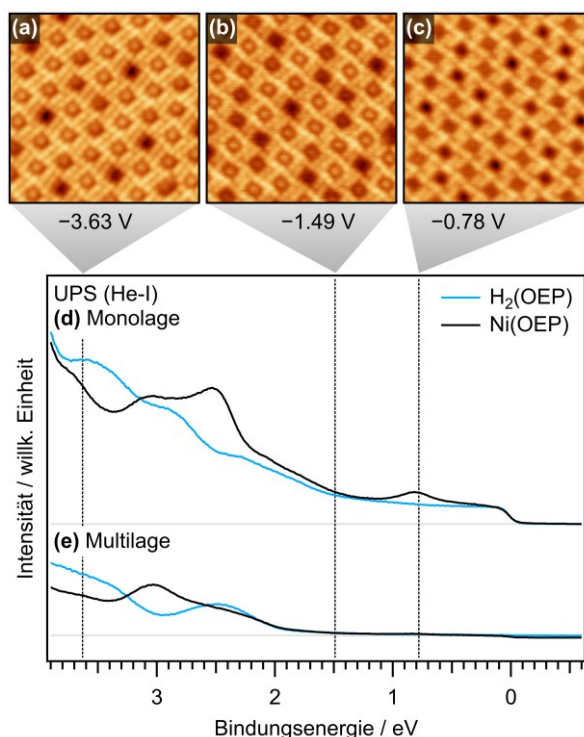


Abb. 6.06: Vergleich von STM-Aufnahmen mit verschiedenen Tunnelparametern (*a*, *b*, *c*) mit einem UP-Spektrum einer Ni(OEP)-Monolage (*schwarz*) auf der Ag(111)-Oberfläche (*d*) und einer Ni(OEP)-Multilage (*e*). Zudem sind die entsprechenden Spektren der freien Base H₂(OEP) gezeigt (*blau*). Die STM-Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von 10.0×10.0 nm² ab. Die gestrichelten vertikalen Linien in den UP-Spektren markieren die verwendete negative Tunnelspannung der einzelnen STM-Aufnahmen. Tunnelparameter: (*a*) $U = -3.63$ V, $I = -0.18$ nA; (*b*) $U = -1.49$ V, $I = -0.30$ nA; (*c*) $U = -0.78$ V, $I = -0.18$ nA.

Darüber hinaus kann die berechnete Valenzstruktur von Ni(OEP) in der Gasphase hinzugezogen werden, um die elektronische Struktur näher zu beschreiben (Abb. 6.07). Dabei werden die Orbitaleigenschaften mit einer Gauß-Verteilung (Halbwertsbreite = 0.6 eV) beschrieben und aufaddiert. Das LUMO und das LUMO+1 sind zwei entartete π^* -Orbitale, welche im Wesentlichen am Ligandengerüst lokalisiert sind. Das LUMO+2 kann als anti-bindende Kombination des Ni 3d_{x²-y²}-Orbitals und eines Ligandenorbitals beschrieben werden und bildet so ein σ^* -Orbital. Die im UP-Spektrum abgebildete Zustandsdichte kann diesen unbesetzten π^* - und σ^* -Orbitalen zugeordnet werden, welche im Zuge der Wechselwirkung mit der Metalloberfläche Elektronendichte von dieser aufnehmen. Ein solcher Elektronentransfer vom Substrat in das LUMO+2 ist wiederum in Einklang mit den Ni 2p-Spektren, die eine Reduktion des Zentralatoms zeigen. Für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche konnte in der Literatur ein analoger Elektronentransfer in das unbesetzte Orbital mit Ni 3d_{x²-y²}-Charakter beobachtet werden.^[372,373,388,390]

Bei der Verwendung einer Tunnelspannung von -1.49 V weisen einige Moleküle ein sehr helles Zentrum auf, das aus der Oberfläche hervortritt (Abb. 6.06, *b*). Eine solche Struktur in STM-Aufnahmen ist charakteristisch für 3d_{z²}-artige Zustände des Zentralatoms von Übergangsmetall-Porphyrinkomplexen.^[209,394] Dies spricht dafür, dass es im Zuge der Wechselwirkung mit der Oberfläche zu unterschiedlichen Verschiebungen des jeweiligen HOMO-5, welches 3d_{z²}-Charakter aufweist, kommt. Nach

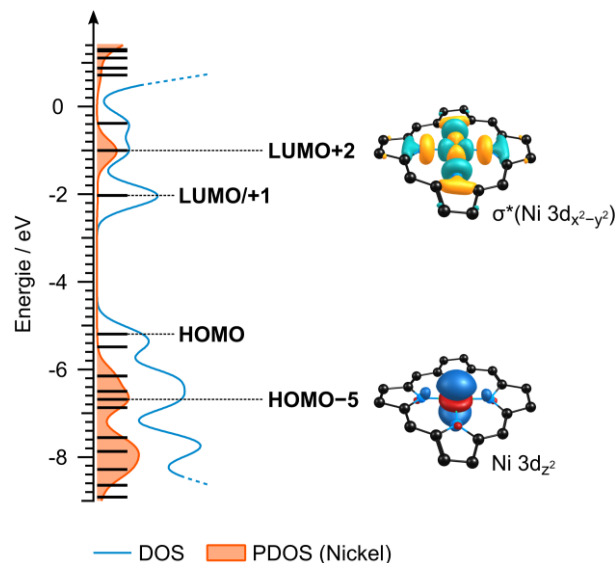


Abb. 6.07: Berechnete Valenzstruktur von Ni(OEP) in der Gasphase. Zudem sind die Molekülorbitale mit Ni $3d_{z^2}$ - (HOMO-5) und Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter (LUMO+2) gezeigt (Isowert = 0.03). Der Übersicht halber sind die Wasserstoffatome und Alkylsubstituenten nicht abgebildet. Die Energieskala bezieht sich auf die Vakuumenergie. Theoretisches Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

Erhöhung der Tunnelspannung auf -3.63 V sind Unterschiede zwischen einigen Molekülen noch deutlich sichtbar und ein geringer Anteil der Moleküle enthält ein „leeres“ Zentrum (Abb. 6.06, a). Als Folge der gemischtvalenten Adsorbatstruktur zeigt sich somit eine Umverteilung der tieferliegenden Ni $3d$ -Zustände.

Die Ergebnisse deuten auf eine wesentliche Veränderung der elektronischen Struktur in Abhängigkeit des jeweiligen Adsorptionsplatzes hin, was sich insbesondere in der energetischen Lage des Ni $3d_{z^2}$ -Zustands zeigt. Dabei sind selbst unter Verwendung hoher Tunnelspannungen Unterschiede zwischen den Molekülen sichtbar. Durch die Form des Ni $3d_{z^2}$ -Orbitals mit den senkrecht zur N_4 -Ebene des Liganden stehenden Orbitallappen besitzt dieses Orbital nicht nur eine markante Struktur in STM-Aufnahmen, sondern auch den größten Überlapp mit der Elektronendichte des Substrats. Auf Basis dieser Wechselwirkung wurde bereits eine chemische Bindung zum Metallsubstrat und damit verbunden eine Aufspaltung des $3d_{z^2}$ -Zustands des Zentralatoms postuliert.^[309,312] In dem vorliegenden ungewöhnlichen Fall ist diese Wechselwirkung jedoch abhängig vom Adsorptionsplatz und es liegt eine gemischtvalente Phase vor. Besonders interessant ist die Bindung zur Oberfläche und die energetische Lage des $3d_{z^2}$ -Zustands, da sich in *trans*-Position zur Substratoberfläche eine freie Koordinationsstelle am Zentralatom befindet. Dies ist für potentielle Anwendungen besonders relevant, da die Reaktivität gegenüber einem Gasmolekül maßgeblich durch die Lage des $3d_{z^2}$ -Orbitals beeinflusst wird.

Zusammengefasst weisen die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche in einer geordneten Adsorbatstruktur vorliegt, in der ein Teil der Moleküle einer Reduktion des Zentralatoms infolge eines Elektronentransfers von der Oberfläche unterliegen. Die daraus resultierende gemischtvalente Struktur ist auf eine Abhängigkeit dieser Wechselwirkung vom

jeweiligen Adsorptionsplatz zurückzuführen. Des Weiteren kommt es zu einer Umverteilung der tieferliegenden Ni 3d-Zustände, wie an dem 3d_{z²}-Zustand beobachtet wird.

Einfluss des Bedeckungsgrads auf die Adsorbatwechselwirkung

Ein Vergleich der Ni 2p_{3/2}-Region einer Ni(OEP)-Monolage (1.00 ML) mit dem Spektrum einer entsprechenden Submonolage (0.24 ML) deutet auf eine Abhängigkeit der zuvor diskutierten Wechselwirkung vom Bedeckungsgrad hin (Abb. 6.08). Die Einheit ML beschreibt die Bedeckung des Substrats mit Ni(OEP) und bezieht sich auf die normierte Intensität des C 1s-Signals relativ zur entsprechenden Signalintensität einer Ni(OEP)-Monolage, welche nach Desorption einer Multilage erhalten wurde. Im Spektrum der Submonolage (0.24 ML) wird die Ni 2p_{3/2}-Region deutlich von der Nickel(II)-Spezies bestimmt, während das Signal der reduzierten Nickelspezies kaum sichtbar ist (Abb. 6.08, *b*). Aus dem Verhältnis der Signalflächen ergibt sich ein Anteil von etwa 15% der reduzierten Spezies, während das Monolagenspektrum einen deutlich höheren Anteil von 34% aufweist (Abb. 6.08, *a*). In einer kleinschrittigen XPS-Bedeckungsreihe im Bereich von 0.24 ML bis 1.80 ML zeigt sich die Abhängigkeit der Ni 2p_{3/2}-Signale von der aufgedampften Menge Ni(OEP) (Abb. 6.08, *c*). Die jeweiligen Spektren sind im Anhang zusammengestellt (A-6.07, S. 327). Erst oberhalb einer Bedeckung von 0.65 ML Ni(OEP) nimmt der Anteil der reduzierten Spezies merklich bis hin zur Monolagenbedeckung von 1.00 ML zu. Eine weitere Erhöhung der Bedeckung trägt ausschließlich zum Nickel(II)-Signal bei, da die Moleküle in der zweiten Lage nicht in direkter Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat treten können. Demnach sind die verschiedenen Adsorptionsplätze von Ni(OEP), durch die es zur Ausbildung der gemischtvalenten Adsorbatsstruktur kommt, energetisch nicht gleichwertig. Bei niedrigen Bedeckungen liegt das Zentralatom von Ni(OEP) hauptsächlich als Nickel(II) vor. Folglich sind die Adsorptionsplätze, welche den Nickel(II)-Zustand stabilisieren, energetisch günstiger. Wenn eine Bedeckung von 0.65 ML erreicht wird, sind die energetisch günstigeren Adsorptionsplätze besetzt und die energetisch ungünstigeren Plätze werden bei höheren Bedeckungen belegt. Dieses Verhalten erscheint zunächst paradox, da die Adsorptionsplätze mit einer scheinbar stärkeren Wechselwirkung und einem Elektronentransfer von der

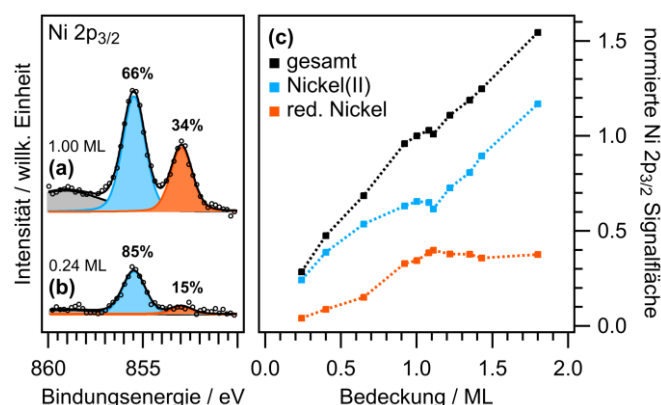


Abb. 6.08: Ni 2p_{3/2}-Spektren einer Ni(OEP)-Monolage (*a*, 1.00 ML) verglichen mit einer entsprechenden Submonolage (*b*, 0.24 ML). Die Spektren werden durch das Nickel(II)-Signal (*blau*) und das Signal einer reduzierten Nickelspezies (*orange*) beschrieben. Die normierten Flächen der Signale sowie die Summe beider Signale sind in Abhängigkeit der Bedeckung aufgetragen (*c*). Die Bedeckung entspricht der C 1s-Signalflächen relativ zur Signalfläche einer Monolage (1.00 ML). Die entsprechenden Spektren sind im Anhang (A-6.07, S. 327) gezeigt.

Oberfläche auf das Molekül energetisch benachteiligt sind. Allerdings muss an dieser Stelle beachtet werden, dass zur Adsorptionsenergie auch die Wechselwirkung des Liganden mit dem Metallsubstrat beiträgt. Die beschriebene Bedeckungsabhängigkeit ermöglicht eine gezielte Modifizierung des elektronischen Zustands des Zentralatoms durch die Variation der Bedeckung. Im Folgenden wird dieses Prinzip genutzt, um die Eigenschaften des Zentralatoms gezielt zu verändern.

Kodeposition von Ni(OEP) und H₂(OEP)

Die Untersuchungen zur Bedeckungsabhängigkeit haben gezeigt, dass nicht alle Adsorptionsplätze von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche energetisch äquivalent sind. Aufgrund dessen kann die Adsorption an den ungünstigeren Plätzen über den Bedeckungsgrad der Oberfläche gesteuert werden. In dem folgenden Experiment wird die freie Base H₂(OEP) als inertes „Füllmaterial“ eingesetzt, um eine geschlossene Lage aus einer zuvor präparierten Ni(OEP)-Submonolage zu generieren. Mithilfe von XP-Spektren der Ni 2p_{3/2}-Region können dafür Erkenntnisse über den elektronischen Zustand des zentralen Nickelatoms und den Anteil der reduzierten Nickelspezies gewonnen werden. Ni(OEP) und H₂(OEP) können anhand der N 1s-Region voneinander unterschieden werden (Abb. 6.09, *a*). Während Ni(OEP) lediglich ein einzelnes Signal aufweist, zeigt H₂(OEP) eine Aufspaltung der pyrrolischen (–NH–) und der iminischen Stickstofffunktionen (–N=). Anhand dieses charakteristischen Signals kann das Verhältnis der beiden Verbindungen Ni(OEP) und H₂(OEP) und damit die Zusammensetzung der adsorbierten Moleküllage abgeschätzt werden.

In dem Experiment wird zunächst eine Ni(OEP)-Submonolage (0.15 ML) auf die Oberfläche aufgebracht. Dem Ni 2p_{3/2} XP-Spektrum zufolge liegt lediglich ein Anteil von 12% der reduzierten Nickelspezies vor, während 88% im Nickel(II)-Zustand verbleibt. Diese Verteilung ist in guter Übereinstimmung mit der zuvor diskutierten Bedeckungsreihe. In einem zweiten Schritt wird auf die Ni(OEP)-Submonolage die freie Base H₂(OEP) aufgedampft, um so die Gesamtbedeckung der Oberfläche zu erhöhen. Nach der Deposition von 0.78 ML H₂(OEP) zeigt das Ni 2p_{3/2}-Spektrum eine deutliche Veränderung (Abb. 6.09, *b*). Der Anteil der reduzierten Nickelspezies ist auf 38% gestiegen, während der Anteil der Nickel(II)-Zentren bei 62% liegt. Dies entspricht etwa dem Verhältnis, das sich aus der Bedeckungsreihe für eine geschlossene Ni(OEP)-Monolage ergibt. Die entsprechenden N 1s XP-Spektren zeigen, dass die Signale von H₂(OEP) nicht beeinflusst werden und die freie Base erfolgreich als inertes „Füllmaterial“ fungiert.

Das Experiment kann ebenfalls in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden, wobei zunächst eine H₂(OEP)-Submonolage (0.55 ML) aufgedampft und die Oberfläche in einem zweiten Schritt durch die Deposition von Ni(OEP) (0.59 ML) vollständig bedeckt wird (Abb. 6.09, *c*). Dieses Vorgehen führt erneut zu einem Anteil von 38% reduzierter Nickelzentren.

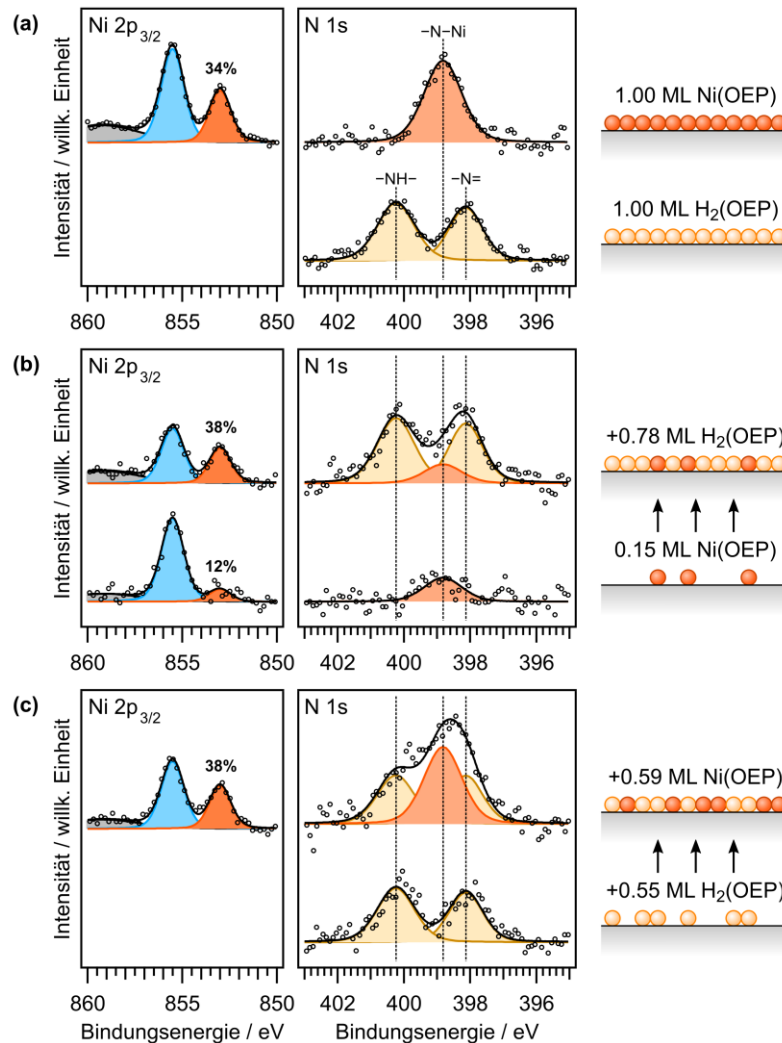


Abb. 6.09: Ni 2p_{3/2}- und N 1s-Spektren einer Ni(OEP)- und einer H₂(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (a) verglichen mit den Spektren zweier Kodepositions-Experimente (b, c). Der Anteil der reduzierten Nickelpezies einer Ni(OEP)-Submonolage (0.15 ML) kann durch die Postdeposition von H₂(OEP) (+0.78 ML) als inertes „Füllmaterial“ gezielt verändert werden (b). Das Experiment in umgekehrter Reihenfolge durch Präparation einer Submonolage H₂(OEP) und anschließendes Aufdampfen von Ni(OEP) (+0.59 ML) führt zu einem vergleichbaren Ergebnis (c).

NEXAFS: Unbesetzte Zustände im Valenzbereich

Anhand von NEXAFS-Spektren kann ein weiterer Einblick in die elektronische Struktur der gemischtvalenten Phase einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche erhalten werden. Dazu wird im Folgenden die Anregung aus dem Ni 2p-Rumpfniveau betrachtet und die entsprechende Ni L_{2,3}-Region einer Ni(OEP)-Multilage mit dem Spektrum einer Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche verglichen (Abb. 6.10). Als Referenz ist das Spektrum einer Ni(OEP)-Submonolage (0.5 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche gezeigt.

Das Spektrum der Multilage mit den oberflächenentkoppelten Molekülen (Abb. 6.10, a) weist jeweils eine Hauptanregungsbande in der Ni L₃- (856.6 eV) und eine in der Ni L₂-Region (873.3 eV) auf (Bande A). In der Ni L₃-Region ist eine weitere Bande (858.5 eV) deutlich erkennbar (Bande B). Die

Bande A wird der Anregung aus dem Ni 2p-Niveau in das unbesetzte Orbital mit Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter (Abb. 6.07, LUMO+2) zugeordnet.^[364,365,395] In der Literatur wird Bande B einer Anregung in unbesetzte π^* -Orbitale des Liganden zugeordnet, welche die anti-bindende Kombination einer Metall-Rückbindung ($\text{Ni } 3d_{\pi} \rightarrow \text{N } 2p_{\pi^*}$) darstellen.^[364] Das Spektrum einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (Abb. 6.10, a) besitzt insgesamt eine ähnliche Struktur wie das Spektrum der Multilage, was darauf zurückzuführen ist, dass laut XPS 66% der Nickelzentren im Nickel(II)-Zustand verbleiben. In dem Monolagenspektrum weist die Hauptanregungsbande jedoch eine auffällige Schulter bei niedrigeren Photonenenergien auf, die auf die reduzierte Nickelspezies zurückzuführen ist. In der Ni(OEP)-Submonolage auf der Cu(111)-Oberfläche liegen alle Moleküle in der reduzierten Form vor. Die entsprechende Ni L_3 -Region zeigt hier lediglich eine erkennbare Bande, die bei der Photonenenergie der Schulter von Bande A der Ni(OEP)-Monolage auf Ag(111) liegt. Dies ist in Einklang mit der Zuordnung dieses Signals zu der reduzierten Nickelspezies.

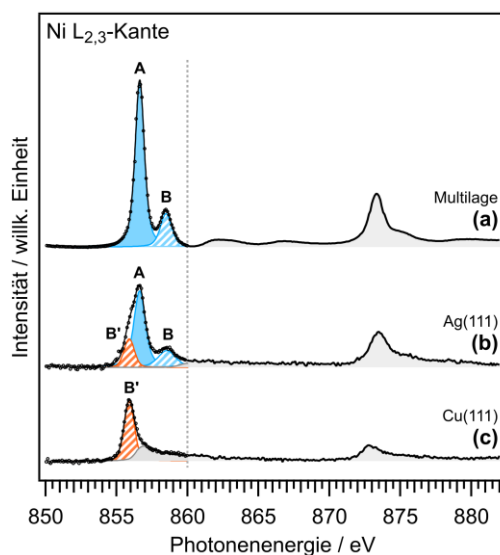


Abb. 6.10: Ni $L_{2,3}$ -Kante einer Ni(OEP)-Multilage (a) und einer Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (b) sowie einer Submonolage (0.5 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche (c). Im Energiebereich von 850 eV bis 860 eV wird das Spektrum durch drei Anregungsbanden (A, B, B') beschrieben, die eine mögliche Zusammensetzung des Signals wiedergeben (vgl. Abb. 6.11). Die Messungen wurden jeweils bei einem Winkel zwischen dem Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen von $\theta = 53^\circ$ durchgeführt. Messmethode: Probenstrom.

Die veränderte Form des Absorptionsspektrums der reduzierten Nickelspezies lässt sich auf den Elektronentransfer von der Oberfläche in die unbesetzten Zustände des Zentralatoms zurückführen. Eine Möglichkeit ist, dass im Zuge dieser Wechselwirkung bei der reduzierten Nickelspezies das vormals unbesetzte Orbital mit $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter (Abb. 6.07, LUMO+2) vollständig besetzt wird und die Anregung aus dem Ni 2p-Rumpfniveau in dieses Orbital nicht weiter möglich ist. Infolgedessen kann Bande A im Falle der reduzierten Spezies nicht beobachtet werden. Das sichtbare Signal der reduzierten Spezies ist damit einer Anregung in energetisch höherliegende Orbitale zuzuordnen und entspricht dem Übergang der Bande B der Nickel(II)-Zentren. Dieses Signal wird daher als Bande B' bezeichnet und ist im Vergleich zu Bande B der Nickel(II)-Spezies um 2.6 eV zu niedrigeren Photonenenergien verschoben. Dies korreliert mit den XP-Spektren, in denen die Bindungsenergie des Ni 2p-Niveaus der

reduzierten Spezies im Vergleich zum Signal der Nickel(II)-Spezies um 2.5 eV bzw. 2.3 eV zu niedrigerer Energie verschoben ist. Nach diesem Modell (Abb. 6.11) käme es infolge des Elektronentransfers von der Oberfläche zu einer vollständigen Besetzung des vorherigen LUMO+2, wodurch das Zentralatom formal als neutrales Nickel(0) vorläge.

In der Literatur wurde hingegen berichtet, dass es im Falle von Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche zu einer einfachen Besetzung des entsprechenden Orbitals mit Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter kommt und ein Nickel(I)-Komplex erhalten wurde.^[372,388,390,396] Ausgehend davon wurde das adsorbierte Ni(TPP) in Zusammenhang mit dem Naturstoff Koenzym F₄₃₀ gebracht, der im Kern aus einem Nickel(I)-Corphin besteht.^[396] Gegen diese Beschreibung spricht, dass die Experimente auf der reaktiven Cu(100)-Oberfläche durchgeführt wurden, was einer Stabilisierung von einfach besetzten Molekülzuständen entgegensteht. Signifikante Unterschiede hinsichtlich der Wechselwirkung von Ni(TPP) und Ni(OEP) mit der Oberfläche sind nicht auszuschließen, da die sperrigen Phenylsubstituenten des TPP-Liganden möglicherweise zu einem erhöhten Abstand des Zentralatoms zur Metalloberfläche führen.

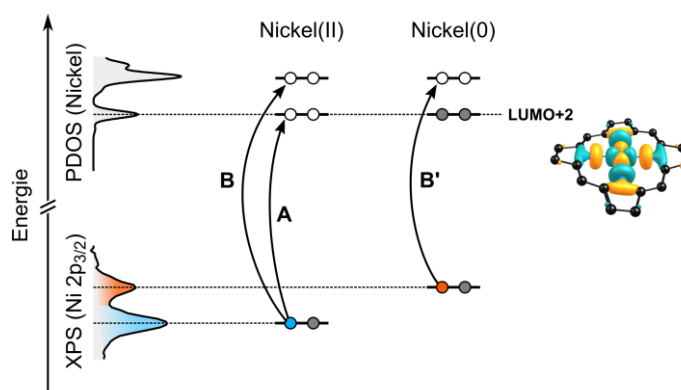


Abb. 6.11: Schematische Darstellung der Anregungen aus dem Ni $2p_{3/2}$ -Rumpfniveau eines Nickel(II)-Zentralatoms und eines Nickel(0)-Zentralatoms nach Elektronentransfer von der Oberfläche. Bei der reduzierten Nickelpezies ist eine Anregung in das nun besetzte LUMO+2 nicht mehr möglich. Die Valenzregion ist hier durch die PDOS des zentralen Nickelatoms von Ni(OEP) in der Gasphase skizziert. Die Beschreibung des Rumpfniveaus erfolgt durch XPS der Ni $2p_{3/2}$ -Region. Theoretisches Niveau (PDOS): PBE0/def2-TZVPP.

Die Messung von NEXAFS-Spektren in Abhängigkeit des Winkels der einfallenden polarisierten Anregungsstrahlung ermöglicht es, Rückschlüsse auf die Symmetrie der beteiligten Molekülzustände zu ziehen. In vorangegangenen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass Nickel(II)-Porphyrine und deren adsorbierte Monolagen einen Dichroismus des Ni $L_{2,3}$ -Signals aufweisen.^[364,396] Um einen weiteren Einblick in die Valenzstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche zu erhalten, werden die Spektren verschiedener Bedeckungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln der Anregungsstrahlung miteinander verglichen (Abb. 6.12, *a-c*). Als Referenz wird das Spektrum einer Ni(OEP)-Submonolage auf der Cu(111)-Oberfläche hinzugezogen (Abb. 6.12, *d*). Die dargestellte Region zeigt ausschließlich das Ni L_3 -Signal, wobei die gesamte Ni $L_{2,3}$ -Region im Anhang gezeigt wird (A-6.08, S. 327 und A-6.09, S. 328). Das zuvor eingeführte Modell der Banden A, B und B' (vgl. Abb. 6.11) wird weiterhin verwendet, um den Dichroismus in der Ni L_3 -Region zu diskutieren. Die dazugehörigen

winkelabhängigen NEXAFS-Spektren von der C K- und der N K-Region von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche befinden sich im Anhang (A-6.10, S. 328).

In einer Ni(OEP)-Submonolage von 0.4 ML auf der Ag(111)-Oberfläche liegt dem XP-Spektrum zufolge nur ein geringer Anteil der reduzierten Nickelspezies vor (vgl. Bedeckungsreihe, Abb. 6.08). Dementsprechend ist das Signal der reduzierten Spezies (Bande B') in den entsprechenden NEXAFS-Spektren kaum sichtbar (Abb. 6.12, a). Bande A zeigt einen Dichroismus, wobei die Intensität dieser Bande bei einem Winkel ϑ des Feldvektors der einfallenden Strahlung relativ zur Oberflächennormalen von 90° (s-polarisiert) im Vergleich zu $\vartheta = 53^\circ$ zunimmt. Durch einen kleinen Winkels ϑ von 25° (p-polarisiert) nimmt die Intensität deutlich ab, sinkt allerdings nicht auf null. Bei einer Monolage (1.0 ML) liegt der Anteil der reduzierten Nickelspezies dem XP-Spektrum zufolge bei 34% (vgl. Abb. 6.08). Damit geht einher, dass die Bande B', welche der reduzierten Spezies zugeordnet wird, nun deutlich erkennbar ist (Abb. 6.12, b). Im Gegensatz zu Bande A weisen die Banden B und B' keinen signifikanten Dichroismus auf. Wird die Bedeckung von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche über eine Monolage hinaus erhöht, so tragen die Moleküle in der zweiten Lage ausschließlich zum Nickel(II)-Signal bei, da sie nicht im direkten Kontakt mit der Metalloberfläche stehen. Folglich sinkt der Anteil der reduzierten Nickelspezies nach der Erhöhung der Bedeckung auf 1.1 ML. Dementsprechend nimmt die Intensität der Banden A und B im Vergleich zur Bande B' zu (Abb. 6.12, c). Der Dichroismus von Bande A bleibt erhalten. Die Ni(OEP)-Submonolage (0.5 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche enthält ausschließlich die reduzierte Nickelspezies. Die Bande B' zeigt hier einen schwachen Dichroismus. Die Intensität nimmt dabei von s-polarisierter Anregungsstrahlung ($\vartheta = 90^\circ$) hin zu p-polarisierter Anregungsstrahlung ($\vartheta = 25^\circ$) leicht ab.

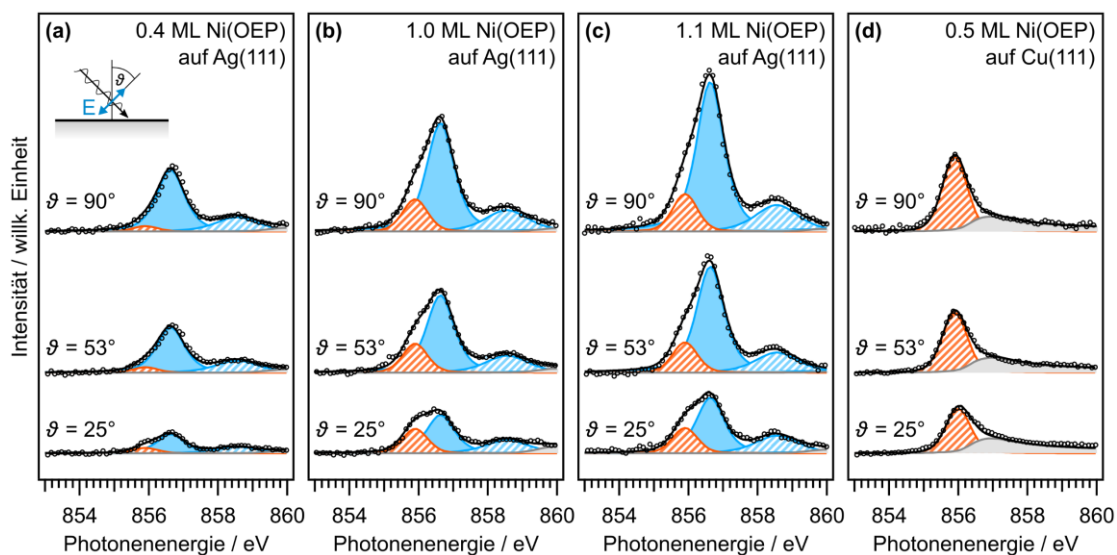


Abb. 6.12: Ni L_3 -Kante für verschiedene Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche (a–c) sowie für Ni(OEP)-Submonolage (0.5 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche (d). Die Messungen erfolgten unter den angegebenen Winkeln ($\vartheta = 25^\circ, 53^\circ, 90^\circ$) zwischen Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen. Messmethode: Probenstrom.

Die Intensität im NEXAFS-Spektrum bzw. die Übergangswahrscheinlichkeit unter Verwendung von linear polarisierter Strahlung ist am höchsten, wenn der Feldvektor der einfallenden Strahlung parallel

zum Übergangsdipolmoment des entsprechenden Übergangs steht. Umgekehrt findet keine Anregung statt, wenn der Feldvektor der einfallenden Strahlung senkrecht zum Übergangsdipolmoment ausgerichtet ist. Im Allgemeinen wird das Übergangsdipolmoment von dem Rumpfniveau, aus dem die Anregung stattfindet, und dem Zielzustand, in welchen das Elektron angeregt wird, bestimmt. Im Falle der Ni L_{2,3}-Kante wird die Anregung aus dem Ni 2p-Niveau betrachtet, welches sich aus orthogonal zueinanderstehenden Komponenten (2p_x, 2p_y, 2p_z) zusammensetzt. An dieser Stelle wird die vollständig besetzte 2p-Schale bzw. L-Schale vereinfacht als totalsymmetrisch betrachtet. Auf Basis dieser Näherung hängt die Übergangswahrscheinlichkeit lediglich von der Ausrichtung des Zielzustands zum Feldvektor der einfallenden Strahlung ab. Auf diese Weise kann der beobachtete Dichroismus von Bande A in den Spektren von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche durch die Symmetrie des unbesetzten Orbitals erklärt werden, in welches das Ni 2p-Rumpfelektron angeregt wird. Dieses Molekülorbital entspricht der anti-bindenden Kombination des Ni 3d_{x²-y²}-Atomorbitals und eines Ligandenorbitals. Bande B weist im Falle von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche keine signifikante Winkelabhängigkeit auf. In der Literatur wird diese Bande einer Anregung in ein π*-Ligandenorbital zugeordnet, welches durch Rückbindungsanteile Ni 3d_π-Beiträge besitzt.^[364] Diese Zuordnung steht jedoch aufgrund des fehlenden Dichroismus von Bande B in Widerspruch zu den experimentellen Daten. Die Bande B' der reduzierten Nickelspezies weist im Falle von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche ebenfalls keinen Dichroismus auf. Diese Beobachtung korreliert mit der Zuordnung dieser Bande zu dem analogen Übergang von Bande B. Auf der Cu(111)-Oberfläche ist eine geringe Winkelabhängigkeit der Intensität von Bande B' erkennbar. Dies kann durch die starke Bindung des Moleküls an das Substrat hervorgerufen werden, durch die es zu einer Deformation des Ni 4s-Orbitals unter Aufhebung der Symmetrie kommt. Eine komplexere Struktur der Bande B', wie sie für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben wurde, wäre ebenfalls denkbar.^[396]

Es konnten zwei unterschiedliche Nickelspezies anhand der NEXAFS-Spektren der gemischtvalenten Phase von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche unterschieden werden. Zudem wurde eine große Ähnlichkeit der reduzierten Spezies auf Ag(111)- zu den Molekülen auf der Cu(111)-Oberfläche beobachtet. Die Spektren konnten anhand eines Modells erklärt werden, bei dem Bande A dem Übergang in einen σ*-Zustand mit Ni 3d_{x²-y²}-Charakter entspricht, der nur im Nickel(II)-Zustand sichtbar ist. Bande B hingegen entspricht der Anregung in das unbesetzte Ni 4s-Orbital und ist auch im Falle der reduzierten Nickelspezies als Bande B' zu erkennen. Die Verschiebung zwischen Bande B und B' ist auf Unterschiede im Ni 2p-Rumpfniveau zurückzuführen, aus dem die Anregung stattfindet. Die Bande A wird im Spektrum der reduzierten Spezies nicht beobachtet, was auf eine vollständige Besetzung des σ*-Zustands in der reduzierten Nickelspezies durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche schließen lässt.

Mithilfe des einfachen vorgestellten Modells lassen sich die experimentellen Spektren erklären. Es ist jedoch anzunehmen, dass die beobachteten Absorptionen aus einer deutlich komplexeren Struktur resultieren. Zudem steht das Modell im Widerspruch zu vorangegangenen Beschreibungen der Ni L-Kante von Ni(OEP) aus der Literatur, in denen jedoch der experimentell beobachtete Dichroismus nicht erklärt werden konnte.^[364] Aus diesem Grund ist das untersuchte System Ni(OEP) auf Ag(111) und

Cu(111) besonders interessant für weitergehende Forschungsprojekte. Mithilfe quantenchemischer Rechnungen könnte beispielsweise die Absorptionsstruktur der Ni L-Region weiter aufgeklärt werden.

6.4 Vergleich der Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-, der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche

Im Folgenden werden Ni(OEP)-Monolagen auf der Ag(111)-, der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche (Abb. 6.13) miteinander verglichen, um den Einfluss des jeweiligen Substratgitters auf die gemischtvalente Adsorbatstruktur zu untersuchen. Das hexagonale Gitter der Ag(111)-Oberfläche besitzt mit 13.8 nm^{-2} die höchste Anzahl an Oberflächenatomen pro Fläche. Die Ag(100)-Oberfläche weist mit einem quadratischen Gitter eine geringere Dichte an Oberflächenatomen von 12.0 nm^{-2} auf. Das rechteckige Gitter der Ag(110)-Oberfläche besitzt die geringste Anzahl an Oberflächenatomen pro Fläche von 8.5 nm^{-2} . Daraus lässt sich der allgemeine Trend für die Oberflächenenergie und die Reaktivität von $\text{Ag}(110) > \text{Ag}(100) > \text{Ag}(111)$ ableiten.

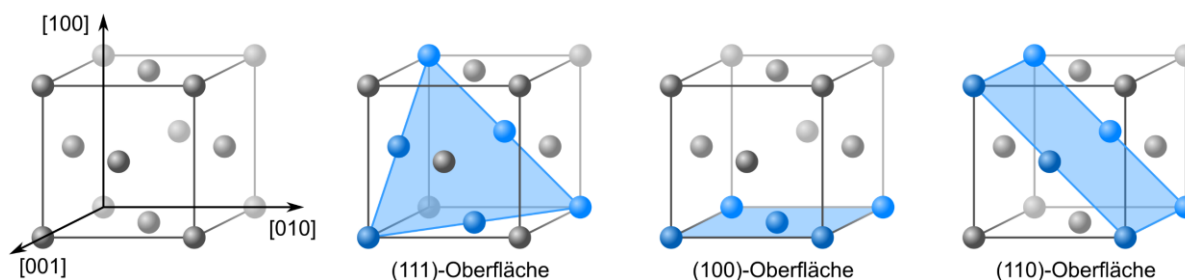


Abb. 6.13: Ausgewählte Oberflächengitter (*blau*), die sich aus der isometrischen Darstellung der Elementarzelle einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur ableiten lassen.

Ni 2p-Spektren

Die Ni 2p-Spektren der geschlossenen Ni(OEP)-Monolagen auf den verschiedenen Silberoberflächen unterscheiden sich deutlich von dem Spektrum der Moleküle in der Multilage (Abb. 6.14). Alle Spektren der Monolagen weisen in der Ni $2p_{3/2}$ - und der Ni $2p_{1/2}$ -Region ein zusätzliches Signal bei niedrigeren Bindungsenergien auf, welches einer reduzierten Nickelspezies zugeordnet werden kann (vgl. Kapitel 6.3, S. 117). Zudem lassen sich zwischen den einzelnen Monolagenspektren deutliche Unterschiede erkennen. Im Wesentlichen zeigt sich ein verändertes Verhältnis der Intensität des Nickel(II)-Signals zum Signal der reduzierten Nickelspezies. Während der Anteil der reduzierten Nickelspezies der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche bei 34% liegt, steigt dieser im Falle der Ag(100)-Oberfläche auf 61%. Auf der Ag(110)-Oberfläche ist der Anteil der reduzierten Nickelspezies mit 80% am größten. Dieses Verhalten von Ni(OEP) korreliert somit mit dem allgemeinen Trend für die Oberflächenenergie und Reaktivität der unterschiedlichen Oberflächen.

Anhand dieser Ni 2p-Spektren kann somit gezeigt werden, wie sich das Verhältnis zwischen Nickel(II)-Zentren und der reduzierten Nickelspezies durch eine Änderung der Oberflächenstruktur des Substrats modifizieren lässt. Das Spektrum der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche lässt

sich dabei, ähnlich wie im Falle auf der Ag(111)-Oberfläche), auf eine gemischtvalente Adsorbatstruktur zurückführen, wie nachfolgend durch LEED, STM und UPS bestätigt wird. Zudem wird gezeigt, dass die Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche keine gemischtvalente Adsorbatstruktur aufweist und der geringe Anteil an Nickel(II)-Zentren auf Defekte oder eine partielle zweite Lage zurückzuführen ist.

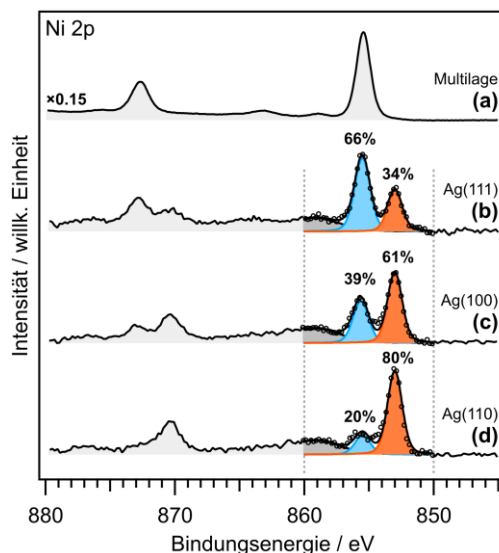


Abb. 6.14: Vergleich des Ni 2p-Spektrums einer Ni(OEP)-Multilage (a) mit den entsprechenden Monolagenspektren von Ni(OEP) auf der Ag(111)- (b), der Ag(100)- (c) und der Ag(110)-Oberfläche (d). Die Ni 2p_{3/2}-Region wird im Bereich von 850 eV bis 860 eV durch eine Funktion für den Nickel(II)-Zustand (blau) und eine für die reduzierte Spezies (rot) beschrieben.

LEED-Beugungsmuster: Zusammenhang zwischen Adsorbat- und Substratgitter

Der Zusammenhang zwischen Adsorbatgitter und dem Oberflächengitter des Substrats kann mithilfe von LEED-Beugungsmustern untersucht werden. Das Beugungsmuster der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche wurde bereits mit einem inkommensurablen Adsorbatgitter beschrieben, welches eine sogenannte *point-on-line coincidence* aufweist (vgl. S. 119). Diese inkommensurable Überstruktur spricht dafür, dass das Adsorbatgitter durch laterale intermolekulare Wechselwirkungen der Moleküle bestimmt wird. Daraus resultiert eine Vielzahl verschiedener Adsorptionsplätze auf der Ag(111)-Oberfläche.

Das Beugungsmuster der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche kann ebenfalls mit einer inkommensurablen Überstruktur der Moleküle beschrieben werden (Abb. 6.15). Das verzerrt hexagonale Adsorbatgitter ist dabei identisch mit dem Gitter, welches im Falle der Ag(111)-Oberfläche gefunden wurde. Die hohe Anzahl an Signalen in dem Beugungsmuster kann auf die Anwesenheit verschiedener Rotations- und Spiegeldomänen auf den Symmetrieachsen des quadratischen Substratgitters zurückgeführt werden. Analog zu der Ag(111)-Oberfläche wird die Adsorbatstruktur der Moleküle auf der Ag(100)-Oberfläche durch laterale Wechselwirkungen der Moleküle untereinander bestimmt. Aus der inkommensurablen Überstruktur ergibt sich wiederum eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptionsplätze.

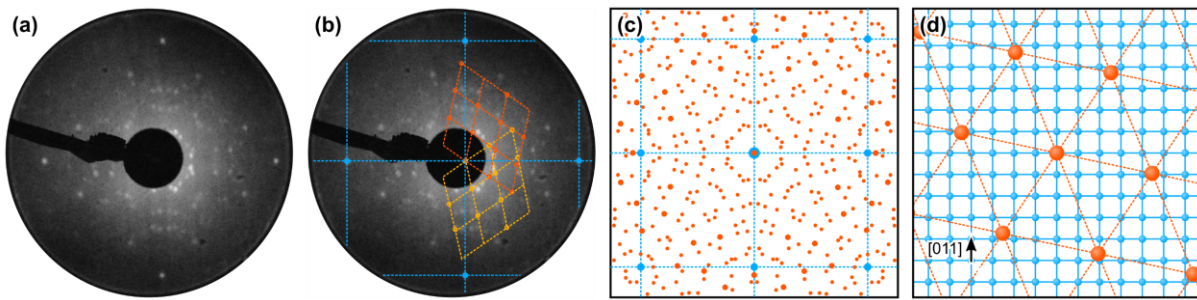


Abb. 6.15: LEED-Beugungsbild einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche (a). Die Reflexe können den 1×1 -Substratsignalen (blau) und einem inkommensurablen Adsorbatgitter (orangefarben) zugeordnet werden (b). Zudem ist das Gitter einer Spiegeldomäne gezeigt (gelb). Das Beugungsmuster kann mit den berechneten Reflexen (c) einer möglichen Adsorbatstruktur im Realraum (d) beschrieben werden. Dabei sind die Adsorbatsignale und die Molekülpositionen orangefarben und das Substratgitter blau dargestellt. Verwendete Energie des Elektronenstrahls: 50 eV.

Im Gegensatz zu der Ag(111)- und der Ag(100)-Oberfläche kann das Beugungsmuster der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche mit einer kommensurablen Ag(110)- $c(8 \times 4)$ -Ni(OEP)-Überstruktur erklärt werden (Abb. 6.16). Die Adsorbatstruktur zeigt dabei eine deutlich geringere Moleküldichte als auf den anderen beiden Oberflächen. Dieser Unterschied kann auf die stärkere Wechselwirkung der Moleküle mit der Ag(100)-Oberfläche zurückgeführt werden. Das Adsorbatgitter wird – im Gegensatz zu den beiden anderen Oberflächen – vom Substratgitter bestimmt und nicht von den lateralen Wechselwirkungen der Moleküle untereinander.

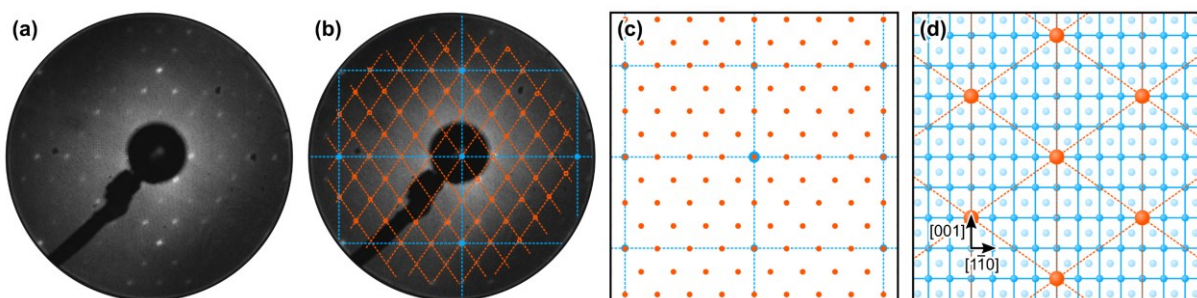


Abb. 6.16: LEED-Beugungsbild einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche (a). Die Signale lassen sich durch eine Ag(110)- $c(8 \times 4)$ -Ni(OEP)-Überstruktur erklären (b). Das Beugungsmuster kann mit den berechneten Signalen (c) und der entsprechenden Adsorbatstruktur im Realraum (d) verglichen werden. Dabei sind die Adsorbatsignale und die Molekülpositionen orangefarben und das Substratgitter blau dargestellt. Verwendete Energie des Elektronenstrahls: 48 eV.

Anhand der Beugungsbilder kann gezeigt werden, dass die inkommensurable Überstruktur auf der Ag(111)- und der Ag(100)-Oberfläche zu einer Vielzahl an unterscheidbaren Adsorptionsplätzen führt, was im Zusammenhang mit der gemischtvalenten Struktur der Nickelzentren steht. Die Parameter des Adsorbatgitters werden dabei von den lateralen Molekülwechselwirkungen bestimmt. Im Gegensatz dazu lässt sich bei der kommensurablen Überstruktur auf der Ag(110)-Oberfläche, die durch das Substratgitter bestimmt wird, keine gemischtvalente Struktur beobachten. Das LEED-Beugungsmuster, welches keine unterscheidbaren Adsorptionsplätze zeigt, befindet sich damit in Einklang. Daraus resultiert, dass die Nickelzentren hauptsächlich im reduzierten Zustand vorliegen.

STM-Aufnahmen und UP-Spektren: Betrachtung der Valenzstruktur

Die Adsorbatstruktur einer gemischtvalenten Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche kann mittels STM näher untersucht werden. Dabei sollen Informationen über die besetzten Zustände in der Valenzregion aus Aufnahmen mit verschiedenen Tunnelspannungen erhalten werden (Abb. 6.17, *a–d*). Anhand der UP-Spektren der Ni(OEP)-Monolagen auf der Ag(111)-, der Ag(100) und der Ag(110)-Oberfläche können die besetzten Zustände der Adsorbatstrukturen auf den verschiedenen Oberflächen verglichen werden (Abb. 6.17, *e*). Die STM-Aufnahmen zeigen im Allgemeinen die verzerrt hexagonale Anordnung der Moleküle. Bei der Verwendung einer niedrigen negativen Tunnelspannung von -0.48 V sind keine Höhenunterschiede zwischen den einzelnen Molekülzentren sichtbar (Abb. 6.17, *d*). Allerdings erscheint das periphere Ligandengerüst mit den Ethylsubstituenten bei einigen Molekülen insgesamt höher. Im UP-Spektrum lässt sich im Bereich zwischen 0.6 eV und der Fermi-Kante ein schwaches Signal erkennen, welches von der Ag(111)- über die Ag(100)- bis hin zur Ag(110)-Oberfläche an Intensität gewinnt. Die entsprechende besetzte Zustandsdichte in diesem Bereich ist auf den Ladungstransfer von der Oberfläche in vormals unbesetzte Molekülorbitale des Ni(OEP) zurückzuführen. Durch Erhöhung der negativen Tunnelspannung auf -1.03 V können auf den Aufnahmen Unterschiede zwischen den Molekülzentren beobachtet werden, da einige Zentren tiefer zu liegen scheinen als andere

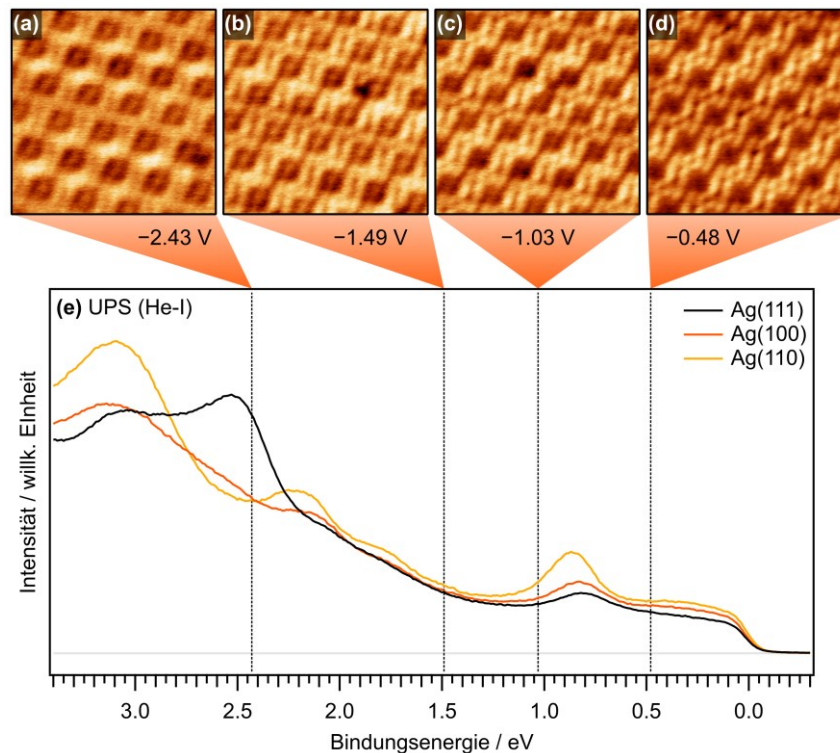


Abb. 6.17: Vergleich von STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche unter Verwendung unterschiedlicher Tunnelparameter (*a–d*) mit UP-Spektren (*e*) einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)- (*schwarz*), der Ag(100)- (*orangefarben*) und der Ag(110)-Oberfläche (*gelb*). Die STM-Aufnahmen bilden einen Bereich von 8.0×8.0 nm² ab. Die gestrichelten vertikalen Linien in den Spektren markieren die verwendete negative Tunnelspannung der einzelnen STM-Aufnahmen. Verwendete Tunnelparameter: (*a*) $U = -2.43$ V, $I = -0.20$ nA; (*b*) $U = -1.49$ V, $I = -0.20$ nA; (*c*) $U = -1.03$ V, $I = -0.20$ nA; (*d*) $U = -0.48$ V, $I = -0.20$ nA.

(Abb. 6.17, *c*). Im UP-Spektrum ist im Bereich von 0.7 eV bis 1.1 eV ein weiteres Signal zu erkennen. Die Intensität dieses Signals nimmt analog zum Signal zwischen 0.6 eV und der Fermi-Kante von der Ag(111)- über die Ag(100)- bis hin zur Ag(110)-Oberfläche zu. Die Signale können ebenfalls dem Ladungstransfer von der Metalloberfläche auf das Molekül zugeordnet werden. Im Falle der Ag(110)-Oberfläche ist eine geringe Verschiebung des Signals zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Bei einer Tunnelspannung von -1.49 V weisen die Molekülzentren eine markante Erhebung auf (Abb. 6.17, *b*). Diese markante Erhebung lässt darauf schließen, dass es sich dabei um Zustände mit Ni $3d_{z^2}$ -Atomorbitalcharakter handelt. Eine weitere Erhöhung der negativen Tunnelspannung auf -2.43 V zeigt keine deutlichen Veränderungen in den STM-Aufnahmen.

Die STM-Aufnahmen der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche unterscheiden sich erheblich von denen der Ag(111)-Oberfläche, bei welchen sogar bei hohen negativen Tunnelspannungen deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Molekülzentren zu beobachten sind. Auf der Ag(100)-Oberfläche sind die Unterschiede zwischen den Zentren vielmehr auf den unmittelbaren Valenzbereich begrenzt. Damit einhergehend zeigen UP-Spektren selbst in den energetisch tieferliegenden Zuständen (> 2 eV) einen deutlichen Unterschied zwischen den beiden Oberflächen. Obwohl die Ni(OEP)-Monolage sowohl auf der Ag(111)- als auch auf der Ag(100)-Oberfläche eine gemischtvalente Adsorbatstruktur ausbildet, unterscheiden sich diese Strukturen grundlegend voneinander.

In den STM-Aufnahmen auf der Ag(110)-Oberfläche weisen die Moleküle der Ni(OEP)-Monolage im Vergleich zu den kompakteren Strukturen auf den beiden anderen Oberflächen größere Abstände zueinander auf (Abb. 6.18, *a-e*). Bei niedrigen negativen Tunnelspannungen von -0.86 V und -1.13 V erscheinen die Molekülzentren flach und es können keine signifikanten Unterschiede zwischen den Molekülen beobachtet werden (Abb. 6.18, *d, e*). Die entsprechenden Zustände können analog den anderen Oberflächen dem Ladungstransfer von der Metalloberfläche in das vormals unbesetzte Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Orbital oder in π^* -Ligandenorbitalen zugeordnet werden. Dies ist in Einklang mit den vorher diskutierten STM-Aufnahmen, die ein flaches aber gefülltes Molekülzentrum zeigen. Im UP-Spektrum weisen die entsprechenden Signale von Ni(OEP) auf der Ag(110)-Oberfläche eine höhere Intensität auf als die Signale der anderen Oberflächen (Abb. 6.18, *f*), was wiederum in Einklang mit den XP-Spektren ist. Eine Erhöhung der negativen Tunnelspannung auf -1.68 V führt bei den STM-Aufnahmen zu einem hellen markanten Zentrum, welches auf die Lage des Ni $3d_{z^2}$ -Zustands zurückzuführen ist (Abb. 6.18, *c*). Aufnahmen bei einer negativen Tunnelspannung von -2.36 V oder -2.84 V zeigen keine weitere deutliche Veränderung (Abb. 6.18, *a, b*).

Demnach liegt auf der Ag(110)-Oberfläche im Gegensatz zu den anderen Oberflächen keine gemischtvalente Adsorbatstruktur in der Ni(OEP)-Monolage vor. In den STM-Aufnahmen werden keine Unterschiede zwischen den einzelnen Molekülzentren beobachtet und die Moleküle liegen vollständig in der reduzierten Form vor. Der geringe Nickel(II)-Anteil im Ni 2p-Signal ist wahrscheinlich auf Moleküle in der zweiten Lage oder auf Defekte zurückzuführen.

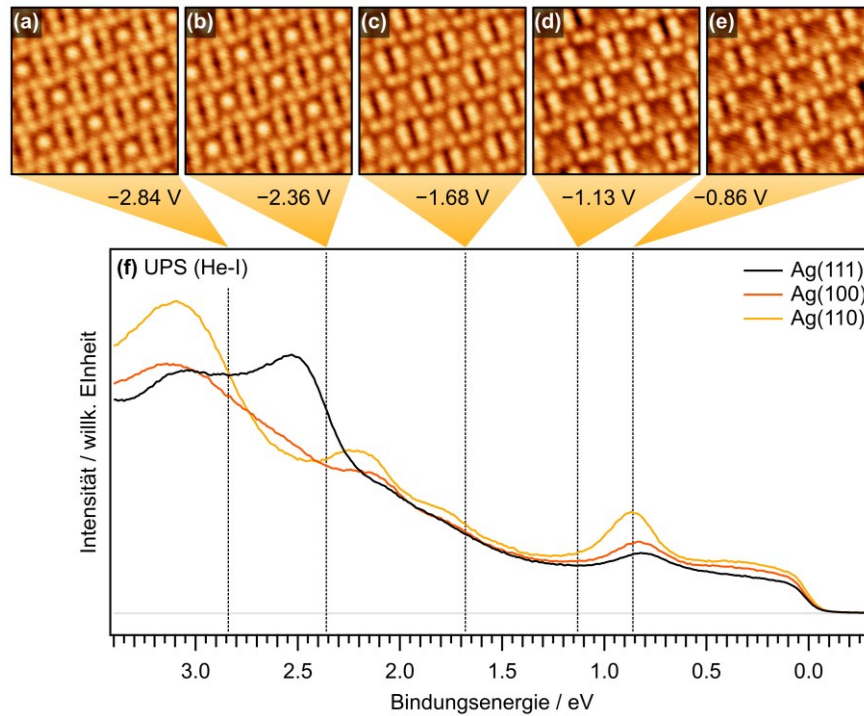


Abb. 6.18: Vergleich von STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche unter Verwendung unterschiedlicher Tunnelparameter (*a–e*) mit UP-Spektren (*f*) einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)- (*schwarz*), der Ag(100)- (*orangefarben*) und der Ag(110)-Oberfläche (*gelb*). Die STM-Aufnahmen bilden einen Bereich von $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$ ab. Die gestrichelten vertikalen Linien in den Spektren markieren die verwendete negative Tunnelspannung der einzelnen STM-Aufnahmen. Verwendete Tunnelparameter: (*a*) $U = -2.84 \text{ V}$, $I = -0.09 \text{ nA}$; (*b*) $U = -2.36 \text{ V}$, $I = -0.08 \text{ nA}$; (*c*) $U = -1.68 \text{ V}$, $I = -0.10 \text{ nA}$; (*d*) $U = -1.13 \text{ V}$, $I = -0.10 \text{ nA}$; (*e*) $U = -0.86 \text{ V}$, $I = -0.08 \text{ nA}$.

Einfluss der Bedeckung auf die gemischtvalente Adsorbatstruktur

An dieser Stelle folgt eine Untersuchung der Abhängigkeit der gemischtvalenten Adsorbatstruktur vom Bedeckungsgrad. Dazu werden jeweils die Ni $2p_{3/2}$ -Region einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)- (Abb. 6.19, *a*) und der Ag(100)-Oberfläche (*d*) mit den entsprechenden Submonolagen (*b*, *e*) verglichen. Weitere Spektren unterschiedlicher Bedeckungen befinden sich im Anhang (A-6.11, S. 329). Ähnlich wie auf der Ag(111)-Oberfläche ist im Falle der Ag(100)-Oberfläche eine Abhängigkeit des Ni $2p_{3/2}$ -Signals von der Bedeckung deutlich sichtbar. Aus dem Verhältnis des Nickel(II)-Signals (*blau*) und des Signals der reduzierten Nickelspezies (*orangefarben*) lässt sich ableiten, dass bei einer Ni(OEP)-Submonolage (0.51 ML) auf der Ag(100)-Oberfläche lediglich 28% der Nickelzentren in der reduzierten Form vorliegen. Bei einer vollständigen Monolagenbedeckung liegt der Anteil der reduzierten Nickelspezies bei etwa 61%. Eine Erhöhung der Bedeckung über eine Monolage hinaus trägt wiederum zum Nickel(II)-Signal bei, da die zusätzlichen Moleküle in der zweiten Lage keinen direkten Kontakt zur Oberfläche haben und somit keinem Ladungstransfer unterliegen. Analog zu den Untersuchungen auf der Ag(111)-Oberfläche (vgl. Abb. 6.08) kann auch hier die Bedeckungsgradabhängigkeit dadurch erklärt werden, dass die verschiedenen Adsorptionsplätze energetisch nicht gleichwertig sind. Demnach sind die Plätze, auf denen eine Reduktion des Zentralatoms infolge eines

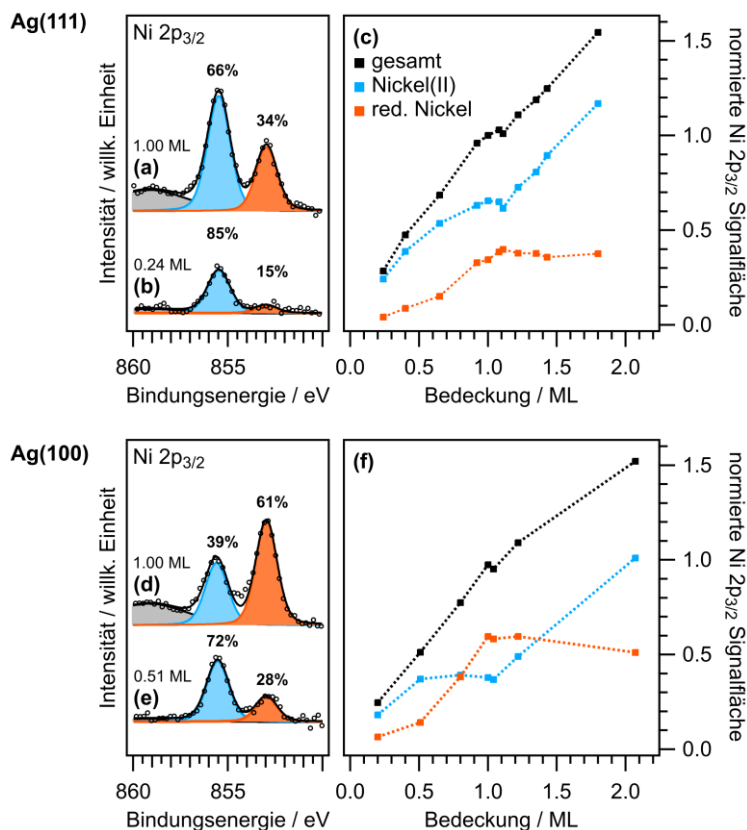


Abb. 6.19: Bedeckungsabhängigkeit des Ni 2p_{3/2}-Signals von Ni(OEP) auf der Ag(111)- (*a–c*) und der Ag(100)-Oberfläche (*d–f*). Gezeigt ist der Vergleich des Spektrums einer Ni(OEP)-Monolage (*a*, 1.00 ML) mit einer Submonolage (*b*, 0.24 ML) auf der Ag(111)-Oberfläche sowie eine Auftragung der normierten Signalfäche der einzelnen Spezies in Abhängigkeit der Bedeckung (*c*). Dem gegenübergestellt sind die Spektren einer Ni(OEP)-Monolage (*d*, 1.00 ML) und einer Submonolage (*e*, 0.51 ML) auf der Ag(100)-Oberfläche sowie eine Auftragung der normierten Signalfächen (*f*). Die Bedeckung entspricht der C 1s-Signalfächen relativ zur Signalfäche einer Monolage (1.00 ML). Die entsprechenden Spektren sind im Anhang (A-6.11, S. 329) gezeigt.

Ladungstransfers von der Oberfläche stattfindet, energetisch ungünstiger. Insgesamt kann auch auf der Ag(100)-Oberfläche das Verhältnis der Nickel(II)-Zentren zur reduzierten Nickelspezies über den Bedeckungsgrad beeinflusst werden.

Auf der Ag(110)-Oberfläche wird weder eine gemischtvalente Adsorbatstruktur noch eine Abhängigkeit des Ni 2p-Signals vom Bedeckungsgrad beobachtet. Der geringe Anteil der Nickel(II)-Spezies in der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche lässt sich auf Moleküle zurückführen, die nicht Teil der geordneten Adsorbatstruktur sind. Dabei kann es sich um Moleküle handeln, die an Defekten des Metallsubstrats adsorbieren oder die in der zweiten Lage liegen und folglich keinen direkten Kontakt zur Metalloberfläche aufweisen. Eine Gegenüberstellung der entsprechenden Spektren befindet sich im Anhang (A-6.12, S. 329).

6.5 Ni(OEP) auf der Cu(111)-Oberfläche

Nachfolgend wird die Adsorbatstruktur einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche auf Basis von STM-Aufnahmen diskutiert. Die Ni(OEP)-Monolage wurde durch Molekularstrahlepitaxie auf der Metalloberfläche abgeschieden. Die Aufnahmen bei negativen Tunnelspannungen zeigen eine geordnete Adsorbatstruktur (Abb. 6.20), wobei die acht Ethylsubstituenten der einzelnen Moleküle deutlich hervortreten. Das Zentrum der Moleküle erscheint etwas dunkler aber gefüllt.

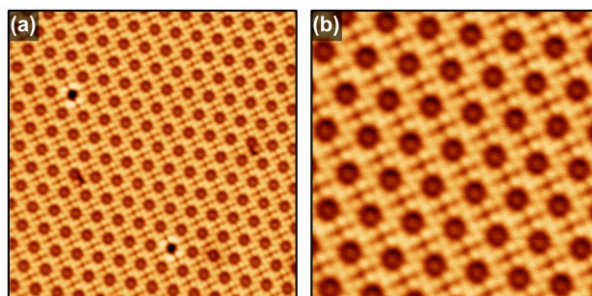


Abb. 6.20: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche. Verwendete Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a) $U = -2.67$ V, $I = -0.20$ nA, 20.0×20.0 nm²; (b) $U = -2.67$ V, $I = -0.20$ nA, 10.0×10.0 nm².

Mithilfe von STM-Aufnahmen bei verschiedenen Tunnelspannungen können weitere Einblicke in die elektronische Struktur der adsorbierten Komplexe erhalten werden. Im Allgemeinen sind in der Adsorbatstruktur vereinzelt Defekte sichtbar. So können in der Übersichtsaufnahme (Abb. 6.20, a) insgesamt zwei Moleküle beobachtet werden, deren Ethylsubstituenten ungewöhnlich hervortreten und gleichzeitig ein tiefes Loch im Zentrum tragen. In der nachfolgenden Messreihe unter Variation der Tunnelspannung wird ein solcher Defekt als Orientierungspunkt verwendet, um sicherzustellen, dass der abgebildete Bereich auf allen Aufnahmen identisch ist. Bei Einsatz negativer Tunnelspannungen wird der Kontrast der Aufnahmen im Allgemeinen durch die besetzte Zustandsdichte bestimmt. Im gesamten Bereich von -0.51 V bis -3.02 V erscheinen die Molekülzentren flach und gefüllt, liegen aber deutlich tiefer als die Ethylsubstituenten (Abb. 6.21). Der schwache Kontrast im Zentrum der Moleküle könnte auf das vorher unbesetzte Molekülorbital mit Ni $3d_{x^2-y^2}$ -Charakter zurückgeführt werden, welches Elektronen von der Oberfläche aufnimmt. Dieses Orbital liegt in der N_4 -Ebene und besitzt wenig Überlapp mit der STM-Messspitze, woraus ein schwacher Kontrast resultieren könnte. Auch bei hohen negativen Tunnelspannungen von -3.02 V können keine hellen, hervortretenden Molekülzentren beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Nickelzustände mit z-Komponente ($3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$) energetisch niedriger liegen.

Unter Verwendung positiver Tunnelspannungen wird der Kontrast der STM-Aufnahmen durch die unbesetzte lokale Zustandsdichte bestimmt (Abb. 6.22). Bei niedrigen positiven Tunnelspannungen von $+0.49$ V bis $+1.54$ V erscheint das Zentrum der Moleküle dunkel. Nach Erhöhung der Tunnelspannung auf $+2.09$ V und auf $+2.51$ V treten die Molekülzentren deutlich hervor. Dies lässt auf mögliche Zustände des zentralen Nickelatoms in diesem Bereich schließen, welche womöglich dem Ni $4s$ -Zustand

zuzuordnen sind. Im Rahmen der Beschreibung der NEXAFS-Spektren wurde eine Anregung des Ni 2p-Niveaus in diesen Zustand diskutiert (Bande B', Abb. 6.10, S. 126).

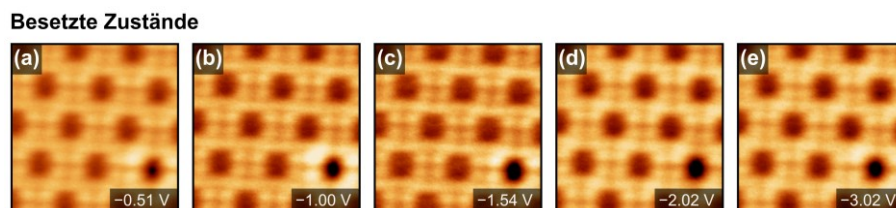


Abb. 6.21: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der negativen Tunnelspannung, wobei die besetzten Zustände den Kontrast des Bildes bestimmen. Der Defekt unten rechts in den Aufnahmen dient der Orientierung, wodurch sichergestellt wird, dass der abgebildete Bereich aller Aufnahmen identisch ist. Die Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von $5.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$ ab. Verwendete Tunnelparameter: (a) $U = -0.51 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$; (b) $U = -1.00 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$; (c) $U = -1.54 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$; (d) $U = -2.02 \text{ V}$, $I = -0.14 \text{ nA}$; (e) $U = -3.02 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$.

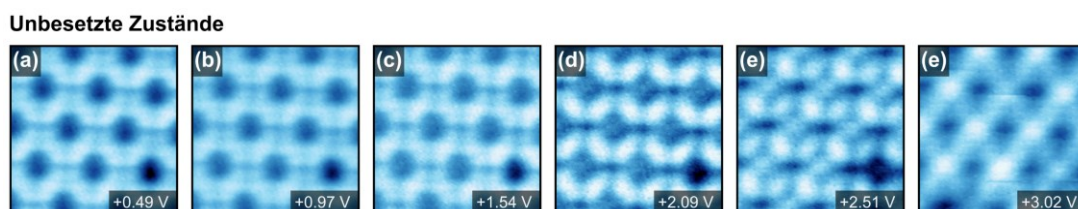


Abb. 6.22: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche in Abhängigkeit der positiven Tunnelspannung, wobei unbesetzte Zustände den Kontrast des Bildes bestimmen. Der Defekt unten rechts in den Aufnahmen dient der Orientierung, wodurch sichergestellt wird, dass der abgebildete Bereich aller Aufnahmen identisch ist. Die Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von $5.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$ ab. Verwendete Tunnelparameter: (a) $U = +0.49 \text{ V}$, $I = +0.14 \text{ nA}$; (b) $U = +0.97 \text{ V}$, $I = +0.15 \text{ nA}$; (c) $U = +1.54 \text{ V}$, $I = +0.15 \text{ nA}$; (d) $U = +2.09 \text{ V}$, $I = +0.15 \text{ nA}$; (e) $U = +2.51 \text{ V}$, $I = +0.15 \text{ nA}$; (f) $U = +3.02 \text{ V}$, $I = +0.15 \text{ nA}$.

6.6 Zusammenfassung und Perspektiven

Ni(OEP) enthält ein Nickel(II)-Zentralatom in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration und wurde als Adsorbat auf verschiedenen Münzmetalloberflächen untersucht. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche bleibt der elektronische Zustand des Zentralatoms in der Monolage unverändert. Als Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche kommt es hingegen zur Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur, in der die Nickelzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen nebeneinander vorliegen. Dies kann auf einen Elektronentransfer von der darunterliegenden Metalloberfläche und eine Reduktion eines gewissen Anteils der Nickelzentren zurückgeführt werden. Auf der Cu(111)-Oberfläche liegen die Zentralatome vollständig reduziert vor. Auf Basis von XP-Spektren konnte somit gezeigt werden, wie sich die elektronische Struktur eines Porphyrinkomplexes durch die Wahl des Substrats gezielt verändern lässt.

Die ungewöhnliche gemischtvalente Adsorbatstruktur auf der Ag(111)-Oberfläche ist dabei von besonderem Interesse und wurde tiefgehend untersucht. In einer geschlossenen Monolage verbleiben laut Ni 2p-Spektren 66% der Zentralatome im Nickel(II)-Zustand, während 34% einer Reduktion

unterliegen. Anhand des LEED-Beugungsmusters wurde eine inkommensurable Ni(OEP)-Überstruktur beobachtet, die zu einer Vielzahl an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen führt. STM-Aufnahmen zeigen eine Adsorbatstruktur, bei der sich die Moleküle in der Höhe der Zentren deutlich unterscheiden. Es konnte eine komplexe geordnete Struktur mit einer hohen Anzahl an Defekten beobachtet werden. Anhand von UP-Spektren konnten im Valenzbereich Zustände von vormals unbesetzten Orbitalen identifiziert werden, die infolge eines Ladungstransfers Elektronen von der Oberfläche aufnehmen. Darüber hinaus zeigten sich auch in den tieferliegenden Zuständen grundlegende Veränderungen als Folge des Ladungstransfers, wie aus einem Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum der freien Base $\text{H}_2(\text{OEP})$ hervorgeht. Es besteht eine Abhängigkeit der gemischtvalenten Adsorbatstruktur von der Bedeckung. Bei einer geringen Bedeckung liegen die Zentralatome bevorzugt im Nickel(II)-Zustand vor. Dies deutet auf einen energetischen Unterschied der verschiedenen Adsorptionsplätze hin. In einem Ni(OEP)/ $\text{H}_2(\text{OEP})$ -Kodepositionsexperiment wurde dieses Prinzip verwendet, um mit $\text{H}_2(\text{OEP})$ als inertem „Füllmaterial“ die Bedeckung der Oberfläche einer zuvor präparierten Ni(OEP)-Submonolage zu erhöhen und damit die elektronische Struktur der Nickelzentren zu beeinflussen. Durch NEXAFS-Spektren der Ni $L_{3,2}$ -Region wurden weitere Informationen über die unbesetzten Zustände erhalten.

Des Weiteren wurde die Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche mit den entsprechenden Monolagen auf der Ag(100)- und der Ag(110)-Oberfläche verglichen. Die Ni 2p-Spektren zeigten einen deutlichen Einfluss der Oberflächenterminierung auf den Anteil der reduzierten Nickelspezies. Dabei nimmt der Anteil der reduzierten Spezies von 34% auf der Ag(111)-Oberfläche auf 61% auf der Ag(100)- bis auf 80% auf der Ag(110)-Oberfläche zu. Das LEED-Beugungsmuster der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(100)-Oberfläche kann, wie schon das entsprechende Beugungsmuster auf der Ag(111)-Oberfläche, mit einer inkommensurablen Überstruktur erklärt werden. Daraus resultiert auch auf der Ag(100)-Oberfläche eine Vielzahl an unterschiedlichen Adsorptionsplätzen. STM-Aufnahmen bei kleinen negativen Tunnelspannungen zeigen eine geordnete Adsorbatstruktur mit Molekülen, welche sich in der Höhe der Molekülzentren unterscheiden. Diese Unterschiede zwischen den Molekülen lassen sich auf den Elektronentransfer der Metalloberfläche in Abhängigkeit des Adsorptionsplatzes zurückführen. Im Gegensatz zu der Ag(111)-Oberfläche sind die Unterschiede auf den unmittelbaren Valenzbereich begrenzt. Auf der Ag(100)-Oberfläche konnte keine Veränderung in den tieferliegenden Orbitalen beobachtet werden, was durch UP-Spektren bestätigt wird. Es zeigte sich zudem auf der Ag(100)-Oberfläche eine Abhängigkeit der elektronischen Struktur des Zentralatoms von der Bedeckung. Hier liegen bei niedriger Bedeckung die Zentralatome bevorzugt im Nickel(II)-Zustand vor, was auf mehrere, energetisch unterschiedliche Adsorptionsplätze schließen lässt. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Silberoberflächen kann das LEED-Beugungsmuster der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche durch eine kommensurable $\text{Ag}(110)\text{-c}(8\times 4)\text{-Ni(OEP)}$ -Überstruktur beschrieben werden. Eine solche Struktur weist lediglich einen Adsorptionsplatz auf, was wiederum in Einklang mit den entsprechenden STM-Aufnahmen steht. Es besteht zudem keine Bedeckungsabhängigkeit des Reduktionsgrads im Ni 2p-Signals. Demnach liegt keine gemischtvalente Adsorbatstruktur vor und in der geschlossenen Monolage liegen alle Moleküle in der reduzierten Form vor. Der geringe Anteil des Nickel(II)-Signals im Ni 2p XP-Spektrum kann auf Defekte oder einen geringen Anteil an Molekülen in der zweiten Lage zurückgeführt werden. Anhand dieser Untersuchungen konnte gezeigt werden, wie

sich die elektronische Struktur einer Ni(OEP)-Monolage über die Oberflächenterminierung des darunterliegenden Metallsubstrats gezielt steuern lässt.

Darüber hinaus wurde die Adsorbatstruktur einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche mittels STM untersucht. Durch Messungen in Abhängigkeit der verwendeten Tunnelspannung konnten Einblicke in die elektronische Struktur der Moleküle in der Monolage erhalten werden. In Übereinstimmung mit den XP- und NEXAFS-Spektren kommt es in der Ni(OEP)-Monolage zu einer vollständigen Reduktion der Nickel-Zentren.

Aus der hier vorgestellten Modellstudie können Strategien für die Entwicklung neuartiger Materialien mit spezifischen Eigenschaften abgeleitet werden. Besonders hervorzuheben sind die Ergebnisse hinsichtlich der Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche. Die gemischtvalente Adsorbatstruktur beinhaltet Nickelzentren in unterschiedlichen Oxidationsstufen. Zudem unterscheiden sich einzelne Moleküle insbesondere in der Lage der tieferliegenden Nickelzustände mit z-Komponente ($3d_{z^2}$, $3d_{xz}$, $3d_{yz}$). Diese Orbitale weisen insbesondere für eine potentielle Koordination von Gasmolekülen in *trans*-Position zur Metalloberfläche eine hohe Relevanz auf. Die Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche stellt ein interessantes Material dar, bei dem verschiedene aktive Zentren nebeneinander in einer geordneten zweidimensionalen Struktur vorliegen. Diese unterschiedlichen Nickelzentren imitieren zudem unterschiedliche aktive Biokatalysatoren (Kofaktor F_{430} und Tunichlorin). Die Synthese der Monolagen erfolgt ausgehend von einem einzigen Präkursor-Molekül und es ist kein Aufdampfen eines zweiten Metalls nötig.

Kapitel 7

Nickel-Corrole auf Münzmetall(111)-Oberflächen: Zentralatom- versus Ligandenreduktion

Mithilfe einer XPS-Studie wird die Direktmetallierung der freien Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$ in der Monolage durch Aufdampfen von Nickel auf der $\text{Au}(111)$ -, der $\text{Ag}(111)$ - und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche untersucht. Die partiell metallierten Corrol-Monolagen werden dem entsprechenden Nickel-Porphyrin-komplex $\text{Ni}(\text{OEP})$ gegenübergestellt, welcher auf gleiche Weise ausgehend von der freien Base $\text{H}_2(\text{OEP})$ erhalten wird. Auf allen untersuchten Oberflächen wird anhand des Ni 2p-Signals ein vollständiger Umsatz des aufgedampften Nickels beobachtet. Auf der $\text{Ag}(111)$ - und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche wird $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ als Produkt der Direktmetallierung der freien Corrolbase erhalten. Demgegenüber deuten die Experimente auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche auf $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ als Reaktionsprodukt hin, welches ein inneres NH-Proton aufweist. Während das Zentralatom von $\text{Ni}(\text{OEP})$ in Abhängigkeit von der jeweiligen Oberfläche einer Reduktion durch einen Elektronentransfer vom Substrat unterliegt, verbleibt das Nickel(II)-Zentrum der entsprechenden Corrolkomplexe unbeeinflusst von den Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen. Auf der $\text{Ag}(111)$ - und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche zeigt sich stattdessen anhand der N 1s-Spektren eine Reduktion des Corrolliganden. Insgesamt kann also über die Struktur des Liganden beeinflusst werden, ob eine Reduktion der adsorbierten Komplexe bevorzugt am Ligandengerüst oder dem Zentralatom stattfindet.

7.1 Einführung

Porphyrinkomplexe sind vielseitige Bausteine für die Entwicklung von funktionalisierten Oberflächen. Als Monolage auf einem Substrat stellen sie aktive Metallzentren bereit, welche in einer definierten Koordinationsumgebung fest verankert vorliegen. Im vorherigen Kapitel wurden Ni(OEP)-Monolagen auf verschiedenen Münzmetalloberflächen untersucht und es wurde gezeigt, wie sich die elektronischen Eigenschaften des Zentralatoms durch die Wahl des Substrats gezielt beeinflussen lassen (Kapitel 6, S. 113). Ein ähnlicher Ansatz wird in der Literatur für Ni(TPP) und Co(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben, wobei durch eine chemische Modifikation mittels einer Sauerstoffbehandlung des Substrats die Wechselwirkung zwischen der Metalloberfläche und dem Zentralatom beeinflusst wird.^[388,397] Nachfolgend wird eine alternative Strategie vorgestellt, um unabhängig vom verwendeten Substrat Einfluss auf den Zustand des Zentralatoms zu nehmen. Im Allgemeinen können Corrole als kontrahierte Porphyrine beschrieben werden (Kapitel 1, S. 33). Der Einfluss einer solchen Modifikation des Liganden auf den Zustand des Zentralatoms und die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen wird hier mithilfe einer XPS-Studie untersucht.

Jüngste Arbeiten zur Oberflächenchemie von Corrolen zeigen ein großes Potential dieser Verbindungen hinsichtlich der Stabilisierung von Metallzentren ($M = \text{Ti, V, Mn, Fe}$) in vergleichsweise hohen Oxidationsstufen.^[200,206,273] Beispielsweise wird von einer Metallierung eines arylsubstituierten Corrols in der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen der frühen Übergangsmetalle Titan und Vanadium berichtet, wobei ein Titan(III)- (Ti(TpFPC)) und ein Vanadium(III)-Corrolkomplex (V(TpFPC)) erhalten wurden.^[206] Untersuchungen zu Corrolkomplexen der späten Übergangsmetalle Cobalt und Nickel zeigen hingegen ein nicht unschuldiges bzw. redox-aktives Verhalten des Liganden (vgl. Kapitel 4, S. 87 und Kapitel 5, S. 103). Entsprechende Nickel-Corrolkomplexe, welche entkoppelt vom Substrat vorliegen, besitzen ein Nickel(II)-Zentralatom in der *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration und der Ligand liegt formal oxidiert als π -Radikal vor.^[154,395] Damit entspricht der Oxidationszustand des Zentralatoms eines Nickel-Corrols dem des analogen Porphyrinkomplexes. Zudem zeigt der Vergleich von Ni(OEP) (Abb. 7.01, *a*) und Ni(HEDMC) (*b*), dass infolge der Porphyrin-Ringkontraktion und des verkürzten Ni–N-Abstands das Zentralatom im Falle des Corrols stärker gebunden vorliegt (Kapitel 5, S. 103). Insbesondere die Orbitalwechselwirkungen zwischen dem Nickel(II)-Zentrum und dem Liganden sind im Vergleich zum Porphyrinkomplex stärker ausgeprägt, was in einer größeren Aufspaltung der Ni 3d-Zustände resultiert. Aufgrund dessen sind wesentliche Unterschiede zwischen Ni(HEDMC) und Ni(OEP) hinsichtlich der Reduktion des Nickelzentrums zu erwarten.

Im Rahmen dieser Arbeit werden Nickel-Porphyrine und -Corrole in der Monolage auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche verglichen. Die Präparation der Komplexe erfolgt über Direktmetallierung ausgehend von den Monolagen der freien Basen $\text{H}_2(\text{OEP})$ und $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ nach Vorbild der Literatur.^[182,183,361,362] Dabei wird ein vorangegangenes Forschungsprojekt weitergeführt, in dem Ni(HEDMC) bereits auf der Ag(111)-Oberfläche synthetisiert und anhand von XP- und UP-Spektren sowie durch quantenchemische Rechnungen untersucht wurde.^[222,244]

Sowohl auf der Ag(111)- als auch auf der Cu(111)-Oberfläche unterliegt die freie Corrolbase $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ bei einer Temperatur von 300 K einer oberflächeninduzierten NH-Dehydrierung^[223],

wobei eines der inneren NH-Protonen abgespalten wird (vgl. Kapitel 2, S. 51). Anschließend wird durch Abscheiden von Nickel auf die $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage das Produkt $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ erhalten (Abb. 7.01, b). Auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche, bei der keine NH-Dehydrierung von $H_3(\text{HEDMC})$ beobachtet wird, deuten die experimentellen Ergebnisse darauf hin, dass die Metallierung einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage zum $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ mit einem verbleibenden NH-Proton führt (c).

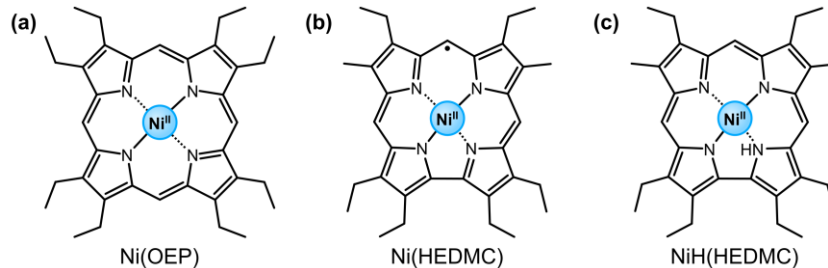


Abb. 7.01: Molekülstruktur von $\text{Ni}(\text{OEP})$ (a) und $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ (b) die über Direktmetallierung der entsprechenden freien Basen auf Münzmetall(111)-Oberflächen erhalten wurden. Auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche deuten die Experimente auf die Bildung von $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ (c) als Produkt der Direktmetallierung einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Nickel hin.

Im Folgenden wird anhand der XPS-Studie der $\text{Ni}(\text{OEP})$ - und $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ -Monolagen gezeigt, wie eine kleine Modifikation des Ligandengerüsts bestimmt, ob eine Reduktion des Zentralatoms oder des Liganden durch den Elektronentransfer von der Oberfläche stattfindet (Abb. 7.02). Alle adsorbierten Nickel-Corrolkomplexe – sowohl $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ auf $\text{Ag}(111)$ und $\text{Cu}(111)$ als auch $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ auf $\text{Au}(111)$ – enthalten ein *low spin* Nickel(II)-Zentralatom, wie aus Ni 2p-Spektren hervorgeht. Damit unterscheiden sie sich von den entsprechenden $\text{Ni}(\text{OEP})$ -Monolagen auf der $\text{Ag}(111)$ - und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche, bei denen eine Reduktion des Zentralatoms beobachtet wird (vgl. Kapitel 6, S. 113). N 1s- und C 1s-Spektren von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ auf $\text{Ag}(111)$ und $\text{Cu}(111)$ deuten auf einen Elektronentransfer von

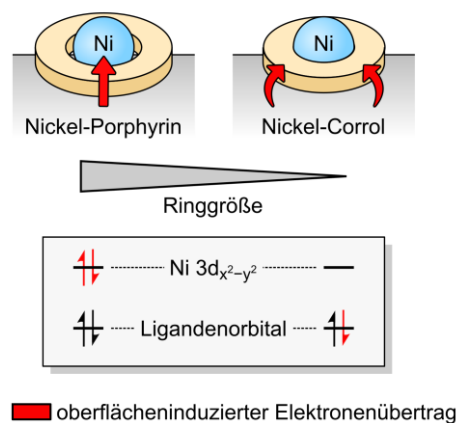


Abb. 7.02: Schematische Darstellung des Einflusses der Porphyrin-Ringkontraktion auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung am Beispiel von Nickel(II)-Porphyrin- und Nickel(II)-Corrolkomplexen. Nickel-Porphyrine besitzen tiefliegende Ni 3d-Zustände, welche Elektronendichte von der Oberfläche aufnehmen können. Im Falle der Nickel-Corrole findet eine Reduktion hingegen am Liganden statt, welcher im neutralen Zustand ein ungepaartes Elektron trägt. Die Besetzung der Orbitale in den neutralen Komplexen ist schwarz und Akzeptor-Orbitale sind rot dargestellt.

der Metalloberfläche auf den Liganden hin, wodurch der molekulare Spin von Ni(HEDMC) aufgehoben wird und der Corrolring aromatisch wird. Durch diese gezielte Beeinflussung der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen eröffnen sich vielversprechende Pfade zur Entwicklung neuer Oberflächenmaterialien beispielsweise für die Molekülelektronik, Sensortechnik oder Katalysatorsysteme.

7.2 Direktmetallierung von H₃(HEDMC) und H₂(OEP) mit Nickel auf Münzmetall(111)-Oberflächen und Zustand des Zentralatoms in den erhaltenen Komplexen

Metallierung auf der Au(111)-Oberfläche

Die Synthese von Ni(OEP) und NiH(HEDMC) auf der Au(111)-Oberfläche erfolgte in einer *in situ*-Direktmetallierung durch Aufdampfen von Nickel auf die Monolagen der entsprechenden freien Basen H₂(OEP) bzw. H₃(HEDMC), die zuvor durch Desorption einer Multilage erhalten wurden. Eine analoge Reaktion wurde bereits für die Metallierung von H₂(TPP) mit Nickel auf der Au(111)-Oberfläche beschrieben.^[362] Die Nickelatome wurden in zwei Schritten aufgedampft, um die Reaktion besser verfolgen zu können. Nach jedem Metallierungsschritt wurde die Oberfläche für 2 min auf 400 K erhitzt, um einen vollständigen Umsatz der Nickelatome zu erreichen. Anhand der Ni 2p XP-Spektren wird der elektronische Zustand der Nickelzentren untersucht (Abb. 7.03, *a, b*). Gleichzeitig erlaubt die Analyse der N 1s-Region eine Abschätzung des Metallierungsgrads und liefert Informationen über die Wechselwirkung des Liganden mit der Oberfläche (Abb. 7.03, *d, e*). Als Nickel(0)-Referenz dient eine Nickelschicht, welche auf der unbedeckten Au(111)-Oberfläche abgeschieden wurde (Abb. 7.03, *c*).

Das Ni 2p-Spektrum der partiell metallierten H₂(OEP)-Monolage entspricht dem charakteristischen Signal von Ni(OEP) auf der Au(111)-Oberfläche (vgl. Kapitel 6, S. 113). Auch die Signalform stimmt mit der von Ni(TPP) auf Au(111) aus der Literatur überein.^[362,398] Die Ni 2p_{3/2}- und Ni 2p_{1/2}-Region weist dabei jeweils ein schmales Signal bei 854.7 eV bzw. 872.0 eV ohne sichtbare Multiplettstruktur auf (Abb. 7.03, *a*). Die Signale sind zudem relativ zur Nickel(0)-Referenz mit 852.1 eV bzw. 869.5 eV deutlich zu höheren Bindungsenergien verschoben. Nach dem Aufdampfen von Nickel auf die H₂(OEP)-Monolage lässt sich anhand der Spektren der Verlauf der Metallierung beobachten. Die Ni 2p-Region weist kein sichtbares Nickel(0)-Signal auf, was einen vollständigen Umsatz der aufgedampften Nickelatome belegt. Für beide Metallierungsschritte lässt sich eine analoge Ni 2p-Signalform beobachten. Diese Struktur entspricht dem Signal der Ni(OEP)-Multilage, wobei das Zentralatom im Nickel(II)-Zustand in der *low spin* d⁸-Elektronenkonfiguration vorliegt (vgl. Kapitel 5, S. 103 sowie Literatur^[365,366,395]). Das Ni 2p-Signal der partiell metallierten H₃(HEDMC)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche weist eine nahezu identische Signalform wie Ni(OEP) auf (Abb. 7.03, *b*). Diese Form spricht dafür, dass das zentrale Nickelatom im Produkt der Metallierungsreaktion ebenfalls in der *low spin* d⁸-Elektronenkonfiguration vorliegt. Das Ni 2p_{3/2}- und das Ni 2p_{1/2}-Signal bei 854.5 eV bzw. 871.9 eV sind jedoch im Vergleich zum Ni(OEP) leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Die leichte Verschiebung des Ni 2p-Signals relativ zum Ni(OEP) deutet auf eine stärkere Wechselwirkung des Corrolkomplexes mit dem Au(111)-Substrat hin.

Anhand der N 1s-Region kann der Metallierungsgrad der Monolagen nach der Deposition von Nickelatomen abgeschätzt und es können weitere Informationen über die Wechselwirkung des Liganden mit der Metalloberfläche erhalten werden (Abb. 7.03, *d, e*). Ni(OEP) besitzt ein einzelnes N 1s-Signal ohne weitere Aufspaltung bei 398.3 eV, da die vier Stickstoffatome chemisch äquivalent sind (Abb. 7.03, *d*). Im Gegensatz dazu führt die Direktmetallierung von H₃(HEDMC) mit Nickel auf der Au(111)-Oberfläche zur Bildung von NiH(HEDMC), welches ein verbleibendes NH-Proton aufweist (H₃(HEDMC) + Ni → NiH(HEDMC) + H₂). Das N 1s-Signal von NiH(HEDMC) zeigt demnach eine Aufspaltung in zwei Signale. Ein Signal lässt sich dem amidischen Stickstoffatom mit dem verbleibenden NH-Proton bei 399.9 eV und ein Signal den restlichen drei imidischen Stickstoffatome bei 398.0 eV zuordnen (Abb. 7.03, *e*). Der Metallierungsgrad θ ergibt sich aus dem Intensitätsverhältnis der N 1s-Signale der freien Basen und der Komplexe. Er beträgt in Abhängigkeit des jeweiligen Metallierungsschritts für Ni(OEP) 14% bzw. 51% und für NiH(HEDMC) 12% bzw. 47%.

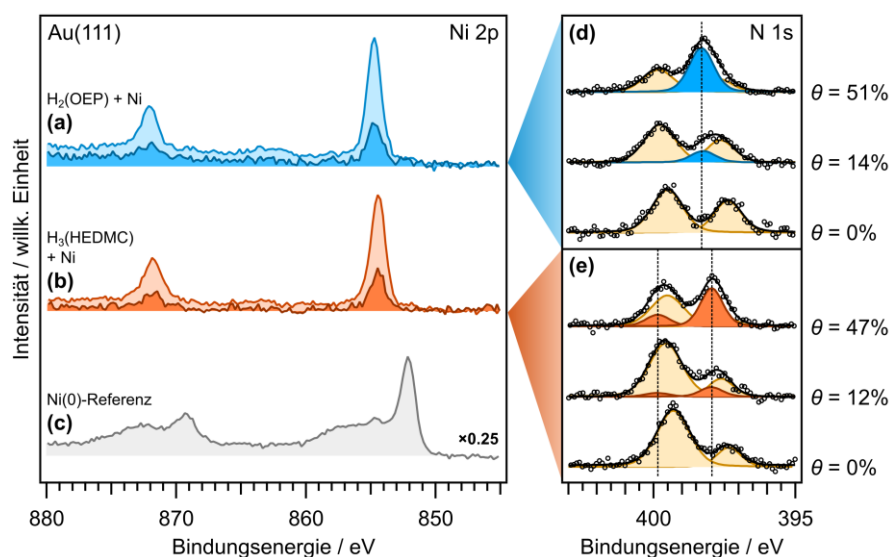


Abb. 7.03: XP-Spektren der *in situ*-Direktmetallierung einer H₂(OEP)- und einer H₃(HEDMC)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Nickel. Die Ni 2p-Spektren der partiell metallierten H₂(OEP)-Monolage (a) und der partiell metallierten H₃(HEDMC)-Monolage (b) werden in jeweils zwei Metallierungsschritten miteinander verglichen und einer Ni(0)-Referenz (c) gegenübergestellt. Durch den Vergleich der N 1s-Spektren der freien Basen mit den Spektren nach Deposition von Nickel kann der Metallierungsgrad θ abgeschätzt werden (d, e). Dabei wird im Falle des Corrols angenommen, dass ein inneres NH-Proton am Liganden verbleibt und es zur Bildung von NiH(HEDMC) kommt. θ ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale der freien Base (beige) und der Signale von Ni(OEP) (d, blau) bzw. NiH(HEDMC) (e, orangefarben). Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die Positionen der N 1s-Signale von Ni(OEP) bzw. NiH(HEDMC).

Insgesamt zeigen die experimentellen Ergebnisse eine erfolgreiche Metallierung der freien Basen H₂(OEP) und H₃(HEDMC) in der Monolage auf Au(111). Die leichte Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien des Ni 2p- und des N 1s-Signals des Corrolkomplexes deuten auf eine leicht stärkere Wechselwirkung von Ni(HEDMC) mit dem Substrat hin als bei Ni(OEP), welches physisorbiert vorliegt.^[207,212,362,392]

Als Alternative zur Bildung von NiH(HEDMC) auf Au(111) könnte die Metallierung von H₃(HEDMC) unter Bildung von Ni(HEDMC) formuliert werden (H₃(HEDMC) + Ni → Ni(HEDMC) +

1.5 H₂). Ein Vergleich der beiden möglichen Reaktionsverläufe wird im Anhang (A-7.01, S. 330) anhand der N 1s-Spektren vorgenommen. Dieser Vergleich deutet auf die Bildung von NiH(HEDMC) hin. Auf Basis der hier gezeigten experimentellen Daten kann die potentielle Bildung von Ni(HEDMC) jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden.

Das postulierte Produkt NiH(HEDMC) sicher zu belegen stellt eine interessante Fragestellung für zukünftige Forschungsprojekte dar, wobei anhand von UP-Spektren weitere Einblicke in die elektronische Struktur im Valenzbereich gewonnen werden könnten. In einer kleinteiligeren XPS-Metallierungsreihe könnten höhere Metallierungsgrade erzielt werden, welche die weitere Charakterisierung des Reaktionsprodukts ermöglichen.

Metallierung auf der Ag(111)-Oberfläche

Die Synthese von Ni(HEDMC) und Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche erfolgte *in situ* über die Direktmetallierung der Monolagen der freien Basen bei Raumtemperatur. Die Monolagen wurden zuvor über die Desorption der Multilage hergestellt. Im Falle der freien Corrolbase H₃(HEDMC) kommt es auf der Ag(111)-Oberfläche bei Temperaturen über 180 K zu einer Oberflächenreaktion, bei der eines der inneren NH-Protonen abgespalten wird. Das Produkt dieser Reaktion H₂(HEDMC) ist formal ein π -Radikal. Durch einen Ladungstransfer von der Metalloberfläche wird der molekulare Spin jedoch neutralisiert und das aromatische System des Corrolrings zurückerhalten (vgl. Kapitel 2, S. 51). H₂(HEDMC) besitzt somit einen anionischen Charakter und dient als Ausgangspunkt bei der Synthese von Ni(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche.

Im Falle der Ni(OEP)-Monolage weisen die Ni 2p_{3/2}- und die Ni 2p_{1/2}-Region jeweils zwei Signale auf (Abb. 7.04, a). Die Struktur des Signals entspricht der zuvor beschriebenen Form der Signale einer Ni(OEP)-Monolage, welche direkt über Molekularstrahlepitaxie als Komplex auf der Ag(111)-Oberfläche abgeschieden wurde (vgl. Kapitel 6, S. 113). Die Signale bei jeweils niedrigerer Bindungsenergie von 853.0 eV bzw. 870.4 eV sind auf die gemischtvalente Adsorbatstruktur zurückzuführen und stammen nicht von unreaktierten Nickelatomen, wie vermutet werden könnte. In dieser gemischtvalenten Struktur unterliegt ein Teil der Moleküle einem Elektronentransfer von der Oberfläche, wobei es zu einer Reduktion des Zentralatoms kommt. Die Signale bei jeweils höherer Bindungsenergie von 855.5 eV bzw. 872.8 eV können der Nickel(II)-Spezies zugeordnet werden. Die Ni 2p-Spektren zeigen damit, dass die gemischtvalente Adsorbatstruktur auch durch die Direktmetallierung einer H₂(OEP)-Monolage durch Postdeposition von Nickel erhalten werden kann. Diese gemischtvalente Adsorbatstruktur ist unabhängig von der aufgedampften Menge an Nickel bzw. dem Metallierungsgrad. Im Vergleich dazu ist im Falle von Ni(HEDMC) jeweils ein Signal in der Ni 2p_{3/2}- und der Ni 2p_{1/2}-Region erkennbar (Abb. 7.04, b). Die beiden Signale bei 855.2 eV und 872.5 eV liegen in etwa im Bereich des Nickel(II)-Signals von Ni(OEP), sind jedoch relativ zu diesem um 0.3 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Aufgrund der schmalen Signalform ohne weitere Multiplettaufspaltung und der ähnlichen Bindungsenergie können die Signale eindeutig dem Nickel(II)-Zustand zugeordnet werden. Folglich bleibt der Zustand des Nickelatoms in Ni(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche durch die Adsorbatwechselwirkungen unverändert. Damit unterscheiden sich Ni(OEP) und Ni(HEDMC) auf der

Ag(111)-Oberfläche deutlich voneinander. Während das zentrale Nickelatom im Ni(OEP) teilweise einer Reduktion unterliegt, verbleibt das Zentralatom des Ni(HEDMC) im Nickel(II)-Zustand.

Anhand des N 1s-Signalfächenverhältnisses ergibt sich ein Metallierungsgrad für die zwei durchgeführten Metallierungsschritte von 18% bzw. 78% für Ni(OEP) und 19% bzw. 68% für Ni(HEDMC) (Abb. 7.04, d, e). Das N 1s-Signal von Ni(OEP) in der Monolage bei 398.8 eV wird als auffallend breites Signal mit einer Halbwertsbreite von 1.4 eV beobachtet, was auf die gemischtvalente Adsorbatstruktur zurückzuführen ist. In dieser Struktur liegen unterscheidbare Moleküle nebeneinander vor und die daraus resultierende Heterogenität der Probe führt zu einer starken Verbreiterung des Signals. Das N 1s-Signal von Ni(HEDMC) bei 398.6 eV ist hingegen deutlich schmaler und besitzt eine Halbwertsbreite von 1.1 eV. Es ist relativ zum Signal von Ni(OEP) zu niedrigerer Bindungsenergie verschoben. Dies spricht für eine stärkere Wechselwirkung von Ni(HEDMC) und dem Ag(111)-Substrat. Obwohl Ni(OEP) eine partielle Reduktion des Zentralatoms aufweist, scheint der Corrollkomplex dennoch im Allgemeinen stärker mit der Metalloberfläche in Wechselwirkung zu treten. Der Elektronentransfer von der Metalloberfläche auf den Corrolliganden bietet eine Erklärung für dieses Verhalten. Dabei käme es zur Reduktion des dianionischen Liganden, der formal als π -Radikal vorliegt, und zur Rückbildung des heteroaromatischen π -Elektronensystems des Corrollings. Ein solches Redox-Verhalten unter Rückbildung der Aromatizität wurde zudem kürzlich für Nickel-Corrollkomplexe in Lösung beschrieben.^[399,400]

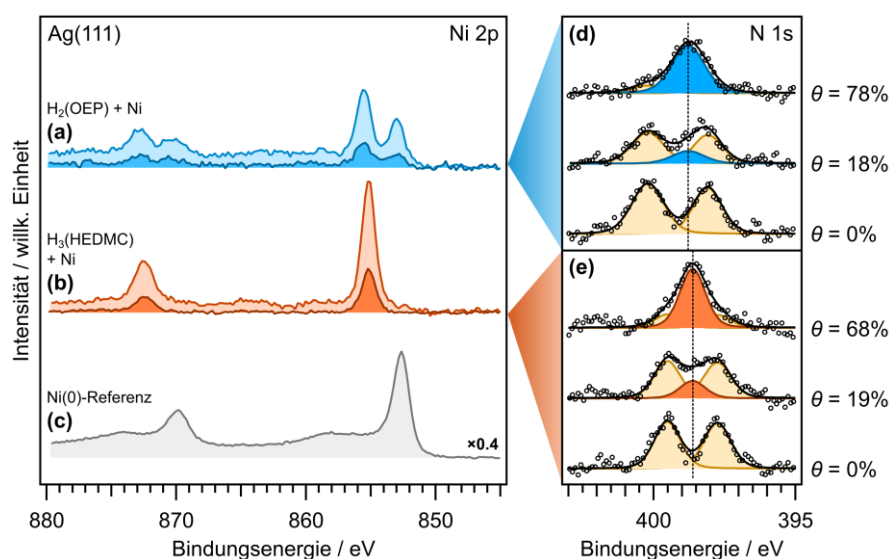


Abb. 7.04: XP-Spektren der *in situ*-Direktmetallierung einer H₂(OEP)- und einer H₃(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Nickel. Die Ni 2p-Signale von Ni(OEP) (a) und Ni(HEDMC) (b) werden in jeweils zwei Metallierungsschritten verglichen sowie einer Ni(0)-Referenz (c) gegenübergestellt. Durch den Vergleich der N 1s-Spektren der freien Basen mit den Spektren nach Deposition von Nickel kann der Metallierungsgrad θ abgeschätzt werden (d, e). Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale der freien Base (beige) mit dem Signal von Ni(HEDMC) (e, orange) bzw. Ni(OEP) (d, blau). Die vertikale gestrichelte Linie markiert jeweils die Positionen des N 1s-Signals von Ni(OEP) bzw. Ni(HEDMC).

Die analoge Bildung von NiH(HEDMC) als Produkt der Metallierung von H₃(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche – wie für Au(111) beschrieben – kann ausgeschlossen werden. Die N 1s-Region

mit einem Signal weist eindeutig auf ein Produkt ohne NH-Funktion hin. Demnach sind in dem Produkt alle Stickstoffatome chemisch äquivalent, was bei NiH(HEDMC) nicht der Fall ist.

Metallierung auf der Cu(111)-Oberfläche

Auf der Cu(111)-Oberfläche erfolgt die Präparation von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) ausgehend von den Monolagen der entsprechenden freien Basen, welche durch Molekularstrahlepitaxie hergestellt wurden.^{a)} Die untersuchten Komplexe werden durch anschließendes Aufdampfen von Nickel bei 300 K erhalten. Eine vergleichbare Reaktion wurde bereits für H₂(OEP) durch vorheriges Aufdampfen von Nickel-Inseln auf der Cu(111)-Oberfläche beschrieben.^[183] Ähnlich wie auf der Ag(111)-Oberfläche unterliegt die freie Corrolbase auf Cu(111) einer Oberflächenreaktion unter Bildung von H₂(HEDMC), welches wiederum einem Elektronentransfer ausgehend von der Metalloberfläche unterliegt (vgl. Kapitel 2, S. 51).

Die Ni 2p-Signale des durch Direktmetallierung erzeugten Ni(OEP) liegen bei 853.2 eV und 870.5 eV (Abb. 7.05, a) sowie im Bereich der Nickel(0)-Referenz bei 852.6 eV bzw. 869.9 eV (c). Auch in diesem Fall ist von einer erfolgreichen Metallierung auszugehen, da die direkt als Komplex auf die Oberfläche aufgedampfte Ni(OEP)-Monolage ein ähnliches Spektrum aufweist (vgl. Kapitel 6, S. 113). Dies wird zudem durch das N 1s-Spektrum bestätigt, welches einen Umsatz des Signals der freien Base zeigt (Abb. 7.05, d). Die Signalform verändert sich nicht zwischen den Metallierungsschritten und der Zustand des Zentralatoms ist somit unabhängig vom Metallierungsgrad der Monolage. Das Spektrum deutet auf einen Elektronentransfer von der Oberfläche hin, wodurch es zu einer Reduktion des zentralen Nickelatoms kommt. Anders als auf Ag(111) kommt es dabei nicht zu der Ausbildung einer gemischt-valenten Struktur, sondern zu einer Reduktion der Nickelzentren. Eine solche Reduktion wurde bereits für eine Ni(TPP)-Monolage auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben, wobei sich auch eine gleichzeitige Reduktion des Liganden zeigte.^[372,373,388,390] In der Ni 2p-Region von Ni(HEDMC) auf der Cu(111)-Oberfläche ist jeweils ein schmales Ni 2p_{3/2}-Signal bei 855.3 eV und ein Ni 2p_{1/2}-Signal bei 872.6 eV erkennbar (Abb. 7.05, b). Die Signale entsprechen damit in ihrer Form und Verschiebung den Signalen von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) in der Multilage. Dies spricht dafür, dass das Nickelzentrum von Ni(HEDMC) auch auf der Cu(111)-Oberfläche im Nickel(II)-Zustand in der *low spin* d⁸-Elektronenkonfiguration vorliegt (vgl. Kapitel 5, S. 103, Literatur^[365,366,395]). Die Form des Signals ist des Weiteren unabhängig vom Metallierungsgrad. Somit unterscheiden sich auf der Cu(111)-Oberfläche beide Komplexe in der Monolage anhand des elektronischen Zustands des Zentralatoms.

Aus den N 1s-Signalen ergibt sich nach den beiden Metallierungsschritten jeweils ein Metallierungsgrad für Ni(OEP) von 17% bzw. 52% und für Ni(HEDMC) von 13% bzw. 47% (Abb. 7.05, d, e). Die asymmetrische Verteilung der N 1s-Signale der freien Corrolbase H₂(HEDMC) ist darauf zurückzuführen, dass aufgrund der Präparationsmethode die Bedeckung einer geschlossenen Monolage nur ungefähr erreicht wurde und dass ein geringer Anteil an H₃(HEDMC) in der zweiten Lage vorliegt. Dadurch weist

^{a)} An dieser Stelle wird die Präparation der H₂(OEP)- und der H₃(HEDMC)-Monolage durch Desorption der Multilage unter Erhitzen der Probe vermieden, da eine Dehydrierungsreaktion der Alkylsubstituenten auf der Cu(111)-Oberfläche schon bei niedrigeren Temperaturen einsetzt. Aus diesem Grund wurde eine direkte Präparation der Monolagen über Molekularstrahlepitaxie durchgeführt.

das N 1s-Signal der pyrrolischen Funktion eine höhere Intensität auf als das iminische Signal. Anders als auf der Au(111)- oder der Ag(111)-Oberfläche ist hier das N 1s-Signal von Ni(OEP) relativ zum Signal von Ni(HEDMC) zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Folglich bindet Ni(OEP) in diesem Fall stärker an das Metallsubstrat als Ni(HEDMC). Dies kann als Indiz gesehen werden, dass es durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche zur Neutralisation des radikalischen Charakters von Ni(HEDMC) kommt. Der Corrolkomplex nimmt jedoch keine weitere Elektronendichte von der Oberfläche auf. Ni(OEP) hingegen unterliegt hier einem partiellen – aber möglicherweise insgesamt größeren – Ladungstransfer in mehrere unbesetzte Zustände, was bereits in der Literatur für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben wurde.^[372]

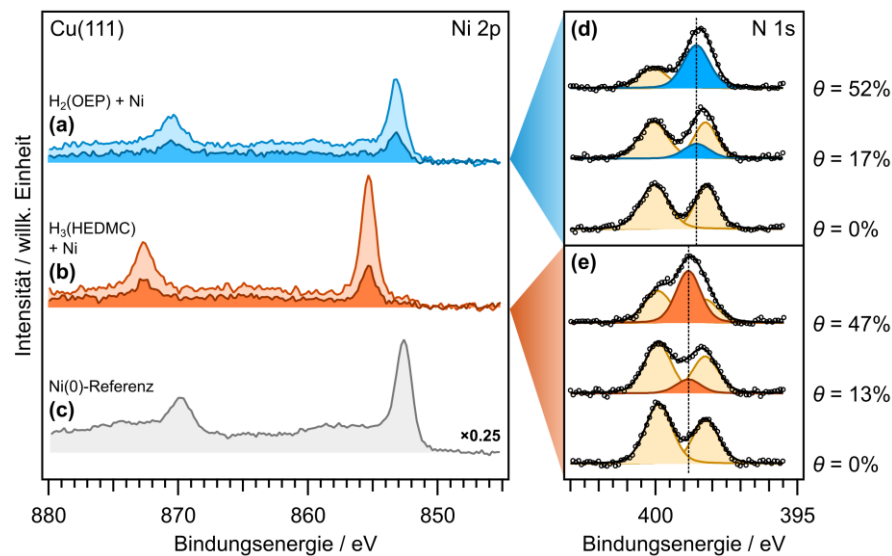


Abb. 7.05: XP-Spektren der *in situ*-Direktmetallierung einer H₂(OEP)- und einer H₃(HEDMC)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Nickel. Die so erhaltenen Ni 2p-Signale von Ni(OEP) (a) und Ni(HEDMC) (b) werden in jeweils zwei Metallierungsschritten verglichen sowie einer Ni(0)-Referenz (c) gegenübergestellt. Durch einen Vergleich der N 1s-Spektren der freien Basen mit den Spektren nach Deposition von Nickel kann der Metallierungsgrad θ abgeschätzt werden (d, e). Dieser ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale der freien Base (beige) mit dem Signal von Ni(HEDMC) (e, orangefarben) bzw. Ni(OEP) (d, blau). Die vertikale gestrichelte Linie markiert jeweils die Positionen des N 1s-Signals von Ni(OEP) bzw. Ni(HEDMC).

7.3 Zentralatom- versus Ligandenreduktion

Die hier vorgestellte XPS-Studie der partiell mit Nickel metallierten H₂(OEP)- und H₃(HEDMC)- bzw. H₂(HEDMC)-Monolagen auf verschiedenen Oberflächen zeigt, wie die Eigenschaften des Zentralatoms und die Adsorbatwechselwirkungen durch Variation des Substrats oder des Liganden gezielt modifiziert werden können. Insbesondere die Struktur des Liganden bestimmt, ob eine Reduktion bevorzugt am Zentralatom oder am Liganden eintritt. Nachfolgend wird dieser Mechanismus in Abhängigkeit der Metalloberflächen näher beleuchtet.

Ni(OEP) und NiH(HEDMC) auf der Au(111)-Oberfläche

Auf der inerten Au(111)-Oberfläche konnte auf Basis der XP-Spektren kein Hinweis auf einen Ladungstransfer an der Metall/Organik-Grenzfläche beobachtet werden. Sowohl Ni(OEP) als auch NiH(HEDMC) liegen physisorbiert vor. Beide Komplexe enthalten ein Nickel(II)-Zentralatom im *low spin* Grundzustand. Im Falle des Corrols weist das postulierte Produkt NiH(HEDMC) ein inneres NH-Proton auf und der Ligand liegt formal als $\text{H}(\text{HEDMC})^{2-}$ -Dianion vor. Der Komplex trägt im Gegensatz zum Ni(HEDMC) kein ungepaartes Elektron und ist gegenüber einer Reduktion durch die Oberfläche inert.

Ni(OEP) und Ni(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche

Ni(OEP) bildet auf der Ag(111)-Oberfläche eine gemischtvalente Adsorbatstruktur aus, in der ein gewisser Teil der Nickelzentren einer Reduktion durch Aufnahme von Elektronen der Metalloberfläche unterliegt (vgl. Kapitel 6.3, S. 117). Diese Struktur von nebeneinander vorliegenden Molekülen mit unterschiedlichen Nickelzentren wurde anhand von STM-Aufnahmen beobachtet, was auf eine Abhängigkeit der Reduktion des zentralen Nickelatoms vom jeweiligen Adsorptionsplatz deutet. Zudem ist von einer Teilbesetzung der unbesetzten π -Orbitale des Liganden-LUMO und -LUMO+1 auszugehen, wie sie für die freie Basen $\text{H}_2(\text{OEP})$ und $\text{H}_2(\text{P})$ auf der Ag(111)-Oberfläche in der Literatur beobachtet wurde.^[162,166,226,229,401] Ein solcher Elektronentransfer wurde zudem im Falle von Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben.^[372,396]

Ni(HEDMC) besitzt in der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche ein Nickel(II)-Zentralatom im *low spin* Grundzustand. Die experimentell beobachtete Stabilität von Ni(HEDMC) gegenüber einer Reduktion des zentralen Nickelatoms kann auf die geringere Größe des Corrolrings im Vergleich zum Porphyrinring zurückgeführt werden. Im Allgemeinen führt der verkürzte Ni–N-Abstand von Ni(HEDMC) zu einer größeren Orbitalwechselwirkung zwischen Zentralatom und Ligand (vgl. Kapitel 5, S. 103), wodurch die unbesetzten Nickelzustände energetisch angehoben werden (Anhang A-7.02, S. 331). Als Folge der Kombination des zweiwertigen Zentralatoms und des trianionischen Corrolliganden liegt letzterer zunächst formal oxidiert in Form eines π -Radikals vor (vgl. Kapitel 5, S. 103). Das N 1s-Signal lässt jedoch darauf schließen, dass eine ähnliche Bindungssituation zur Oberfläche vorliegt wie im Falle von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$. Oberhalb von 180 K unterliegt die intakte freie Base $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ auf der Ag(111)-Oberfläche unmittelbar der bekannten Oberflächenreaktion unter Abspaltung eines der inneren Wasserstoffatome (vgl. Kapitel 2.5, S. 65). Im Zuge dieser Reaktion liegt das Produkt $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ formal oxidiert in Form eines π -Radikals vor. Durch einen Elektronentransfer kommt es unmittelbar zur Stabilisierung des Produkts, wobei das 18 π -Elektronensystem des Corrols nach Aufnahme eines Elektrons von der Oberfläche zurückerhalten wird. Ein analoger Mechanismus lässt sich ebenfalls für Ni(HEDMC) formulieren (Abb. 7.06).

Die Annahme eines Elektronenübertrags von der Oberfläche wird durch UP-Spektren von M. Züge-meier und B. P. Klein gestützt.^[222] Ein Vergleich des Spektrums von Ni(HEDMC) mit dem einer $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage zeigt eine hohe Ähnlichkeit der besetzten π -Ligandenorbitale (Anhang A-7.03, S. 332). Demnach nimmt sowohl Ni(HEDMC) als auch $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ ein Elektron von der Metalloberfläche auf und kann als Monoanion beschrieben werden. Zudem bestätigen periodische DFT-

Rechnungen von J.-N. Luy die Zuordnung der Ligandenorbitale im Valenzspektrum anhand der berechneten Zustandsdichte.^[244]

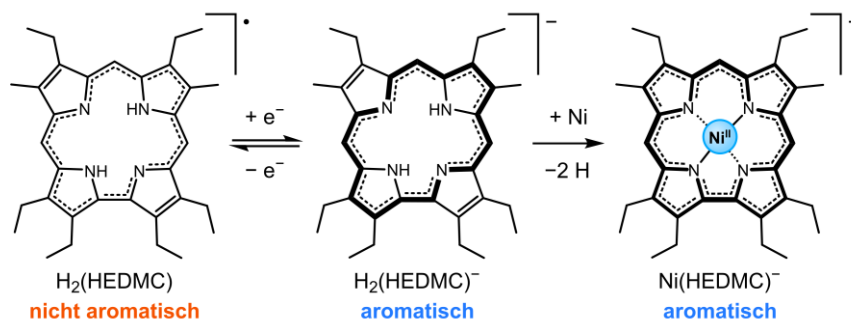


Abb. 7.06: $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ unterliegt auf $\text{Ag}(111)$ und $\text{Cu}(111)$ einem Elektronenübertrag von der Oberfläche, wobei der aromatische Charakter des Corrolrings zurückgehalten wird (vgl. Kapitel 2.5, S. 65). $\text{Ni}(\text{HEDMC})$, welches nach Metallierung von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ mit Nickel auf der Oberfläche erhalten wird, zeigt ein vergleichbares Verhalten. Das heteroaromatische π -Elektronensystem ist jeweils hervorgehoben.

Eine Betrachtung der unsubstituierten Moleküle $\text{Ni}(\text{C})$ und $\text{Ni}(\text{C})^-$ in der Gasphase im Rahmen der DFT bestätigt, dass der Corrolkomplex nach Aufnahme eines Elektrons seinen aromatischen Charakter zurückerlangt. Im Anhang wird ein entsprechender Vergleich der magnetischen Eigenschaften anhand berechneter NICS(0)-Werte zwischen $\text{Ni}(\text{C})/\text{Ni}(\text{C})^-$ vorgenommen (Anhang A-7.04, S. 333), wobei der aromatische Charakter des $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anions bestätigt wird. Zudem werden die Corrolkomplexe anhand der NICS(0)-Werte dem $\text{H}_2(\text{C})$ und $\text{H}_2(\text{C})^-$ -Anion gegenübergestellt, welche ein analoges Verhalten zeigen. Demnach erlangen sowohl $\text{Ni}(\text{C})$ als auch $\text{H}_2(\text{C})$ den aromatischen Charakter durch die Wechselwirkung mit der Metalloberfläche und den Elektronentransfer in das einfach besetzte π -Orbital des Liganden.

Um weitere Einblicke in die Bindungssituation von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ zur Oberfläche zu erhalten, können die Adsorbatstrukturen anhand von periodischen Rechnungen des unsubstituierten Moleküls $\text{Ni}(\text{C})$ als Adsorbat auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche im Rahmen der DFT beschrieben werden (Anhang A-7.05, S. 333). Dabei wird sowohl für $\text{Ni}(\text{C})$ ($d_{\text{ads}} = 2.89 \text{ \AA}$) als auch für $\text{H}_2(\text{C})$ ($d_{\text{ads}} = 2.88 \text{ \AA}$) eine ähnliche mittlere Adsorptionshöhe des C/N-Gerüsts auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche erhalten. Die Adsorptionshöhe bleibt somit unbeeinflusst von der Metallierung des Corrols mit Nickel. Dieses Ergebnis korreliert mit der Annahme, dass für beide Verbindungen eine ähnliche Bindungssituation durch einen Elektronenübertrag von der Metalloberfläche vorliegt.

Die berechnete Adsorbatstruktur von $\text{Ni}(\text{C})$ auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche wird zudem den Molekülstrukturen des nicht aromatischen $\text{Ni}(\text{C})$ und des aromatischen $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anions gegenübergestellt, um den Einfluss der Metalloberfläche auf die Struktur des Adsorbats herauszustellen. Dazu wird jeweils die Bindungslängendifferenz zwischen der Adsorbatstruktur und dem $\text{Ni}(\text{C})$ bzw. dem $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anion in der Gasphase verglichen (Anhang A-7.06, S. 334). Es zeigt sich, dass die Adsorbatstruktur etwa der Struktur des $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anions entspricht, während die Struktur des nicht aromatischen $\text{Ni}(\text{C})$ deutlich von der Adsorbatstruktur abweicht.

Ni(OEP) und Ni(HEDMC) auf der Cu(111)-Oberfläche

Die Nickelzentren von Ni(OEP) liegen in der Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche vollständig reduziert vor. Neben der Reduktion des Zentralatoms ist zudem von einem ausgeprägten Elektronenübertrag von der Metalloberfläche in die vormals unbesetzten LUMO und LUMO+1 auszugehen. Ein solcher Elektronenübertrag in die Ligandenorbitale bietet eine Erklärung für die beobachtete Verschiebung des N 1s-Signals. Ein solcher Vorgang wurde bereits in der Literatur für Ni(TPP) auf der Cu(100)-Oberfläche beschrieben.^[372,396]

Im Falle des Nickel-Corrolkomplexes verbleibt selbst auf der reaktiven Cu(111)-Oberfläche das Zentralatom im Nickel(II)-Zustand, wie aus den XP-Spektren hervorgeht. Die Verschiebung des N 1s-Signals von Ni(HEDMC) lässt auf einen Elektronenübertrag von der Oberfläche auf den Liganden schließen, jedoch ist dieser insgesamt schwächer ausgeprägt als beim Ni(OEP). Mithilfe der berechneten Adsorbatstruktur lässt sich dieses Verhalten bestätigen (Anhang A-7.05, S. 333).

7.4 Zusammenfassung und Perspektiven

In dieser XPS-Studie wurde die Metallierung von H₃(HEDMC)-Monolagen auf verschiedenen Münzmetalloberflächen untersucht. Anhand der Ni 2p- und der N 1s-Region erfolgte ein systematischer Vergleich der erhaltenen Produkte mit dem entsprechenden Porphyrinkomplex Ni(OEP), welcher in analoger Weise ausgehend von der freien Base H₂(OEP) erhalten wurde.

Auf der Au(111)-Oberfläche kann anhand des Ni 2p-Signals ein vollständiger Umsatz der aufgedampften Nickelatome auf der H₃(HEDMC)-Monolage beobachtet werden. Das N 1s-Signal zeigt eine partielle Metallierung der Monolage und deutet darauf hin, dass die Metallierungsreaktion zur Bildung von NiH(HEDMC) führt. NiH(HEDMC) weist laut den Ni 2p-Spektren ein Nickel(II)-Zentralatom im *low spin* Grundzustand auf. Damit zeigen sowohl NiH(HEDMC) als auch Ni(OEP) auf Au(111) einen analogen Zustand des Zentralatoms. Die Struktur des NiH(HEDMC) bzw. die Anwesenheit eines inneren NH-Protons im NiH(HEDMC) könnte Gegenstand zukünftiger Forschungsprojekte sein. In diesem Zusammenhang könnten UP-Spektren weitere Einblicke in die besetzten Zustände der Valenzregion geben. Zudem könnte ein leichter Überschuss an Nickel auf die H₃(HEDMC)-Monolage aufgedampft werden, um einen maximalen Umsatz der freien Base zu erhalten und die Struktur des N 1s-Signals der metallierten Spezies zu verifizieren.

Auf der Ag(111)-Oberfläche konnte eine erfolgreiche partielle Metallierung einer H₂(HEDMC)-Monolage mit Nickel beobachtet werden, wobei Ni(HEDMC) als Reaktionsprodukt gebildet wurde. Die Ni 2p-Spektren von Ni(HEDMC) belegen einen Nickel(II)-Zustand des Zentralatoms. Damit unterscheidet sich das Verhalten des Corrolkomplexes deutlich von dem des Ni(OEP), welches auf der Ag(111)-Oberfläche einer partiellen Reduktion der Monolage und der Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur unterliegt. In der N 1s-Region ist das Signal des Corrolkomplexes im Vergleich zu dem des Ni(OEP) deutlich schmaler sowie zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Dies ist auf eine höhere Homogenität der Ni(HEDMC)-Monolage zurückzuführen in der die Komplexe eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat aufweisen. Infolgedessen ist von einem Elektronentransfer von der

Oberfläche auf den Corrolliganden auszugehen, der formal als π -Radikal vorliegt und leicht reduziert wird. Durch die oberflächeninduzierte Reduktion des Corrolliganden erhält der Komplex seinen aromatischen Charakter zurück.

Auf der Cu(111)-Oberfläche wurde nach Metallierung einer H₂(HEDMC)-Monolage mit Nickel das Produkt Ni(HEDMC) erhalten, welches ebenfalls ein Nickel(II)-Zentralatom im *low spin* Grundzustand besitzt. Damit unterscheidet sich der Corrolkomplex wesentlich von der Ni(OEP)-Monolage, bei der die Nickelzentren vollständig reduziert vorliegen. Im Falle des Corrolliganden kommt es vermutlich zur vollständigen Besetzung des einfach besetzten SOMO. Um diese Interpretation zu stützen, bietet sich ein Vergleich der UP-Spektren einer Ni(HEDMC)- und einer Ni(OEP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche an. Auf diese Weise könnten Informationen über mögliche besetzte Zustände nahe der Fermi-Kante gesammelt werden, welche auf eine Besetzung der Ligandenorbitale (LUMO und LUMO+1) schließen lassen. Des Weiteren kann mithilfe von UPS die Austrittsarbeit ermittelt werden, wodurch Rückschlüsse auf den Umfang des Elektronentransfers von der Oberfläche auf den jeweiligen Komplex möglich sind. Die Valenzspektren könnten zudem den experimentellen Daten auf der Ag(111)-Oberfläche gegenübergestellt werden, um einen Vergleich der Monolagen auf den verschiedenen Oberflächen vorzunehmen. Ein systematischer Vergleich von Ni(HEDMC) und Ni(OEP) auf Cu(111) anhand von NEXAFS-Spektroskopie bietet zudem die Möglichkeit, den Elektronentransfer in unbesetzte Zustände des Liganden zu untersuchen.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) auf verschiedenen Münzmetall(111)-Oberflächen eine neue Strategie, wie sich der elektronische Zustand des Zentralatoms eines adsorbierten Tetrapyrrolkomplexes gezielt beeinflussen lässt. Im Falle des Ni(OEP) kann durch Wahl des Substrats gesteuert werden, ob eine Reduktion des zentralen Nickelatoms durch den Elektronentransfer von der Oberfläche in unbesetzte Ni 3d-Zustände stattfindet. Wird hingegen die Molekülstruktur des Komplexes durch den Einsatz eines Corrolliganden verändert, so bleibt sogar auf einer reaktiven Oberfläche wie Cu(111) der Zustand des Zentralatoms unbeeinflusst von der Wechselwirkung mit dem Substrat. In diesem Fall liegt der Ligand zunächst formal als π -Radikal vor. Es kommt jedoch – unterstützt durch die Ausbildung eines aromatischen Ringsystems – zu einer Reduktion des Liganden. Damit stehen verschiedene Werkzeuge zur Verfügung, um neuartige funktionalisierte Oberflächen zu entwerfen, welche in einer geordneten Struktur aktive Metallzentren in definierten elektronischen Zuständen aufweisen.

Kapitel 8

Direktmetallierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Lithium

Die Direktmetallierung einer $H_2(TPP)$ -Dünnschicht erfolgt durch das Aufdampfen von elementarem Lithium in einer Vakuumkammer. Anhand der Kombination der Temperatur-programmierten Desorption mit Massenspektrometrie (TPD-MS) wird gezeigt, dass durch die Wahl des Stoffmengenverhältnisses von $H_2(TPP)$ und Lithium dabei entweder das monolithiierte Porphyrin ($LiH(TPP)$) oder das dilithiierte Porphyrin ($Li_2(TPP)$) gebildet wird. $LiH(TPP)$ konnte anhand eines hochaufgelösten Massenspektrums mittels der Isotopensignatur identifiziert werden. Zudem erfolgt mittels quantenchemischer Rechnungen im Rahmen der DFT eine Beschreibung des Reaktionspfads von $H_2(TPP)$ über $LiH(TPP)$ hin zum $Li_2(TPP)$. Dazu werden Berechnungen der Moleküle in der Gasphase herangezogen. In Kombination mit experimentellen Werten aus der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) wird zudem die Reaktionsenergie im Festkörper abgeschätzt. Abschließend erfolgt eine nähere Betrachtung der berechneten Molekülstrukturen von $LiH(TPP)$ und $Li_2(TPP)$.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits teilweise in einer Fachzeitschrift veröffentlicht:

Direct Synthesis of Dilithium Tetraphenylporphyrin: Facile Reaction of a Free-Base Porphyrin with Vapor-Deposited Lithium

M. Schöniger*, S. R. Kachel*, [J. Herritsch](#), P. Schröder, M. Hutter, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13665–13668.

*geteilte Erstautorenschaft

8.1 Einführung

Die Direktmetallierung einer Dünnschicht von freien Porphyrinbasen durch Aufdampfen von Metallatomen in einer Vakuumkammer stellt eine etablierte Methode dar, um verschiedene Porphyrinkomplexe zu erhalten.^[170,191,199,316,363,395] Dieses Verfahren lässt sich auf die Festkörperreaktion mit dem Alkalimetall Lithium übertragen^[62,67] und stellt einen weiteren synthetischen Zugang zu einer äußerst interessanten Stoffklasse dar. Lithium-Komplexe der Porphyrine zeichnen sich durch eine hohe strukturelle Vielfalt aus.^[402,403] Sie finden hauptsächlich in der Lösungsmittelchemie als Metathese-Reagenz Anwendung.^[404–413]

Gleichzeitig kann die Metallierungsreaktion von Porphyrinen mit Lithium als Modellsystem für Prozesse an einer Lithium/Organik-Grenzfläche in elektronischen Bauelementen herangezogen werden. Lithium-Elektroden werden beispielsweise in neuartigen Batterien wie der Lithium/Schwefel-Batterie^[414–417] oder Festkörper-Lithium-Batterien^[418,419] eingesetzt. Derzeit liegt ein großer Nachteil solcher Batterien in der kurzen Lebenszeit aufgrund von Alterungsprozessen an der Lithium-Elektrode.^[414,417,418] In diesem Zusammenhang ist der Aufbau und das gezielte Design der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt (engl. *solid electrolyte interface*, SEI) ein aktueller Forschungsschwerpunkt.^[417,420–423] Dabei wurden Porphyrin-Netzwerke beschrieben, welche zur Entwicklung von SEIs mit gewünschten Eigenschaften eingesetzt werden.^[415,424] Aufgrund ihrer flexiblen Redox-Eigenschaften werden Porphyrine zudem als neuartige organische Elektrodenmaterialien diskutiert, die mit Lithium-Elektroden kombiniert werden können.^[129,425]

In der Lösungsmittelchemie bildet der formal dianionische Porphyrin-Ligand in Kombination mit Lithium häufig Dilithium-Komplexe, welche in Abhängigkeit vom gewählten Lösungsmittel eine komplexe Struktur aufweisen.^[402,403,426,427] In stark koordinierenden Lösungsmitteln wie Tetrahydrofuran (THF) liegen sie üblicherweise als getrennte Ionenpaare vor, z.B. $[\text{Li}(\text{THF})_4]^+$ und $[\text{Li}(\text{OEP})]^-$. In schwach koordinierenden Lösungsmitteln kommt es hingegen zur Ausbildung von Kontaktionenpaaren^[402] oder kovalenten Dilithium-Porphyrinen^[403,426]. Im Kristall können diese Verbindungen als at-Komplex mit Anionen der Form $[\text{Li}(\text{OEP})]^-$ vorliegen oder als dinukleare, neutrale Komplexe mit zusätzlichen koordinierenden Lösungsmittelmolekülen, z.B. $\text{Li}_2(\text{TPP})(\text{OEt}_2)_2$.^[402,403,426] Lithium-Porphyrinkomplexe zeigen teilweise ungewöhnliches Verhalten und besitzen eine flexible elektronische Struktur. So kann der Ligand in dianionischer oder monoanionischer Form sowie als Neutralligand fungieren.^[125,128] Die Oxidation des Liganden eines Dilithium-Porphyrinkomplexes $\text{Li}_2(\text{TPP})$ führt zu einem mononuklearen Lithium-Porphyrinradikal $\text{Li}(\text{TPP})$.^[128] Zudem kann eine weitere Oxidation zu einem $[\text{Li}(\text{TPP})]^+$ -Kation erfolgen.^[125] Hier fungiert das Porphyrin als Neutralligand und weist einen anti-aromatischen Charakter mit einem 16 π -Elektronensystem auf. Lithium-Porphyrinkomplexe zeichnen sich demnach durch ein dynamisches Redox-Verhalten des Liganden aus und haben somit Potential für die Anwendung als organisches Elektrodenmaterial.

In einer Modellstudie wurde die Reaktion einer Porphyrin-Dünnschicht (bis zu 50 nm) mit Lithium, welches aus der Gasphase abgeschieden wurde, im UHV untersucht.^[62,67] Die Reaktionsprodukte wurden mittels Temperatur-programmierter Desorption in Kombination mit einer Masse-aufgelösten Detektion (TPD-MS) nach Desorption anhand ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses (m/z) identifiziert. In

der TPD-Studie, welche von S. R. Kachel durchgeführt und ausgewertet wurden, zeigte sich, dass abhängig von dem Stoffmengenverhältnis von $\text{H}_2(\text{TPP})$ zu Lithium sowohl eine monolithiierte als auch eine dilithiierte Spezies erhalten werden können.^[62]

Weitere Untersuchungen der Reaktion mittels XPS, die in Zusammenarbeit mit M. Schöniger entstanden, sind mit diesen Beobachtungen in Einklang. Des Weiteren konnte anhand von Photoelektronen-Spektroskopie mit harter Röntgenstrahlung (engl. *hard X-ray photoelectron spectroscopy*, HAXPES) von M. Schöniger und S. R. Kachel gezeigt werden, dass Lithium eine hohe Beweglichkeit in der Porphyrinschicht aufweist. Dabei konnte herausgestellt werden, dass Lithium mit einer Organikschicht von 24 nm Dicke (50 nm im TPD-Experiment) vollständig reagiert.^[67]

Im folgenden Kapitel erfolgt die Auswertung des hochaufgelösten Massenspektrums aus einem TPD-Experiment von S. R. Kachel^[62] anhand der Isotopensignatur des potentiellen monolithiierten Produkts $\text{LiH}(\text{TPP})$ und der freien Base $\text{H}_2(\text{TPP})$. Des Weiteren wird ein Reaktionspfad für die schrittweise Lithiierung des Porphyrins im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Berechnungen der Moleküle in der Gasphase formuliert. Dabei werden Unterschiede zum bekannten Mechanismus der Direktmetallierung von Porphyrinen mit Übergangsmetallatomen^[191] aufgezeigt. Es erfolgt darüber hinaus eine Abschätzung der Reaktionsenergie der Lithiierung im Festkörper anhand eines Born-Haber-Kreisprozesses unter Einbeziehung der berechneten Reaktionsenergien in der Gasphase. Die vorgeschlagenen Strukturen der experimentell beobachteten Produkte $\text{LiH}(\text{TPP})$ und $\text{Li}_2(\text{TPP})$ werden näher beschrieben und mit Kristallstrukturen literaturbekannter Lithium-Porphyrinkomplexe verglichen.

8.2 Direktmetallierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Lithium: Monolithiiertes $\text{LiH}(\text{TPP})$ und dilithiiertes $\text{Li}_2(\text{TPP})$

Nach Aufdampfen von Lithium auf eine $\text{H}_2(\text{TPP})$ -Dünnschicht unter Verwendung des Stoffmengenverhältnisses $\text{H}_2(\text{TPP}) : \text{Li}$ von 1 : 2 wird eine vollständige Metallierung unter Bildung der dilithiierten Spezies $\text{Li}_2(\text{TPP})$ beobachtet.^[67] Bei einer geringeren Menge an Lithium führt die Reaktion zur Bildung des monolithiierten Produkts. Der Nachweis von $\text{LiH}(\text{TPP})$ erfolgt über die natürliche Isotopensignatur anhand eines von S. R. Kachel durchgeführten TPD-MS-Experiments^[62] (Abb. 8.01). In diesem Experiment wurde unter analogen Bedingungen auf $\text{H}_2(\text{TPP})$ (20 nm) anschließend Lithium (0.2 nm) mit einem Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2(\text{TPP}) : \text{Li}$ von 2 : 1 aufgedampft.

Das hochaufgelöste Massenspektrum der bei 485 K bis 510 K desorbierenden Verbindungen (Abb. 8.02) weist die Isotopensignatur der freien Porphyrinbase $\text{H}_2(\text{TPP})$ und des monolithiierten Produkts $\text{LiH}(\text{TPP})$ auf. Darüber hinaus können zwei Fragmente (Fragment 1: $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{LiN}_4$; Fragment 2: $\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{N}_4$) beobachtet werden. Diese entstehen durch die Elektronenstoßionisation von $\text{LiH}(\text{TPP})$ (Fragment 1) und $\text{H}_2(\text{TPP})$ (Fragment 2) unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms im Massenspektrometer. Diese Annahme wird durch die gleiche Temperaturabhängigkeit der Signalintensitäten des $[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$ -Molekülions (m/z : 620.26) und des Fragments 1 (m/z : 619.25) sowie des $[\text{H}_2(\text{TPP})]^+$ -Molekülions (m/z : 614.25) und des Fragments 2 (m/z : 613.24) im TPD-Spektrum bestätigt (siehe Anhang A-8.01, S. 336). Zudem entspricht die Intensität der Fragmentationen der halben Signalintensität des jeweiligen

Molekülonen und weist darauf hin, dass die Fragmentierung unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms für beide Verbindungen gleich effektiv ist.

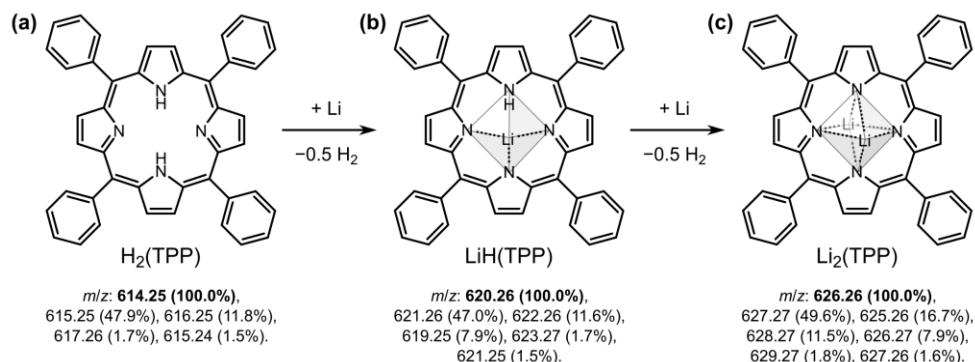


Abb. 8.01: Postulierte Reaktionsgleichung der schrittweisen Lithiierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ (a) zum monolithiierten $\text{LiH}(\text{TPP})$ (b) sowie zum dilithiierten $\text{Li}_2(\text{TPP})$ (c), jeweils mit Angabe der berechneten natürlichen Isotopensignatur. Die Koordinationsumgebung der Lithiumatome ist hervorgehoben.

Damit zeigt das hochaufgelöste Massenspektrum von S. R. Kachel^[62], dass unter den gewählten Bedingungen (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2(\text{TPP}) : \text{Li}$ von etwa 2 : 1) ausschließlich $\text{H}_2(\text{TPP})$ und $\text{LiH}(\text{TPP})$ in hoher Reinheit von der Oberfläche desorbieren. Der Einsatz einer substöchiometrischen Menge Lithium führt so zu einer unvollständigen aber selektiven Bildung der monolithiierten Verbindung. In dem Produkt $\text{LiH}(\text{TPP})$ liegt ein verbliebenes inneres NH-Proton vor und die Bildung eines $\text{Li}(\text{TPP})$ -Radikals konnte nicht beobachtet werden. Dieser Befund zeigt, dass eine selektive einfache Lithiierung unter Abspaltung lediglich eines der zwei inneren NH-Protonen möglich ist.

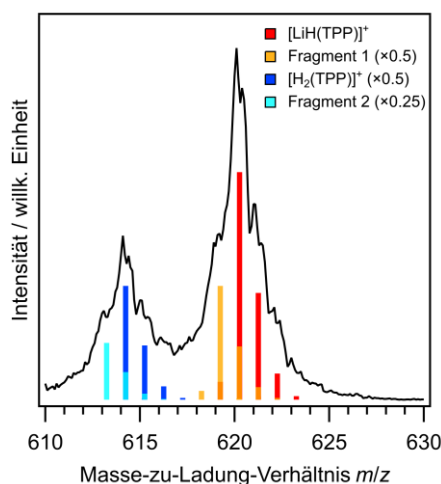


Abb. 8.02: Hochaufgelöstes Massenspektrum (m/z : 610 bis 630) des TPD-MS-Experiments^[62] (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2(\text{TPP}) : \text{Li}$ von 2 : 1). Die Datenpunkte wurden in einem Probentemperaturbereich von 485 K bis 510 K aufsummiert. Die desorbierenden Verbindungen können anhand der Isotopensignatur (*farbige Balken*) identifiziert werden. Neben dem monolithiierten $\text{LiH}(\text{TPP})$ (*rot*) weist das Signal von $\text{H}_2(\text{TPP})$ (*blau*) auf eine unvollständige Reaktion hin. Daneben treten noch zwei Fragmente (*orange*, *türkis*) auf, die durch Elektronenstoßionisation im Massenspektrometer aus den Molekülen $\text{H}_2(\text{TPP})$ und $\text{LiH}(\text{TPP})$ entstehen.

Die beobachtete Reaktion steht im Gegensatz zu der Direktmetallierung von Porphyrinen mit Metallatomen unter Bildung von mononuklearen, divalenten Metall(II)-Porphyrinkomplexen. Hier wurde in der Literatur ein mehrstufiger Reaktionsmechanismus beschrieben.^[191,309] Es kommt zunächst zu einer Präkoordination in Form des sogenannte *sitting-atop*-Porphyrinkomplex (SAT-Porphyrinkomplex). Dieser unterliegt nachfolgend einer intramolekularen Umlagerung, wobei es formal zur Reduktion der NH-Protonen und Bildung von H₂ kommt.^[191] Im Fall der Lithiierung von H₂(TPP) hingegen kommt es lediglich zur Abstraktion eines inneren NH-Protons. Erst bei der Bildung von Li₂(TPP) durch die Reaktion mit einem weiteren Lithiumatom wird das letzte verbleibende innere NH-Proton abgespalten.

Es erfolgt eine Beschreibung der Lithiierung von H₂(TPP) im Rahmen der DFT anhand der freien Moleküle in der Gasphase (Abb. 8.03). Zunächst entsteht der SAT-Porphyrinkomplex LiH₂(TPP), wobei es sich um einen exothermen Vorgang handelt (H₂(TPP) + Li → LiH₂(TPP), $\Delta E = -252$ kJ/mol). Bei einem solchen assoziativen Prozess ist keine wesentliche Aktivierungsbarriere zu erwarten.^[428] Ausgehend von dem SAT-Porphyrinkomplex erfolgt die endotherme Bildung der experimentell beobachteten monolithiierten Spezies LiH(TPP) (LiH₂(TPP) → LiH(TPP) + H, $\Delta E = +200$ kJ/mol). Erst unter Berücksichtigung der H₂-Bildung wird eine exotherme Reaktion erhalten (LiH₂(TPP) → LiH(TPP) + 0.5 H₂, $\Delta E = -19$ kJ/mol). Dazu wird jedoch ein zweites freies Wasserstoffatom benötigt, das im Falle einer Festkörperreaktion von einem benachbarten Molekül stammen kann. Aufgrund der Komplexität eines solchen Vorgangs ist eine Abschätzung der Reaktionsbarriere an dieser Stelle nicht möglich. Analog zur Reaktion von freien Porphyrinbasen mit Übergangmetallen^[191] könnte alternativ eine Reaktion zum radikalischen Li(TPP) formuliert werden, bei der H₂ direkt abgespalten wird. Im Zuge dieser hypothetischen Reaktion würde allerdings der Ligand formal oxidiert werden und das Produkt als π -Radikal vorliegen. Dementsprechend wird für diesen Schritt eine deutlich positive Reaktionsenergie erhalten (LiH₂(TPP) → Li(TPP) + H₂, $\Delta E = +89$ kJ/mol). Dies ist in Einklang damit, dass Li(TPP) im

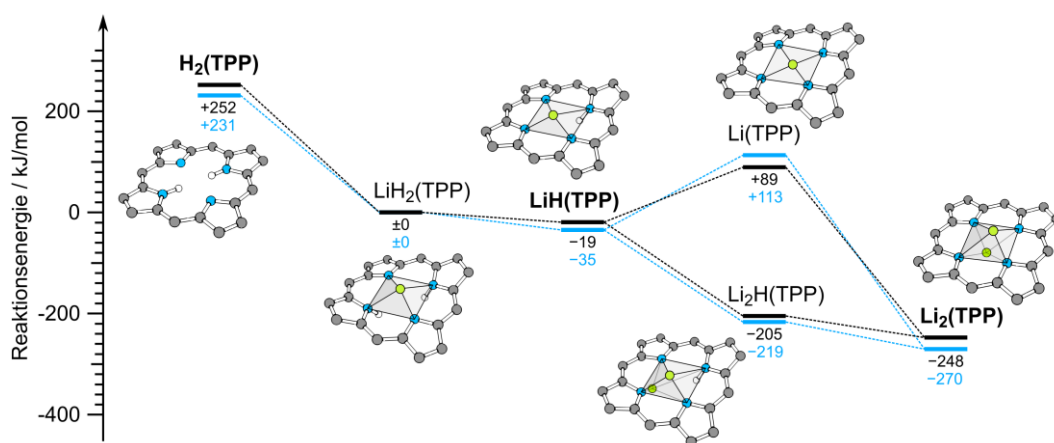


Abb. 8.03: Postulierter Reaktionspfad der schrittweisen Lithiierung von H₂(TPP). Die experimentell beobachteten Spezies H₂(TPP), LiH(TPP) und Li₂(TPP) sind fettgedruckt hervorgehoben. Die Reaktionsenergie in der Gasphase ist unter Berücksichtigung der Bildung von molekularem H₂ angegeben. Die blau dargestellten Werte beschreiben die entsprechende Reaktion des unsubstituierten H₂(P). Phenylsubstituenten und Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind nicht abgebildet aber in den Rechnungen enthalten. Energien sind in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht und beschreiben nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Experiment nicht beobachtet wird. Die Reaktion des monolithiierten LiH(TPP) mit einem weiteren Lithiumatom führt zu Li₂H(TPP), wobei bei dieser einfachen Assoziation keine nennenswerte Barriere zu erwarten ist (LiH(TPP) + Li → Li₂H(TPP), ΔE = -186 kJ/mol). Abschließend kommt es zur Abspaltung des inneren NH-Protons (Li₂H(TPP) → Li₂(TPP) + H, ΔE = +176 kJ/mol). Unter der Annahme der H₂-Bildung unter Beteiligung des Wasserstoffatoms eines benachbarten Moleküls verläuft dieser Vorgang exotherm (Li₂H(TPP) → Li₂(TPP) + 0.5 H₂, ΔE = -43 kJ/mol). Der analoge Reaktionspfad des unsubstituierten Porphins H₂(P) zeigt dazu nur geringe Abweichungen und die peripheren Phenylsubstituenten haben in der Gasphase keinen signifikanten Einfluss auf die Reaktionsenergien.

Die Abschätzung der Reaktionsenergie im Festkörper kann für beide Metallierungsschritte über einen Born-Haber-Kreisprozess erfolgen, der die Gasphasenreaktion einschließt. Dazu müssen die Sublimationsenthalpie von Lithium (ΔH_{sub} = 159 kJ/mol^[429]) sowie die Desorptionsenergien von H₂(TPP), LiH(TPP) und Li₂(TPP) hinzugezogen werden. Letztere wurden über eine Arrhenius-Auftragung der TPD-Spektren erhalten.^[62,67] Dabei wird angenommen, dass H₂(TPP) und LiH(TPP) aufgrund des ähnlichen Desorptionsverhaltens im Experiment dieselbe Desorptionsenergie von 200 kJ/mol aufweisen. Die Desorptionsenergie von Li₂(TPP) wird mit 234 kJ/mol angegeben.^[62,67] Aus dem Born-Haber-Kreisprozess ergibt sich somit für den ersten Metallierungsschritt eine Reaktionsenergie von ΔE_R(1) = -112 kJ/mol und für den zweiten Schritt ein Wert von ΔE_R(2) = -104 kJ/mol. Für die Dilithierung wird in Summe ein Wert von -216 kJ/mol erhalten (Abb. 8.04). Eine detaillierte Beschreibung des Born-Haber-Kreisprozesses befindet sich im Anhang A-8.02, S. 337.

	+ Li	+ Li	
H ₂ (TPP)	→	LiH(TPP)	→
	-0.5 H ₂	-0.5 H ₂	Li ₂ (TPP)
Gasphase	-271	-229	Σ = -500
Festkörper	-112	-104	Σ = -216

Abb. 8.04: Reaktionsenergien der Lithierung von H₂(TPP) in der Gasphase im Rahmen der DFT und Vergleich mit den abgeschätzten Werten der entsprechenden Reaktion im Festkörper. Die Reaktionsenergie im Festkörper wurde durch Formulierung eines Born-Haber-Kreisprozesses erhalten (siehe Anhang A-8.02, S. 337). Die Reaktionsenergien sind jeweils in kJ/mol angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Die abgeschätzten Reaktionsenergien bestätigen, dass auch die Festkörperreaktion ein exothermes Verhalten aufweist und spontan abläuft. Allerdings deutet die theoretische Beschreibung der Reaktion darauf hin, dass bei der Reaktion ein benachbartes Molekül beteiligt sein muss, um die Bildung von H₂ zu ermöglichen. Begünstigt wird die Reaktion durch den Entropiegewinn der mit der H₂-Bildung einher geht.

8.3 Strukturvorschlag für LiH(TPP) und Li₂(TPP) in der Gasphase

Sowohl das monolithiierte LiH(TPP) als auch das dilithiierte Li₂(TPP) desorbieren im TPD-MS-Experiment als intakte Moleküle und im Rahmen der DFT werden im Folgenden die Molekülstrukturen in der Gasphase diskutiert.

LiH(TPP) weist ein zentrales Lithiumatom auf, welches leicht außerhalb der N_4 -Ebene liegt (Abb. 8.05). Der Abstand zwischen Zentralatom und N_4 -Ebene beträgt 0.380 \AA . Zwischen dem Stickstoffatom des Pyrrolrings C und dem Lithiumatom liegt ein relativ kurzer Bindungsabstand von 1.893 \AA vor, der auf eine Bindung mit hohem kovalenten Anteil^{a)} hindeutet. Der N–Li-Abstand von Ring B und Ring D liegt bei 2.052 \AA , während das Stickstoffatom von Ring A mit 2.503 \AA deutlich weiter von dem Zentralatom entfernt ist. Das verbleibende NH-Proton liegt außerhalb der N_4 -Ebene mit einem Winkel α zwischen dem Zentrum der N_4 -Ebene und der N–H-Bindung von 44.6° . Dieser Winkel befindet sich in der gleichen Größenordnung wie der entsprechende Winkel der freien Corrolbase zwischen dem Zentrum der N_4 -Ebene und dem NH-Proton, welches am weitesten aus der N_4 -Ebene absteht (vgl. Kapitel 1.3, S. 40). Als Folge des deutlich aus der N_4 -Ebene herausragenden NH-Protons im LiH(TPP) ist der gesamte Makrozyklus stark verzerrt. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Porphin-Grundgerüsts von der planaren Geometrie R liegt bei 0.532 \AA . Im Vergleich zur freien Porphyrinbase H_2 (TPP), welche N–H-Bindungslängen von 1.021 \AA aufweist, liegt der Wert für das verbleibende NH-Proton im LiH(TPP) bei 1.016 \AA und zeigt eine leichte Stauchung der Bindungslänge infolge der Metallierung. Im Vergleich zum LiH(TPP) zeigt das unsubstituierte LiH(P) nur geringe Abweichungen und die peripheren Phenylsubstituenten haben in der Gasphase keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur des Porphin-Grundgerüsts im LiH(TPP). Die einzelnen Strukturparameter für LiH(TPP), LiH(P) und der freien Basen H_2 (TPP) und H_2 (P) befinden sich im Anhang A-8.03, S. 338 und werden dort mit Kristallstrukturen von anderen Monolithium-Porphyrinen verglichen.

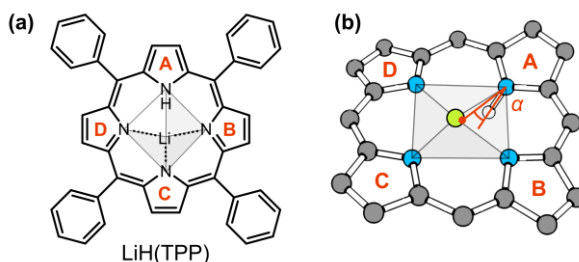


Abb. 8.05: Molekülstruktur von LiH(TPP) mit Benennung (A, B, C, D) der Pyrrolringe (a). Berechnete Struktur von LiH(TPP) in der Gasphase (b). Phenylsubstituenten und Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind nicht abgebildet aber in den Rechnungen enthalten. Das Hinausragen des NH-Protons aus der N_4 -Ebene zeigt sich in dem Winkel α zwischen Zentrum der N_4 -Ebene und der N–H-Bindung. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

In der Molekülstruktur der dilithiierten Spezies Li_2 (TPP) binden die Lithiumatome jeweils zu allen vier Stickstoffatomen (Abb. 8.06). Die Lithiumatome liegen 0.984 \AA ober- bzw. unterhalb der N_4 -Ebene. Die Koordinationsumgebungen der beiden Zentralatome lässt sich als verzerrte quadratische Bipyramide beschreiben. Die Li_2 -Achse weicht in einem Winkel von ungefähr 18.5° von der Senkrechten auf der N_4 -Ebene ab. Die Li–N-Abstände liegen zwischen 2.062 \AA und 2.522 \AA und sind somit deutlich länger als der Li– N_A -Abstand im LiH(TPP). Die Struktur besitzt eine hohe Ähnlichkeit zu literaturbekannten Dilithium-Porphyrinen, die jedoch eine zusätzliche Absättigung der Lithiumatome mit Lösungsmittelmolekülen aufweisen.^[403]

^{a)} Die Summe der Kovalenzradien von Lithium ($1.28 \text{ \AA}^{[606]}$) und Stickstoff ($0.71 \text{ \AA}^{[606]}$) beträgt 1.99 \AA .

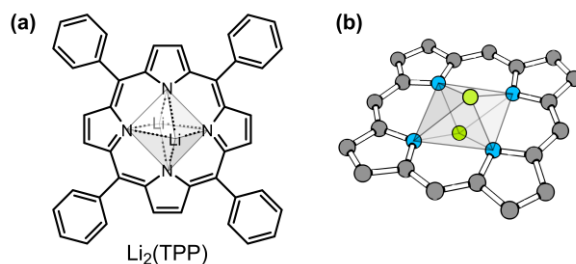


Abb. 8.06: Molekülstruktur von $\text{Li}_2(\text{TPP})$ (a). Berechnete Struktur von $\text{Li}_2(\text{TPP})$ in der Gasphase (b). Phenylsubstituenten und Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind nicht mit abgebildet, aber in den Rechnungen enthalten. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Der Verlauf des aromatischen π -Elektronensystems des Liganden kann für $\text{LiH}(\text{TPP})$ und $\text{Li}_2(\text{TPP})$ anhand des sogenannten *harmonic oscillator model of aromaticity* (HOMA) abgeschätzt werden (siehe Anhang A-8.04, S. 340). Dabei zeigt sich eine Ähnlichkeit des $\text{LiH}(\text{TPP})$ zum einfach deprotonierten Porphin $\text{H}(\text{P})^-$ und des $\text{Li}_2(\text{TPP})$ zum zweifach deprotonierten Porphin-Dianion $(\text{P})^{2-}$. Die Lithiumatome üben demnach nur einen geringen Einfluss auf das π -Elektronensystem des Liganden aus. Damit geht einher, dass die Lithiumatome nicht zu den Molekülorbitalen im Valenzbereich beitragen (Anhang A-8.05 S. 341).

8.4 Zusammenfassung

Neuartige Lithium-Porphyrine konnten durch das Aufdampfen von Lithium auf eine Porphyrin-Dünnschicht in einer Vakuumkammer erhalten werden, wie exemplarisch für die freie Porphyrinbase $\text{H}_2(\text{TPP})$ gezeigt wurde. Abhängig von dem eingesetzten $\text{H}_2(\text{TPP})$: Li-Stoffmengenverhältnis wird dabei entweder das monolithiierte $\text{LiH}(\text{TPP})$ oder das dilithiierte $\text{Li}_2(\text{TPP})$ beobachtet. Ersteres konnte anhand der Isotopensignatur in einem hochaufgelösten Massenspektrum aus einem TPD-MS-Experiment identifiziert werden. Dabei wurde ein $\text{H}_2(\text{TPP})$: Li-Stoffmengenverhältnis von 2 : 1 eingesetzt. Die Reaktion verlief unter diesen Bedingungen unvollständig aber selektiv und zeigt keine Nebenprodukte. Das $\text{Li}_2(\text{TPP})$ wird hingegen erst durch Einsatz einer größeren Menge Lithium erhalten. Der Reaktionspfad der Lithiierung ausgehend von der freien Base $\text{H}_2(\text{TPP})$ über $\text{LiH}(\text{TPP})$ bis hin zum $\text{Li}_2(\text{TPP})$ inklusive relevanter Zwischenstufen wurde anhand von quantenchemischen Rechnungen der Moleküle in der Gasphase beschrieben. Unter der Annahme, dass H_2 als Nebenprodukt gebildet wird, wurde für die Monolithiierung eine Reaktionsenergie von -271 kJ/mol und für den zweiten Metallierungsschritt ein Wert von -229 kJ/mol erhalten. Insgesamt ergibt sich daraus eine Reaktionsenergie von -500 kJ/mol für die Reaktion von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Lithium zu $\text{Li}_2(\text{TPP})$. Die Reaktionsenergie der entsprechenden Reaktion im Festkörper wurde mithilfe von experimentellen Ergebnissen aus den TPD-MS-Spektren durch einen Born-Haber-Kreisprozess abgeschätzt, wodurch das exotherme Verhalten der Reaktion bestätigt wurde. Zudem ist die Reaktion durch Bildung von H_2 entropisch begünstigt.

Kapitel 9

Lithiierung der freien Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$

Nach Vorbild der Reaktion des Porphyrins $H_2(\text{TPP})$ mit elementarem Lithium kann eine Lithiierung der Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$ unter UHV-Bedingungen erfolgen. Anhand quantenchemischer Rechnungen potentieller Zwischen- und Endprodukte in der Gasphase erfolgt eine Beschreibung des Reaktionspfads der schrittweisen Lithiierung der Corrolbase. Dabei werden das $H_3(\text{C})$ -Modellsystem sowie die unvollständig lithiierten Produkte $\text{LiH}_2(\text{C})$ und $\text{Li}_2\text{H}(\text{C})$ bis hin zum trilithiierten $\text{Li}_3(\text{C})$ berücksichtigt. Der Reaktionspfad bezieht zudem die Bildung der tetralithiierten Spezies $\text{Li}_4(\text{C})$ mit ein, deren Analogon $\text{Li}_4(\text{HEDMC})$ im Experiment massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Des Weiteren wird im Rahmen dieses Kapitels eine Zusammenfassung der bisherigen experimentellen Ergebnisse zur Lithiierung von $H_3(\text{HEDMC})$ vorgenommen. Die komplexen Massenspektren aus dem TPD-MS-Experiment wurden mit einem Python-Programm ausgewertet, welches die Isotopensignatur möglicher Fragmente erstellt und das berechnete Signal auf das experimentelle Massenspektrum skaliert. Neben den unvollständig lithiierten Verbindungen $\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$ und $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ sowie den vollständig lithiierten $\text{Li}_3(\text{HEDMC})$ und $\text{Li}_4(\text{HEDMC})$ wurden weitere Verbindungen identifiziert, die auf Konkurrenzreaktionen zurückgeführt werden können. Zum einen wird der Verlust von Wasserstoffatomen beobachtet, der als Hinweis für eine Dehydrierung der Alkylsubstituenten gedeutet werden kann. Des Weiteren wurden Corroldimere nachgewiesen, die nach Aufdampfen von Lithium entstehen. Die unterschiedlichen Corrolspezies lassen auf ein komplexes Produktgemisch der Reaktion von $H_3(\text{HEDMC})$ mit Lithium schließen.

9.1 Einführung

Die schrittweise Lithiierung von Porphyrinen lässt sich auf Corrole übertragen, indem Lithium auf eine Schicht der entsprechenden freien Corrolbase aufgedampft wird. Eine solche Reaktion führt zur Bildung verschiedener Reaktionsprodukte, welche in vielerlei Hinsicht interessant sind. Nachfolgend werden drei Forschungsschwerpunkte vorgestellt, in denen Lithium-Corrole ein hohes Potential aufweisen.

Präkursoren für Transmetallierungsreaktionen im UHV

Lithium-Corrole wurden bereits in Lösung als anionische Komplexe der Form $[\text{Li}_2(\text{Ligand})][\text{Li}(\text{THF})_4]$ (Ligand = 5,10,15-Triarylcorrole) beschrieben.^[430] Diese Verbindungen konnten erfolgreich als Metathesereagenz zur Synthese ungewöhnlicher Corrolkomplexe eingesetzt werden.^[430-432] Jüngste Ergebnisse zur Reaktivität von Pb(TPP) mit der Cu(111)-Oberfläche bestätigen, dass sich ein Metallaustausch von Tetrapyrrolkomplexen auch unter UHV-Bedingungen durchführen lässt.^[433] Lithium-Corrolkomplexe stellen somit potentielle Präkursoren für eine Transmetallierung im UHV dar und könnten dazu genutzt werden, um neuartige Verbindungen direkt auf einer Oberfläche zu erzeugen.

Festkörpermateriale zur Speicherung von Wasserstoff

In der Entwicklung hin zu einer postfossilen Gesellschaft ist die Speicherung von Energie eine der großen Herausforderungen. Wasserstoff aus regenerativen Energiequellen wird als ein wesentlicher Energieträger in einer dekarbonisierten Zukunft angesehen. Eine Hürde stellen dabei die Speicherung und der Transport des Wasserstoffs dar.^[434] In der Vergangenheit wurden diesbezüglich unterschiedliche Ansätze verfolgt.^[434] Vielversprechend ist die Speicherung von Wasserstoff im Festkörper, wobei Materialien sowohl zur Chemisorption^[435,436] als auch zur Physisorption^[437,438] von Wasserstoff entwickelt wurden. Aussichtsreich sind dabei Lithium-dotierte metallorganische Gerüstverbindungen.^[437,438] In diesem Zusammenhang wurde in einer rein theoretischen Studie eine metallorganische Gerüstverbindung mit eingebauten Corroleinheiten beschrieben, bei der jede Corroleinheit drei Lithiumatome bindet. Mithilfe quantenchemischer Rechnungen wurde gezeigt, dass je Corroleinheit bis zu zehn H_2 -Moleküle gebunden werden könnten.^[439] Die berechnete Bindungsenergie (MP2/def2-TZVPP) der ersten fünf H_2 -Moleküle wurde mit 10 kJ/mol bis 14 kJ/mol angegeben und so das Potential einer solchen Verbindung als H_2 -Speicher aufgezeigt.^[439]

Beschichtungen für Lithium-Elektroden

Ein großer Nachteil von Lithium/Schwefel- oder Festkörper-Lithiumbatterien ist die kurze Lebensdauer der Lithium-Elektroden aufgrund von Alterungsprozessen (siehe Kapitel 8, S. 155). Ähnlich wie die Lithiierung von Porphyrinen kann die Reaktion eines Corrols als Modellsystem für die Lithium/Organik-Grenzfläche verwendet werden. Porphyrin-basierte Beschichtungen für Lithium-Elektroden wurden zudem in der Literatur diskutiert.^[415,424] Denkbar ist hier der Einsatz neuartiger Lithium-Corrolkomplexe in der Entwicklung von Beschichtungen mit spezifischen Eigenschaften. Elektrodenbeschichtungen aus Tetrapyrrolkomplexen, welche aus der Reaktion der entsprechenden freien Base mit

metallischem Lithium hergestellt werden, könnten darüber hinaus in einem *in situ*-Herstellungsverfahren eingesetzt werden.^[440,441]

Bisherige Untersuchungen zur Lithiierung des Corrols $H_3(\text{HEDMC})$ im UHV

Anhand von XP-Spektren der N 1s-Region konnte M. Schöniger zeigen, dass es zu einer Reaktion zwischen der Dünnschicht des alkylsubstituierten Corrols $H_3(\text{HEDMC})$ und aufgedampften Lithiumatomen unter UHV-Bedingungen kommt.^[442] Dabei konnten die Reaktionsprodukte nicht näher identifiziert werden. In einer TPD-MS-Studie von L. Neuhaus^[443] wurden unterschiedliche Mengen Lithium auf eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Dünnschicht aufgebracht und unmittelbar danach die Probe in einem TPD-Experiment erhitzt. Dabei wurden die desorbierenden Spezies massenspektrometrisch untersucht. Die erhaltenen Massenspektren zeigen eine teils sehr komplexe Struktur und deuten auf die Bildung verschiedener Reaktionsprodukten hin. In Abhängigkeit der aufgedampften Menge an Lithium relativ zur $H_3(\text{HEDMC})$ -Schichtdicke konnte eine Verbindung beobachtet werden, welche der vollständig lithiierten Corrolbase $\text{Li}_3(\text{HEDMC})$ entspricht. Daneben wurden Signale eines tetralithiierten $\text{Li}_4(\text{HEDMC})$ sowie eine Vielzahl an weiteren Spezies beobachtet.

Im Rahmen dieser Arbeit wird der Reaktionspfad der schrittweisen Lithiierung von Porphyrinen (Kapitel 8, S. 155) anhand von quantenchemischen Rechnungen auf Corrole übertragen. Unter Verwendung der DFT erfolgt eine Beschreibung der jeweiligen Moleküle in der Gasphase sowie eine Zusammenfassung der experimentellen Ergebnisse. Im Zuge dessen werden die komplexen Massenspektren aus den TPD-MS-Experimenten tiefgehend ausgewertet.

9.2 Theoretische Betrachtung der Direktmetallierung von Corrolen mit Lithium

Corrole besitzen drei azide NH-Protonen und fungieren formal als trianionische Liganden (vgl. Kapitel 1, S. 33). Die Reaktion eines Corrols mit bis zu drei Lithiumatomen unter Bildung eines trilithiierten Produkts ist daher, bei einem analogen Reaktionsverlauf zur Lithiierung eines Porphyrins (vgl. Kapitel 8, S. 155), denkbar. Im Vergleich zu einem Porphyrin ist der Corrolring allerdings verhältnismäßig klein. Aus diesem Grund kommt es bereits bei der freien Corrolbase zu einer Verzerrung des Makrozyklus, welche den repulsiven Wechselwirkungen der drei NH-Protonen^[142,143] zugeschrieben wird (vgl. Kapitel 1, S. 33). Nachfolgend wird die Lithiierung von Corrolen anhand berechneter Moleküle in der Gasphase näher beschrieben, wobei das unsubstituierte Corrol $H_3(\text{C})$ als Modellsystem verwendet wird. Unter Berücksichtigung der schrittweisen Lithiierung eines Porphyrins (siehe Kapitel 8, S. 155) lässt sich in analoger Weise ein Reaktionsverlauf für Corrole mit Lithium formulieren (Abb. 9.01). Die jeweiligen Lithiierungsprodukte werden dabei durch den sukzessiven Austausch eines NH-Protons mit einem Lithiumatom erhalten. Mögliche Zwischenstufen werden durch einen Komplex beschrieben, in dem sowohl das abgehende NH-Proton als auch das hinzukommende Lithiumatom koordiniert werden. Die Gasphasenrechnungen beschreiben eine stark vereinfachte Situation des Reaktionsverlaufs und liefern lediglich einen ersten Anhaltspunkt zur Erklärung der experimentell beobachteten Reaktivität. Zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit wurde eine thermodynamische Korrektur durchgeführt (Tabelle 9.01).

Im ersten Schritt des Reaktionsverlaufs kommt es im Zuge der Präkoordination zur Bildung eines sogenannten *sitting-atop*-Corrolkomplexes in Form des $\text{LiH}_3(\text{C})$. In der Molekülstruktur liegen die NH-Protonen weit außerhalb der N_4 -Ebene, was mit einer Verzerrung des gesamten Makrozyklus einher geht. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Struktur R ist mit 0.337 \AA deutlich größer als in der freien Base mit 0.277 \AA . Aus der Spindichte des $\text{LiH}_3(\text{C})$ geht hervor, dass Lithium bereits oxidiert vorliegt und das ehemalige LUMO des Corrols einfach besetzt ist (Anhang A-9.01, S. 342). Insgesamt handelt es sich um einen exothermen Reaktionsschritt ($\text{H}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_3(\text{C})$, $\Delta E = -142 \text{ kJ/mol}$), wobei der Prozess mit steigender Temperatur durch die Abnahme der Entropie thermodynamisch ungünstiger wird ($\Delta G_{300\text{K}} = -79 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -34 \text{ kJ/mol}$).

Im darauffolgenden Schritt kommt es zur Abspaltung eines Wasserstoffatoms und der Bildung von $\text{LiH}_2(\text{C})$. Formal wird dabei das abgespaltene Wasserstoffatom reduziert und der Ligand oxidiert, wodurch der aromatische Charakter des Corrolrings wiederhergestellt wird. In der berechneten Molekülstruktur liegt das Lithiumatom leicht außerhalb der N_4 -Ebene. Die NH-Protonen befinden sich ebenfalls außerhalb der N_4 -Ebene auf der gegenüberliegenden Seite. Die Verzerrung des Corrol-Makrozyklus ist mit $R = 0.290 \text{ \AA}$ kleiner als im $\text{LiH}_3(\text{C})$. Insgesamt ist dieser Reaktionsschritt endotherm ($\text{LiH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{LiH}_2(\text{C}) + \text{H}$, $\Delta E = +124 \text{ kJ/mol}$). Durch die Erhöhung der Entropie im Zuge der Abspaltung eines Wasserstoffatoms wird die freie Enthalpie dieses Reaktionsschritts bei Temperaturerhöhung negativer ($\Delta G_{300\text{K}} = +42 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -1 \text{ kJ/mol}$).

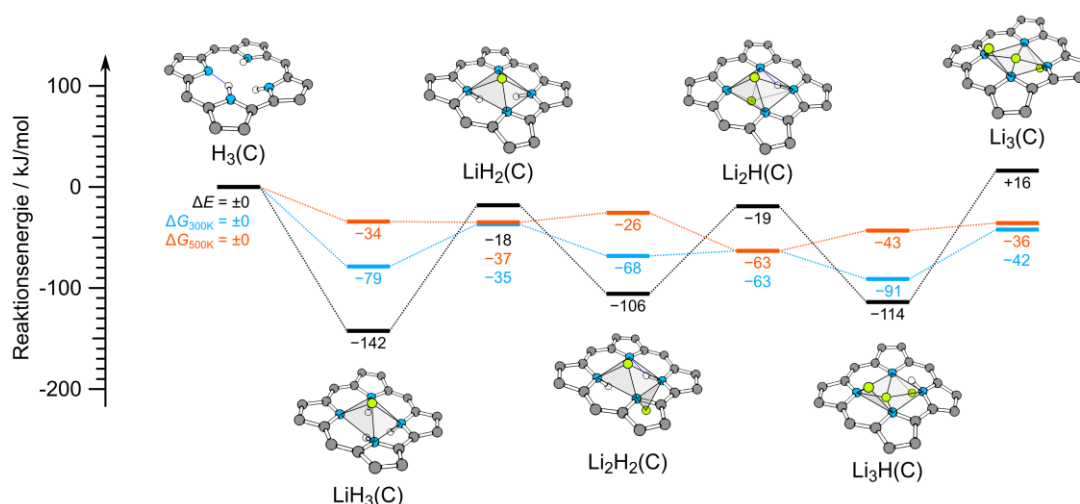


Abb. 9.01: Postulierter Reaktionspfad der schrittweisen Lithiierung von $\text{H}_3(\text{C})$ auf Basis der berechneten Moleküle in der Gasphase. Die Reaktionsenergien werden aus der Reaktion mit Lithiumatomen und der Bildung von atomarem Wasserstoff erhalten (z.B. $\text{H}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{LiH}_2(\text{C}) + \text{H}$, $\Delta E = -18 \text{ kJ/mol}$). Kohlenstoffgebundene Wasserstoffatome sind nicht abgebildet, aber in den Rechnungen enthalten. Neben der elektronischen Energie ΔE (schwarz) ist die freie Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orange) in kJ/mol aufgetragen. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP; thermodynamische Korrektur: $p = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

Die Reaktion von $\text{LiH}_2(\text{C})$ mit einem weiteren Lithiumatom führt zur Bildung von $\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$, wobei das zweite Lithiumatom verbrückend von zwei benachbarten Stickstoffatomen des Corrols gebunden wird. Beide Lithiumatome liegen oxidiert vor und das ehemalige LUMO des Liganden ist einfach

besetzt, wie aus der Spindichte hervorgeht (Anhang A-9.01, S. 342). Es handelt sich dabei um einen exothermen Prozess ($\text{LiH}_2(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$, $\Delta E = -88 \text{ kJ/mol}$). Durch die Abnahme der Entropie bei der Bildung von $\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$ wird die freie Enthalpie ΔG mit steigender Temperatur positiver und dieser Schritt somit thermodynamisch ungünstiger ($\Delta G_{300\text{K}} = -31 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = +9 \text{ kJ/mol}$).

Durch Abspaltung eines NH-Protons von $\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$ wird das dilithiierte Corrol $\text{Li}_2\text{H}(\text{C})$ erhalten, welches eine analoge Struktur zum dilithiierten Porphin $\text{Li}_2(\text{P})$ aufweist. $\text{Li}_2\text{H}(\text{C})$ bildet eine verzerrte Bipyramide aus, wobei das NH-Proton in der N₄-Ebene liegt. Auffallend ist hier die planare Struktur des C/N-Gerüsts des Corrolliganden ($R = 0.000 \text{ \AA}$). Der Vorgang ist endotherm ($\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + \text{H}$, $\Delta E = +87 \text{ kJ/mol}$), jedoch bei hohen Temperaturen exergon ($\Delta G_{300\text{K}} = +5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -38 \text{ kJ/mol}$). Somit ist $\text{Li}_2\text{H}(\text{C})$ bei hohen Temperaturen das thermodynamisch bevorzugte Reaktionsprodukt.

Die Koordination eines weiteren Lithiumatoms führt ausgehend von $\text{Li}_2\text{H}(\text{C})$ zur Bildung von $\text{Li}_3\text{H}(\text{C})$. Anhand der Spindichte lässt sich erneut eine Reduktion des Corrolliganden beobachten (Anhang A-9.01, S. 342). Die Bildung von $\text{Li}_3\text{H}(\text{C})$ ist exotherm ($\text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{H}(\text{C}) + \text{H}$, $\Delta E = -95 \text{ kJ/mol}$). Durch die Abnahme der Entropie wird die freie Enthalpie mit steigender Temperatur positiver und bei hohen Temperaturen ist dieser Reaktionsschritt endergon ($\Delta G_{300\text{K}} = -28 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = +20 \text{ kJ/mol}$).

Im letzten Schritt kommt es unter Abspaltung des letzten NH-Protons zur Bildung des trilithiierten Corrols $\text{Li}_3(\text{C})$. Dieses besitzt ein Lithiumatom im Zentrum der N₄-Ebene und zwei Lithiumatome, welche jeweils verbrückend von zwei Stickstoffatomen gebunden werden. Die Bildung von $\text{Li}_3(\text{C})$ ist endotherm ($\text{Li}_3\text{H}(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_3(\text{C}) + \text{H}$, $\Delta E = +130 \text{ kJ/mol}$) und die freie Enthalpie ΔG auch bei hohen Temperaturen endergon ($\Delta G_{300\text{K}} = +49 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = +7 \text{ kJ/mol}$).

Tabelle 9.01: Berechnete Reaktionsenergien ΔE postulierter Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	$\Delta G_{300\text{K}}$	$\Delta G_{500\text{K}}$
$\text{H}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_3(\text{C})$	-142	-79	-34
$\text{LiH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{LiH}_2(\text{C}) + \text{H}$	+124	+42	-1
$\text{LiH}_2(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$	-88	-31	+9
$\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + \text{H}$	+87	+5	-38
$\text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{H}(\text{C})$	-95	-28	+20
$\text{Li}_3\text{H}(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_3(\text{C}) + \text{H}$	+130	+49	+7

Im TPD-MS-Experiment (siehe Abschnitt 9.04, S. 169) wurde massenspektrometrisch das Produkt einer Lithiierung von H₃(HEDMC) nachgewiesen, welches der Summenformel C₃₃H₃₉Li₄N₄ entspricht. Bei dieser Verbindung würde es sich um ein tetralithiiertes Corrol handeln, welches aus der Reaktion des trilithiierten Corrols mit einem weiteren Lithiumatom hervorgehen könnte. Das entsprechende berechnete Li₄(C) weist ein zentrales Lithiumatom auf sowie drei weitere Lithiumatome, welche verbrückend von jeweils zwei Stickstoffatomen des Corrols gebunden sind (Abb. 9.02). Aus der Spindichte geht hervor, dass das ungepaarte Elektron im π -Elektronensystem des Liganden delokalisiert ist und dieser einfach reduziert vorliegt (Anhang A-9.01, S. 342). Die Bildung von Li₄(C) ausgehend von Li₃(C)

ist exotherm ($\text{Li}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_4(\text{C})$, $\Delta E = -127 \text{ kJ/mol}$). Dieser Teilschritt ist auch bei hohen Temperaturen exergon ($\Delta G_{300\text{K}} = -66 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -24 \text{ kJ/mol}$).

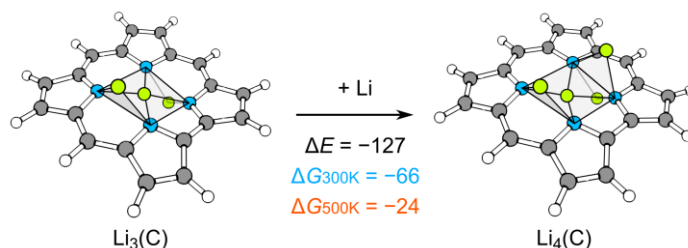


Abb. 9.02: Reaktion von $\text{Li}_3(\text{C})$ mit einem weiteren Lithiumatom zu $\text{Li}_4(\text{C})$ unter Angabe der elektronischen Reaktionsenergie ΔE und der freien Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orange) in kJ/mol. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP; thermodynamische Korrektur: $p = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

Insgesamt handelt es sich bei der stufenweisen Lithiierung von $\text{H}_3(\text{C})$ um einen komplexen Vorgang, wobei die Bildung möglicher Zwischenstufen eine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt. Im Experiment verläuft diese Reaktion im Festkörper und die hier vorgenommene Beschreibung anhand der freien Moleküle in der Gasphase stellt eine erhebliche Vereinfachung dar. Zudem ist zu beachten, dass in einer entsprechenden Festkörperreaktion die Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch die mögliche Rekombination mit einem zweiten Wasserstoffatom, welches von einem benachbarten Molekül stammt, begünstigt werden kann. Dabei kommt es zur exothermen Bildung von H_2 ($\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $\Delta E = -438 \text{ kJ/mol}$), welches als Gasmolekül desorbiert und so aus dem System entfernt wird. Unter der Berücksichtigung der Bildung von H_2 wird ein insgesamt stark exothermer Reaktionspfad erhalten (Anhang A-9.02, S. 343).

Die berechneten Moleküle in der Gasphase liefern einen wichtigen Strukturvorschlag und eine Abschätzung der Moleküleigenschaften zu exotischen Spezies, welche im Experiment^[443] in Form stabiler Ionen in der Gasphase massenspektrometrisch nachgewiesen wurden. Ob diese Verbindungen unmittelbar nach der Deposition von Lithium auf eine $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Lage oder nach Hochheizen der Probe entstehen, kann anhand der Modellrechnungen nicht abschließend geklärt werden.

9.3 Lithiierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$: XPS

Die Direktmetallierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ durch Aufdampfen von Lithium wurde von M. Schöniger mittels XPS unter UHV-Bedingungen untersucht.^[442] In einer Metallierungsreihe wurden auf eine $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Multilage (18.6 nm) bis zu 2.4 nm Lithium aufgebracht, was einem $\text{Li} : \text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Stoffmengenverhältnis von 4 : 1 entspricht. Die beobachtete Signalform in der N 1s-Region deutet auf eine unvollständige Reaktion hin. Heizen der Probe auf 520 K führte hingegen anschließend zu einer Veränderung des N 1s-Signals, wobei gleichzeitig eine Abnahme der Bedeckung durch Desorption beobachtet wurde. Die im Bereich von 380 K bis 440 K desorbierende Spezies wurde im Experiment auf eine zweite Oberfläche abgeschieden und konnte dort als intakte freie Base $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ identifiziert werden. Die Ergebnisse sprechen dafür, dass es selbst unter Einsatz großer Lithium-Mengen nicht zu

einer vollständigen Umsetzung von H₃(HEDMC) kommt. Die erhaltenen Lagen setzen sich vielmehr aus unterschiedlichen Reaktionsprodukten zusammen.

9.4 Lithiierung von H₃(HEDMC): TPD-MS

Die Direktmetallierung von H₃(HEDMC) mit Lithium in der Multilage wurde von L. Neuhaus^[443] mittels TPD-MS untersucht. Dazu wurden unterschiedliche Mengen von Lithium auf die Multilagen aufgedampft, die Probe unmittelbar danach mit einer linearen Heizrate erwärmt und die desorbierenden Verbindungen über ein Massenspektrometer charakterisiert. Die desorbierenden Verbindungen wurden im Massenspektrometer durch Elektronenstoß ionisiert. Bei dieser Methode kommt es häufig zu Fragmentierungen. Die Massenspektren beinhalten daher neben dem Molekülion auch verschiedene Fragmente und unterschiedlich geladene Ionen. Die Signale der einzelnen Ionen setzten sich wiederum aus der charakteristischen Isotopenverteilung zusammen. Um diese komplexen Massenspektren zu erklären, wurde im Rahmen dieser Arbeit das Python-Programm `ms-analysis.py` entwickelt, mit dem die Isotopensignaturen des Molekülions und möglicher Fragmente berechnet und mit einem genetischen Algorithmus an die experimentell gemessenen Spektren angepasst wird. Der allgemeine Ablauf des Programms wird im Anhang beschrieben (A-9.03, S. 344). Dort erfolgt auch eine detaillierte Beschreibung der Auswertung der TPD-MS-Experimente (A-9.04, S. 352).

Vollständige Lithiierung durch einen Überschuss an Lithium

In einem von L. Neuhaus durchgeführten und beschriebenen Experiment^[443] wurde auf eine H₃(HEDMC)-Dünnschicht (11.4 nm) ein Überschuss an Lithium (4.5 nm) aufgedampft. Daraus ergibt sich ein H₃(HEDMC) : Li-Stoffmengenverhältnis von 1 : 12. Nachfolgend wird das Stoffmengenverhältnis in Anzahl an Lithiumatomen pro H₃(HEDMC)-Molekül (hier: $n_{\text{Li}} = 12$) angegeben. Abb. 9.03 zeigt das Massenspektrum im Bereich von 460 m/z bis 530 m/z sowie 960 m/z bis 1000 m/z jener Verbindungen, welche in einem Temperaturbereich von 500 K bis 600 K desorbieren. Im Bereich von 490 m/z bis 530 m/z sind die Signale der einfach positiv geladenen Ionen mit den Summenformeln C₃₃H₃₉Li₄N₄, C₃₃H₃₉Li₃N₄ und C₃₃H₃₉Li₂N₄ sichtbar. Dabei könnte es sich um Verbindungen des Typs Li_x(HEDMC) mit $x = 2, 3, 4$ handeln. Demnach wäre eine vollständige Lithiierung von H₃(HEDMC) unter Bildung von Li₃(HEDMC) sowie eine weitere Reaktion zum tetralithiierten Li₄(HEDMC) denkbar. Li₂(HEDMC), welches nicht Teil des oben beschriebenen Reaktionspfads ist, könnte aus einer Fragmentierung von Li₃(HEDMC) oder Li₄(HEDMC) hervorgehen. Des Weiteren wird ein Ion mit der Summenformel C₃₃H₃₈LiN₄ beobachtet, welches zunächst keiner molekularen Spezies zugeordnet werden kann. Im Bereich von 960 m/z bis 1000 m/z können die Signale Ionen mit den Summenformeln C₆₆H₇₆Li₂N₈ und C₆₆H₇₈Li₂N₈ sowie den jeweiligen Fragmenten zugeordnet werden. Dabei handelt es sich vermutlich um Dimere (z.B. 2×Li(HEDMC) und 2×LiH(HEDMC)). Literaturbekannte Corroldimere werden beispielsweise aus Corrolradikalen erhalten^[444] und könnten im hier vorliegenden Fall aus den Spezies mit formal einfach reduzierten Corrolliganden (z.B. Li₄(HEDMC)) hervorgehen. Das Ion mit der Summenformel C₃₃H₃₈LiN₄ könnte durch Zerfall eines Dimers im Zuge der Desorption oder durch Ionisation im Massenspektrometer entstehen. Darüber hinaus sind im Spektrum weitere Signale

zu erkennen, welche auf Spezies mit Sauerstoff deuten ($C_{33}H_{41}Li_2N_4O$, $C_{33}H_{39}Li_2N_4O$, $C_{33}H_{41}LiN_4O$, $C_{33}H_{39}LiN_4O$). Diese könnten im Zusammenhang mit dem Restgas in der Vakuumkammer oder mit Verunreinigungen aus dem Lithium-Verdampfertiegel stehen.

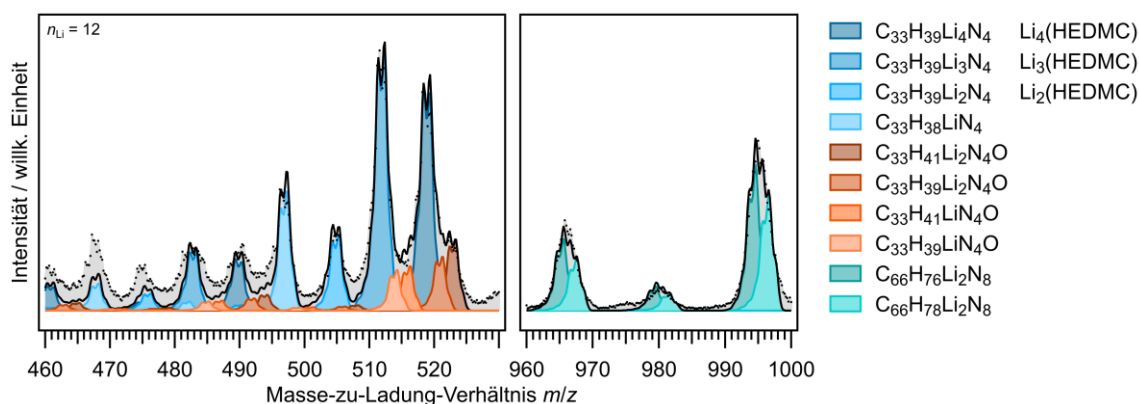


Abb. 9.03: Massenspektrum aus dem TPD-MS-Experiment nach Aufdampfen von Lithium (4.5 nm) auf eine H_3 (HEDMC)-Dünnschicht (11.4 nm), erhalten aus den aufsummierten Spektren der desorbierenden Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 500 K und 600 K. Das H_3 (HEDMC) : Li-Stoffmengenverhältnis liegt bei 1 : 12 ($n_{Li} = 12$). Das experimentelle Spektrum (schwarze Punkte) wird anhand der berechneten Isotopensignatur des Moleküliions und verschiedener Fragmente rekonstruiert (schwarze Linie). Die verschiedenen Spezies, aus denen sich das berechnete Spektrum zusammensetzt, sind farblich gekennzeichnet. Die berechneten Signale werden durch eine Normalverteilung ($\sigma = 0.4$ amu) beschrieben.

Mithilfe des erstellten Modells und des Python-Programms kann das Massenspektrum oberhalb von 480 m/z mit verschiedenen postulierten Fragmenten beschrieben werden. Die Abweichungen unterhalb von 480 m/z können auf zusätzliche Fragmentierungsprozesse zurückgeführt werden. Bei Einsatz eines Überschusses an Lithium zeigt sich demnach ein vollständiger Umsatz der freien Corrolbase H_3 (HEDMC). Zudem wurden keine unvollständig lithiierten Spezies, wie LiH_2 (HEDMC) und Li_2H (HEDMC), beobachtet. Dies spricht dafür, dass unter den gewählten Bedingungen die oben beschriebene schrittweise Lithiierung vollständig abläuft. Allerdings zeigen sich in den Spektren Hinweise auf Konkurrenzreaktionen. Insbesondere scheinen Kupplungsreaktionen unter Bildung von Dimeren und eventuell auch Oligomeren, welche jedoch außerhalb des Messbereichs liegen würden, eine Rolle zu spielen.

Unvollständige Lithiierung durch einen Unterschuss an Lithium

Weitere Einblicke in die Reaktion können bei Einsatz geringerer Mengen an Lithium relativ zur H_3 (HEDMC)-Schichtdicke gewonnen werden. Dabei werden drei TPD-MS-Experimente, die von L. Neuhaus^[443] durchgeführt und beschrieben wurden, hinzugezogen. Die eingesetzte Stoffmenge an Lithium relativ zur Stoffmenge H_3 (HEDMC) liegt bei $n_{Li} = 0.25$ (3.8 nm H_3 (HEDMC) + 0.03 nm Li), $n_{Li} = 1.28$ (5.4 nm H_3 (HEDMC) + 0.23 nm Li) und $n_{Li} = 2.55$ (4.5 nm H_3 (HEDMC) + 0.38 nm Li).

Im Bereich unterhalb von 450 K können die Signale der Spektren durch drei unterschiedliche Spezies erklärt werden (Abb. 9.04). Ein Signal kann dabei dem Moleküliion mit der Summenformel $C_{33}H_{37}LiN_4$ und den entsprechenden Fragmenten zugeordnet werden. Diese Spezies besitzt insgesamt fünf Wasserstoffatome weniger als die freie Base H_3 (HEDMC) und findet sich nicht im beschriebenen

Reaktionspfad der schrittweisen Lithiierung von Corrolen wieder (Abschnitt 9.2, S. 165). Bei $n_{\text{Li}} = 0.25$ ist diese Verbindung im Temperaturbereich zwischen 350 K bis 380 K die dominierende Spezies im Massenspektrum (Abb. 9.04, a). Ein weiteres Signal kann der Verbindung mit der Summenformel C₃₃H₃₉LiN₄ und den entsprechenden Fragmenten zugeordnet werden. Auffallend bei diesem Signal ist die geringe Intensität der Fragmentensignale durch Abspaltung der Alkylsubstituenten (Abb. 9.04, c). Diese Spezies^{a)} besitzt insgesamt drei Wasserstoffatome weniger als die freie Base.

Neben diesen beiden Signalen, die keiner molekularen Verbindung zugeordnet werden können, ist in dem Temperaturbereich unterhalb von 450 K das Signal der intakten freien Base H₃(HEDMC) zu erkennen. Die beiden ungewöhnlichen Spezies C₃₃H₃₇LiN₄ und C₃₃H₃₉LiN₄ zeichnen sich durch eine niedrige Desorptionstemperatur aus (Abb. 9.04, d–f) und können nur bei niedrigen Lithium-Mengen beobachtet werden. Diese Verbindungen lassen darauf schließen, dass neben der schrittweisen Lithiierung und der Dimerbildung weitere Konkurrenzreaktionen ablaufen. Es könnte sich dabei beispielsweise um eine partielle Dehydrierung der Alkylsubstituenten handeln, wodurch die Abspaltung von bis zu insgesamt fünf Wasserstoffatomen erklärt werden könnte.

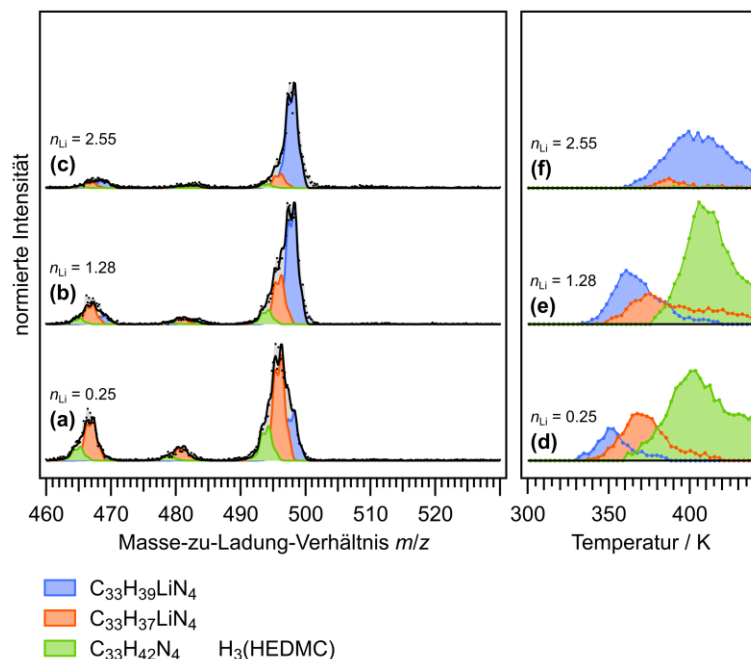


Abb. 9.04: Aufsummierte Massenspektren (a–c) aus drei TPD-MS-Experimenten (a: 3.8 nm H₃(HEDMC) + 0.03 nm Li; b: 5.4 nm H₃(HEDMC) + 0.23 nm Li; c: 4.5 nm H₃(HEDMC) + 0.38 nm Li) im Temperaturbereich zwischen 350 K und 380 K (a, b) und zwischen 350 K und 410 K (c). Das experimentelle Spektrum (schwarze Punkte) wird anhand der Isotopensignatur des Molekülions und verschiedener Fragmente rekonstruiert (schwarze Linie). Die verschiedenen Spezies, aus denen sich die Simulation zusammensetzt, sind farblich gekennzeichnet. Zudem ist die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Signale gezeigt (d–f). Die Intensität ist auf die Schichtdicke der jeweiligen H₃(HEDMC)-Lage normiert.

^{a)} Die Summenformel C₃₃H₃₉LiN₄ könnte theoretisch einem Li(HEDMC) zugeordnet werden, welches ein zentrales Lithiumatom und keine NH-Protonen aufweist. Die Bildung eines solchen Moleküls wird an dieser Stelle jedoch nicht in Betracht gezogen.

Im Temperaturbereich zwischen 450 K und 520 K konnten weitere Spezies in den Massenspektren identifiziert werden (Abb. 9.05). So konnten beim Einsatz kleiner Mengen Lithium ($n_{\text{Li}} = 0.25$) die analogen Verbindungen nachgewiesen werden, die bei einem Lithium-Überschusses erhalten wurden (Abb. 9.05, a). Darunter sind die Signale der Molekülionen mit den Summenformeln $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Li}_4\text{N}_4$ ($\text{Li}_4(\text{HEDMC})$), $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Li}_3\text{N}_4$ ($\text{Li}_3(\text{HEDMC})$) und $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{Li}_2\text{N}_4$ ($\text{Li}_2(\text{HEDMC})$). Zudem wurden wiederum die Signale der möglichen Dimere $\text{C}_{66}\text{H}_{76}\text{Li}_2\text{N}_8$ und $\text{C}_{66}\text{H}_{78}\text{Li}_2\text{N}_8$ sowie das Dimerfragment $\text{C}_{33}\text{H}_{38}\text{LiN}_4$ beobachtet. Die Intensität dieser Signale nimmt mit zunehmender Menge an Lithium relativ zu den anderen Signalen deutlich zu (Abb. 9.05, b–c). Zudem weisen diese Signale alle die gleiche Temperaturabhängigkeit auf (siehe Anhang A-9.05, S. 354). Weitere Signale können den unvollständig lithiierten Corrolen $\text{C}_{33}\text{H}_{41}\text{LiN}_4$ ($\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$) und $\text{C}_{33}\text{H}_{40}\text{Li}_2\text{N}_4$ ($\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$), welche noch verbleibende NH-Protonen tragen, zugeordnet werden. Bei geringen Mengen Lithium von $n_{\text{Li}} = 0.25$ ist das Signal von $\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$ deutlich größer als das von $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ (Abb. 9.05, a) und nimmt mit steigender Menge an Lithium im Vergleich zum $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ in der Intensität ab. Die beiden Verbindungen $\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$ und $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ sind Teil des oben postulierten Reaktionspfads der schrittweisen Lithiierung von Corrolen (Abschnitt 9.2, S. 165). Der Fortschritt entlang dieses Reaktionspfads ist demnach abhängig von der eingesetzten Menge an Lithium. Auffallend ist die hohe Intensität zweier Signale, die sich auf Fragmente zurückführen lassen, welche aus $\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$ und $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ unter Abspaltung einer Ethylgruppe resultieren. Die Signale der Fragmente besitzen dieselbe Temperaturabhängigkeit wie das jeweilige Molekülion (siehe Anhang A-9.05, S. 354),

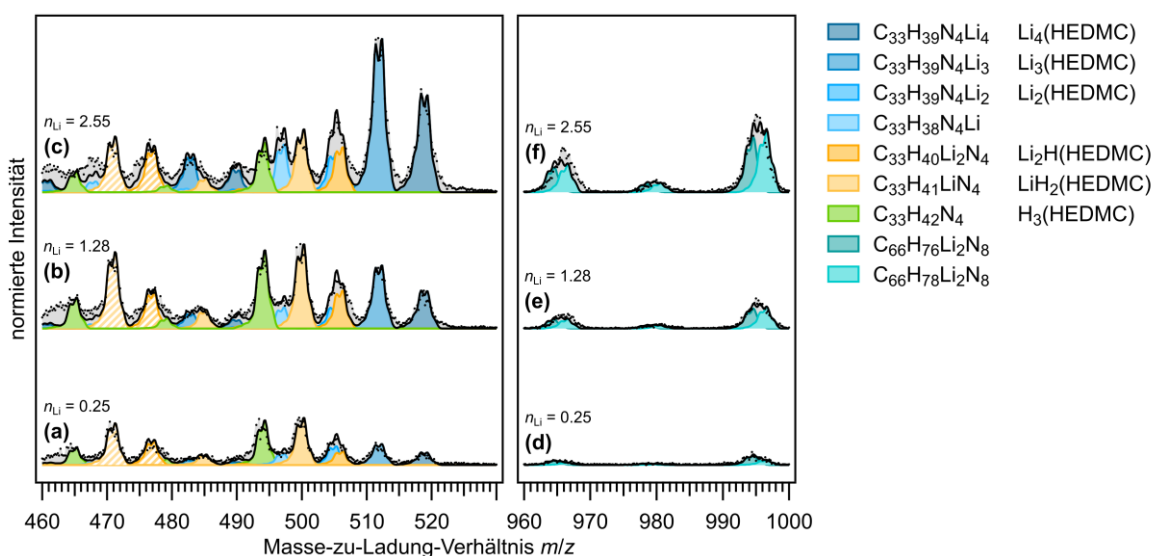


Abb. 9.05: Aufsummierte Massenspektren (a–c) aus drei TPD-MS-Experimenten (a: 3.8 nm $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ + 0.03 nm Li; b: 5.4 nm $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ + 0.23 nm Li; c: 4.5 nm $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ + 0.38 nm Li) im Temperaturbereich zwischen 470 K und 520 K. Das experimentelle Spektrum (schwarze Punkte) wird sowohl anhand der Isotopensignatur des Molekülions als auch anhand verschiedener Fragmente rekonstruiert (schwarze Linie). Die verschiedenen Spezies, aus denen sich die Simulation zusammensetzt, sind farblich gekennzeichnet. Die Fragmente von $\text{Li}_2\text{H}(\text{HEDMC})$ und $\text{LiH}_2(\text{HEDMC})$ nach Abspaltung von C_2H_5 weisen eine sehr hohe Intensität auf und sind schraffiert dargestellt. Die Intensität ist auf die Schichtdicke der jeweiligen $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Lage normiert.

wodurch die Zuordnung dieser beiden Signale bestätigt wird. Die Ursache für dieses Verhalten kann auf Basis der vorliegenden Daten nicht ermittelt werden. In allen Experimenten kann das Signal der freien Base H₃(HEDMC) (C₃₃H₄₂N₄) beobachtet werden. Bei einer Lithium-Menge von $n_{\text{Li}} = 0.25$ erscheint dieses mit einer niedrigeren Intensität als in den anderen beiden Messungen, was darauf zurückzuführen ist, dass der Großteil von H₃(HEDMC) bereits unterhalb von 450 K desorbiert. Vor diesem Hintergrund nimmt der Anteil von H₃(HEDMC) an den desorbierenden Spezies von $n_{\text{Li}} = 0.25$ bis zu $n_{\text{Li}} = 2.55$ kontinuierlich ab.

Die vollständig lithiierten Spezies Li₄(HEDMC), Li₃(HEDMC) und Li₂(HEDMC) weisen die gleiche Temperaturabhängigkeit auf wie das Signal der dimeren Spezies (C₆₆H₇₆Li₂N₈ und C₆₆H₇₈Li₂N₈) sowie des möglichen Fragments (C₃₃H₃₈LiN₄) auf (Abb. 9.06). Hinsichtlich $n_{\text{Li}} = 1.28$ und $n_{\text{Li}} = 2.55$ zeigt die Desorption zwei Maxima bei etwa 485 K und 505 K bzw. bei 492 K und 505 K (Abb. 9.06, *b*, *c*). Ein im Vergleich dazu anderes Verhalten kann bei den unvollständig lithiierten Spezies Li₂H(HEDMC) und LiH₂(HEDMC) und der freien Base H₃(HEDMC) beobachtet werden.

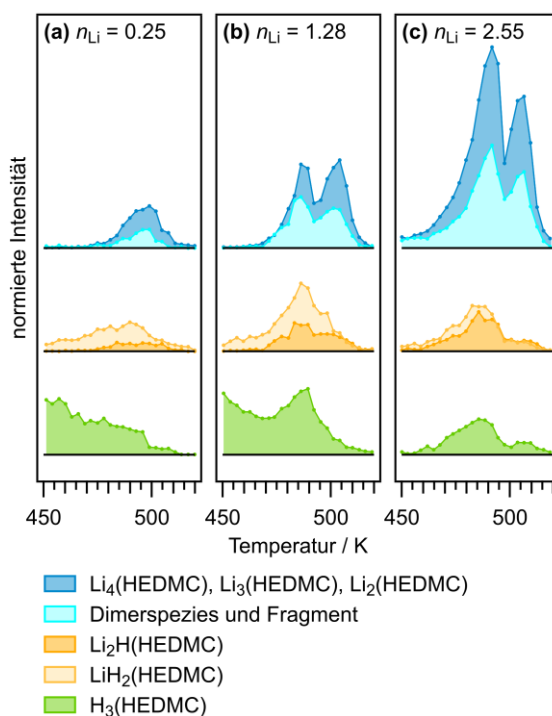


Abb. 9.06: Temperaturabhängigkeit der Signale aus den einzelnen Massenspektren aus drei TPD-MS-Experimenten (*a*: 3.8 nm H₃(HEDMC) + 0.03 nm Li; *b*: 5.4 nm H₃(HEDMC) + 0.23 nm Li; *c*: 4.5 nm H₃(HEDMC) + 0.38 nm Li). Die Signale sind in Gruppen zusammengefasst und der Verlauf der einzelnen Signale wird im Anhang (A-9.05, S. 354) gezeigt. Die Intensität ist auf die Schichtdicke der jeweiligen H₃(HEDMC)-Lage normiert.

9.5 Zusammenfassung und Perspektiven

Übersicht der experimentellen Ergebnisse

Die schrittweise Lithiierung von Corrolen wurde nach Vorbild der Reaktion einer freien Porphyrinbase anhand einer quantenchemischen Beschreibung der freien Moleküle in der Gasphase untersucht. Der Reaktionspfad der unsubstituierten freien Corrolbase $H_3(C)$ umfasst dabei sowohl die unvollständig lithiierten Spezies $LiH_2(C)$ und $Li_2H(C)$ als auch die vollständig lithiierten Produkte $Li_3(C)$ und $Li_4(C)$. Dieser theoretische Pfad wurde mit dem Ergebnis der experimentell untersuchten Lithiierung der alkylsubstituierten freien Corrolbase $H_3(HEDMC)$ verglichen. Eine XPS-Studie von M. Schöniger bestätigt dabei die Reaktion der freien Base mit Lithium. Die Reaktionsprodukte konnten jedoch nicht anhand der XP-Spektren identifiziert werden. In einer TPD-MS-Studie von L. Neuhaus^[443] hingegen konnten die Reaktionsprodukte anhand von Massenspektren der desorbierenden Verbindungen näher charakterisiert werden. Zur Auswertung der komplexen Massenspektren wurde an dieser Stelle das Python-Programm `ms-analysis.py` entwickelt, welches die Isotopensignatur möglicher Reaktionsprodukte aus der natürlichen Häufigkeit der Isotope berechnet und auf die experimentellen Spektren skaliert. Auf diese Weise konnten die Reaktionsprodukte $LiH_2(HEDMC)$, $Li_2H(HEDMC)$ und $Li_3(HEDMC)$ identifiziert werden. Zudem wird die Bildung des tetralithiierten Corrols $Li_4(HEDMC)$ beobachtet. Neben diesen Spezies enthalten die Massenspektren weitere Signale, die auf verschiedene Konkurrenzreaktionen schließen lassen. Bei vergleichsweise niedrigen Temperaturen zwischen 350 K und 400 K desorbieren beispielsweise Verbindungen, die auf eine Dehydrierung der Alkylsubstituenten hinweisen. Im Bereich von 470 K und 520 K werden Signale beobachtet, die auf eine Dimerisierung der Corrole nach Aufdampfen von Lithium hindeuten. Die TPD-MS-Studie zeigt, dass im Falle der Lithiierung von $H_3(HEDMC)$ die Reaktionen nicht ausschließlich im Zentrum des Liganden stattfindet wie im Falle von $H_2(TPP)$, sondern das periphere Ligandengerüst miteinschließen.

Experimenteller Ausblick

Die experimentell beobachtete Reaktion einer Corrolbase mit Lithium unterscheidet sich stark von der Lithiierung der freien Porphyrinbase $H_2(TPP)$, bei der eine selektive Umsetzung zu $LiH(TPP)$ und $Li_2(TPP)$ beobachtet wird. Im Falle der Reaktion von $H_3(HEDMC)$ mit Lithium wurden hingegen zahlreiche Produkte identifiziert, die nicht den erwarteten Corrolkomplexen entsprechen und auf Konkurrenzreaktionen hindeuten. Ob diese Konkurrenzreaktionen auf die geringere Ringgröße des Corrols im Vergleich zu Porphyrinen und die unterschiedlichen elektronischen Eigenschaften beider Stoffklassen zurückzuführen sind, ist eine interessante Fragestellung zukünftiger Untersuchungen. Ein weiterer Aspekt dabei sind die unterschiedlichen Substituenten der beiden verwendeten Liganden TPP und HEDMC.

Um dies näher zu beleuchten, kann in einer analogen TPD-MS-Studie die Lithiierung einer Porphyrinbase, welche wie $H_3(HEDMC)$ an der β -Position der Pyrroleinheiten Alkylsubstituenten trägt, untersucht werden. Dabei könnte $H_2(OEP)$ oder 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktamethylporphyrin ($H_2(OMP)$) verwendet werden. Umgekehrt kann auch eine Lithiierung der Corrolbase $H_3(TPC)$ durchgeführt werden, welche mit drei Phenylsubstituenten an der *meso*-Position des Corrolrings ein ähnliches Substitutionsmuster

aufweist wie $H_2(TPP)$. Die aus diesen Experimenten erhaltenen Ergebnisse würden ein tieferes Verständnis der ablaufenden Prozesse liefern.

Wissenschaftliche Perspektiven

In der Literatur wurden in einer rein theoretischen Studie bereits Trilithium-Corrolkomplexe als potentielle H_2 -Speicher diskutiert.^[439] Eine solche Verbindung, welche als Festkörpermateriale eingesetzt werden kann um H_2 durch Physisorption zu speichern, wurde im Rahmen der TPD-MS-Experimente als $Li_3(HEDMC)$ nachgewiesen.

Die experimentell beobachteten Corrol-Dimere und potentielle Oligomere könnten eventuell bei der Entwicklung neuartiger Beschichtungen von Lithiumelektroden von Bedeutung sein. So wird beispielsweise in der Literatur die Lithium-katalysierte Polymerisation von 2,3-Dimethyl-2-buten genutzt, um einen Schutzfilm direkt auf Lithium-Metalloberflächen zu erzeugen.^[440] In der TPD-MS-Studie zur Lithiierung von $H_3(HEDMC)$ wurde gezeigt, dass die Reaktionsprodukte unabhängig von der Reihenfolge der aufgedampften Schichten gebildet werden.^[443] Die beobachtete Dimerbildung und eventuell eine weitere Polymerisation könnte damit zu der Bildung eines stabilen Schutzfilms auf Lithiumelektroden führen. Darüber hinaus könnte durch den Einbau von Vinyl-Substituenten am Corrol- oder Porphyringerüst eine stärkere Vernetzung ermöglicht werden.

Insgesamt zeigt die Studie zur Lithiierung von $H_3(HEDMC)$, wie ein heterogenes Reaktionsgemisch durch die Kombination aus TPD-MS-Experiment und dem Programm `ms-analysis.py` charakterisiert werden kann. Durch dieses Vorgehen konnten Fragmente aus komplexen Massenspektren identifiziert werden. Des Weiteren konnten Rückschlüsse auf mögliche Zusammenhänge der unterschiedlichen Fragmente über die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Signale gezogen werden.

Kapitel 10

Neuartige Magnesium(II)-Corrolkomplexe: Synthese durch Festkörperreaktionen sowie Synthese auf der Ag(111)-Oberfläche

In dem folgenden Kapitel wird die Festkörperreaktion zwischen der freien Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$ und Magnesium unter UHV-Bedingungen beschrieben. Durch Kombination von XPS und NEXAFS-Spektroskopie wurde die Metallierung einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage nach Aufdampfen von Magnesium verfolgt und die elektronische Struktur der Reaktionsprodukte näher charakterisiert. Mittels eines TPD-MS-Experiments konnte $\text{MgH}(\text{HEDMC})$ als eines der Produkte identifiziert werden. Das heterogene Produktgemisch wurde mittels Sublimation aufgetrennt, wobei $\text{MgH}(\text{HEDMC})$ sowie nicht reagiertes $H_3(\text{HEDMC})$ als Sublimat nachgewiesen wurden. Es erfolgt zudem eine Beschreibung der möglichen Reaktionsprodukte im Rahmen der DFT anhand des $H_3(\text{C})$ -Modellsystems in der Gasphase. Des Weiteren wird die Metallierung einer $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche mit Magnesium untersucht. Anhand der N 1s-Spektren zeigt sich ein vollständiger Umsatz unter Abspaltung aller NH-Protonen und Bildung von $\text{Mg}(\text{HEDMC})$, welches durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül stabilisiert wird. Weiteres Abscheiden von Magnesium auf $\text{Mg}(\text{HEDMC})$ führt vermutlich zu einer partiellen Entkopplung der Moleküle vom darunterliegenden Ag(111)-Substrat, wobei NEXAFS-Spektren der Monolage bestätigen, dass $\text{Mg}(\text{HEDMC})$ auch in der partiell entkoppelten Lage nicht in Form eines ungeladenen Komplexes mit einem π -Radikalcharakter vorliegt.

10.1 Einführung

Chlorophyll bezeichnet eine Klasse von Farbstoffen, welche in der Natur eine entscheidende Rolle im Prozess der Photosynthese durch das Einfangen von Photonen oder den Energietransport (Exzitontransfer) einnehmen.^[25,445] Bei der Photosynthese handelt es sich um den wichtigsten biochemischen Prozess^[25], der die Gestalt unseres Planeten maßgeblich verändert hat und im Proterozoikum die Grundvoraussetzungen für die Entwicklung höherer Lebensformen schuf.^[446] Die Grundstruktur der Chlorophylle besteht aus einem teilweise hydrierten Porphyrinring – einem sogenannten Chlorin- oder einem Bakteriochlorin – und einem zentralen Mg^{2+} -Ion (Abb. 10.01).^[447-449] Dadurch unterscheiden sich die Chlorophylle von den anderen natürlich vorkommenden zyklischen Tetrapyrrolen, welche die Übergangsmetalle Eisen, Cobalt und Nickel umfassen.^{a)} Bei Mg^{2+} handelt es sich um ein leichtes und redoxinertes Zentralatom, an dem in der Regel eine weitere axiale Koordination erfolgt. Mg^{2+} nimmt damit eine entscheidende Rolle im Aufbau der Lichtsammelkomplexe aus Chlorophyllen ein. Bei diesen ist die steife dreidimensionale Anordnung der Chromophore die Voraussetzung für einen nahezu verlustfreien Exzitontransfer.^[25] Ein weiteres wichtiges Merkmal des Magnesium-Zentralatoms ist die geringe Spin-Bahn-Kopplungskonstante im Vergleich zu den schwereren Übergangsmetallen. Durch diese Eigenschaften werden Konkurrenzprozesse zur lichtinduzierten Ladungstrennung (z.B. *inter system crossing*^[450], Lichtemission oder Schwingungen) vermieden.^[25,451] Chlorophylle besitzen somit komplementäre Eigenschaften zu den vergleichbaren Übergangsmetall-Porphyrinkomplexen.

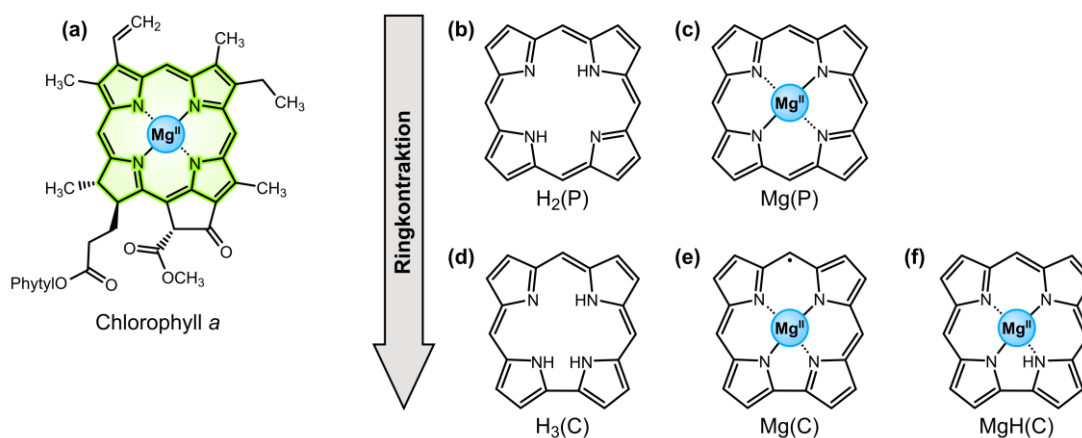


Abb. 10.01: Molekülstruktur von Chlorophyll *a*^[448] mit eingefärbten Chloringerüst (*grün*) unter Angabe der absoluten Konfiguration^[449] (a). Zudem ist das Porphyrin-Modellsystem $H_2(P)/Mg(P)$ gezeigt (b, c). Aus diesem lässt sich die Struktur des Corrols $H_3(C)$ (d) und der möglichen Magnesium(II)-Corrolkomplexe $Mg(C)$ (e) und $MgH(C)$ (f) durch Kontraktion des Porphyrinrings ableiten.

Die verwandten Magnesium(II)-Porphyrine (Abb. 10.01, c) können als Modellsysteme der Chlorophylle betrachtet werden.^[452] Durch eine zusätzliche axiale Koordination am zentralen Mg^{2+} -Ion können ausgehend von den Porphyrinkomplexen interessante supramolekulare Netzwerke erhalten werden.^[453-455] Im Hinblick auf eine Funktionalisierung von Oberflächen wurden in der Literatur

a) Neben den oben genannten Übergangsmetallen sind auch fossile Gallium(III)- und Vanadylporphyrine bekannt, die unter anderem als Bestandteil in Erdöl vorkommen. Diese haben jedoch keine biologische Bedeutung.

Magnesium(II)-Porphyrine auf dem anorganischen MgO(100)-Substrat untersucht.^[187,189,456] Die Komplexe wurden dabei in einer Selbstmetallierung durch Aufdampfen der freien Porphyrinbase auf MgO(100) unter UHV-Bedingungen erhalten, wie anhand des Beispiels von H₂(TPP) bzw. Mg(TPP) gezeigt wurde. Bei der Reaktion handelt es sich um einen Ionenaustausch ($\text{H}_2(\text{TPP}) + \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mg}(\text{TPP}) + 2 \text{H}^+$)^[187], der nach neusten Erkenntnissen mit einem Elektronentransfer vom Substrat auf das π -Elektronensystem des Porphyrinliganden einhergeht.^[189] Darüber hinaus wurde auch eine Selbstmetallierung von H₂(TPP) in Lösung an der Fest/Flüssig-Grenzfläche der AZ91D-Magnesiumlegierung unter Bildung von Mg(TPP) beschrieben.^[457]

Im Fokus der hier beschriebenen Studie steht die Festkörperreaktion der freien Corrolbase H₃(HEDMC) mit Magnesium. Ziel ist es, neuartige Verbindungen zu identifizieren und zu charakterisieren. Corrole sind formal trianionische Liganden (Abb. 10.01, *d*) und in der Literatur wurden bisher lediglich Aluminium(III)-Corrolkomplexe als Chlorophyll-Analoga beschrieben.^[458–462] Bei der Reaktion eines Corrols mit Magnesium sind unterschiedliche Produkte denkbar. Nach Vorbild von Corrolkomplexen mit zweiwertigen Übergangsmetallen (Kapitel 5, S. 103) kann ein Magnesium(II)-Corrol formuliert werden, bei dem der Ligand formal einfach oxidiert in Form eines π -Radikals vorliegt (Abb. 10.01, *e*). Eine solche Struktur wurde beispielsweise in der Literatur für einen Zink(II)-Corrolkomplex beschrieben.^[239] Die ähnlichen Eigenschaften von Zn²⁺ (Gruppe 12) und Mg²⁺ (Gruppe 2) könnten demnach für die Bildung von Mg(HEDMC) sprechen. Alternativ könnte als Produkt der Reaktion zwischen H₃(HEDMC) und Magnesium ein MgH(HEDMC)-Komplex mit einem verbleibenden NH-Proton gebildet werden (Abb. 10.01, *f*). Das analoge Produkt LiH(TPP) wurde in Kapitel 8 für die Reaktion von H₂(TPP) mit Lithium beschrieben (S. 155). Die Reaktionsprodukte werden durch Kombination unterschiedlicher Methoden (XPS, NEXAFS-Spektroskopie, TPD-MS) charakterisiert. In einem Sublimationsexperiment konnten MgH(HEDMC) und das unreaktierte H₃(HEDMC) von dem Rückstand abgetrennt werden. Die Ergebnisse werden mit einer quantenchemischen Beschreibung der Reaktion anhand von Rechnungen der Moleküle in der Gasphase unterstützt. Des Weiteren wurde die Deposition von Magnesium auf eine H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche untersucht. H₂(HEDMC) wird dabei durch eine oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung der freien Base H₃(HEDMC) auf Ag(111) bei 300 K erhalten (vgl. Kapitel 2, S. 51). Mg(HEDMC) wird als Produkt der Metallierung der H₂(HEDMC)-Monolage durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül stabilisiert und die Deposition einer überstöchiometrischen Menge Magnesium führt vermutlich zu einer partiellen Entkopplung der Moleküle vom Metallsubstrat.

10.2 Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Magnesium: XPS- und NEXAFS-Studie

XP-Spektren

Zur Metallierung einer H₃(HEDMC)-Multilage wurden zunächst etwa 10 nm der freien Base auf einem Si(100)-Wafer abgeschieden. Anschließend wurde schrittweise Magnesium – bis zu einer Stoffmenge, die in etwa einer Schichtdicke von 32 nm entspricht – aufgedampft und die Probe nach jedem Schritt mit XPS und NEXAFS-Spektroskopie untersucht.^{a)} Die so erhaltenen Spektren werden im Folgenden mit denen einer Mg(OEP)-Multilage mit einer Schichtdicke von etwa 15 nm verglichen und diskutiert.

Die erhaltenen XP-Spektren (Anregungsenergie $h\nu = 600$ eV) sind in Abb. 10.02 gezeigt, wobei die Bindungsenergie jeweils auf das C 1s-Signal mit 285.05 eV bezogen wurde. Die C 1s-Region der Mg(OEP)-Multilage weist ein breites asymmetrisches Signal auf und entspricht der charakteristischen Form des OEP-Liganden (Abb. 10.02, *a*). Wie später anhand einer Simulation gezeigt wird (siehe Abb. 10.05, S. 184), lässt sich diese Form auf die Überlagerung der jeweiligen Signale unterscheidbarer Kohlenstoffspezies im Ligandengerüst zurückführen. Die N 1s-Region der Mg(OEP)-Multilage enthält ein symmetrisches und vergleichsweise schmales Signal (Abb. 10.02, *c*). Dies ist in Einklang mit der Molekülstruktur von Mg(OEP), welche vier äquivalente Stickstoffatome aufweist. Die Mg 2p-Region zeigt ein einzelnes schmales Signal (Abb. 10.02, *e*). Die Spektren bestätigen, dass der Komplex in hoher Reinheit aufgebracht werden konnte und dass keine signifikanten Verunreinigungen beispielsweise durch die freie Base H₂(OEP) vorliegen.

Das C 1s-Spektrum der H₃(HEDMC)-Multilage (Abb. 10.02, *b*, unten) weist im Vergleich zu Mg(OEP) aufgrund der großen Ähnlichkeit der beiden Ligandensysteme ein vergleichbares C 1s-Signal auf. In der N 1s-Region (Abb. 10.02, *d*, unten) zeigt sich die typische Form der intakten Corrolbase mit zwei voneinander getrennten Signalen der iminischen ($-N=$) und pyrrolischen Stickstofffunktionen ($-NH-$). Die Abscheidung von Magnesium führt zu keiner Veränderung des C 1s-Signals (Abb. 10.02, *b*), was darauf hindeutet, dass der Ligand intakt bleibt. Selbst nach Deposition von bis zu 32 nm Magnesium wird weder eine Dämpfung des Signals noch ein Anstieg des Untergrunds durch Sekundärelektronen bei höheren Bindungsenergien beobachtet. Dies spricht dafür, dass Magnesium tief in die Probe eindringt und dass sich weder ein geschlossener Metallfilm oberhalb der H₃(HEDMC)-Multilage noch größere Magnesium-Metallecluster bilden.

In der N 1s-Region kommt es durch die Deposition von Magnesium zu einer deutlichen Veränderung der Signalform (Abb. 10.02, *d*), was eine Reaktion zwischen H₃(HEDMC) und Magnesium unter Beteiligung der Stickstoffatome des Liganden bestätigt. Dabei ist zu beobachten, dass bis zu einem Aufdampfen von 32 nm Magnesium, was einem H₃(HEDMC) : Magnesium-Stoffmengenverhältnis von etwa 1 : 100 entspricht, ein weiterer Umsatz erfolgt. Das Signal in der Mg 2p-Region verändert sich ebenfalls

^{a)} Die maximal aufgedampfte Menge Magnesium von 32 nm auf eine 10 nm Schicht H₃(HEDMC) entspricht unter Berücksichtigung der Dichte von Magnesium (1.74 g/cm³) und einer geschätzten Dichte von H₃(HEDMC) (1.27 g/cm³) in etwa einem H₃(HEDMC)/Magnesium-Stoffmengenverhältnis von 1:100.

mit zunehmender Menge Magnesium (Abb. 10.02, *f*). Eine weitere Diskussion der XP-Signale erfolgt im Verlauf dieses Kapitels im Rahmen des Sublimationsexperiments.

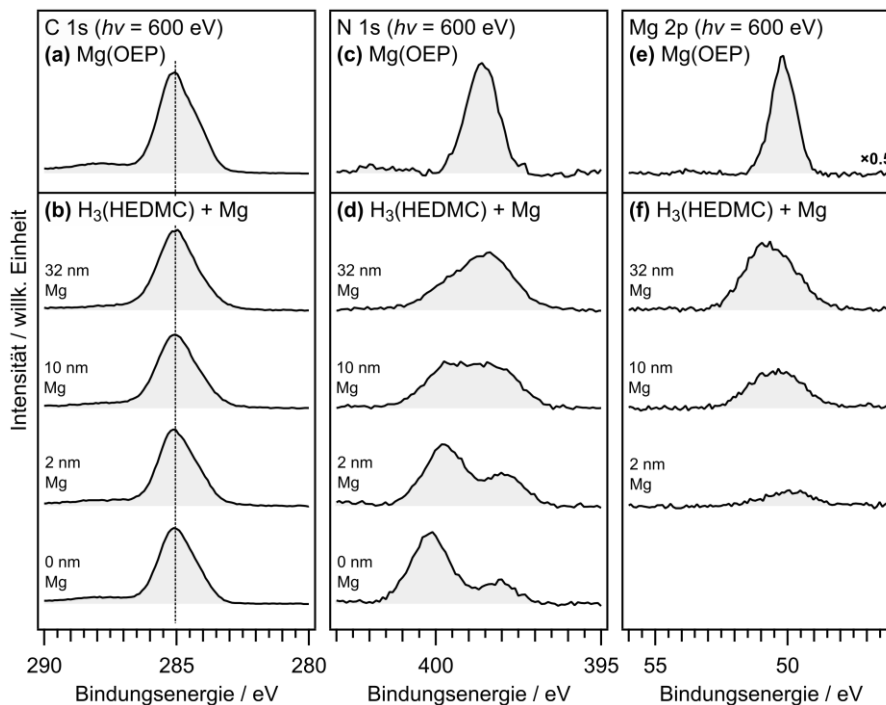


Abb. 10.02: Vergleich der C 1s-Region (*a*), der N 1s-Region (*c*) und der Mg 2p-Region (*e*) einer Mg(OEP)-Multilage (etwa 15 nm) mit den entsprechenden Spektren einer Metallierungsreihe einer H₃(HEDMC)-Multilage (etwa 10 nm) mit Magnesium (*b, d, f*). Die aufgedampfte Menge Magnesium in (*b, d, f*) entspricht jeweils dem Magnesiumfilm der angegebenen Schichtdicke. Daraus ergibt sich ein H₃(HEDMC) : Magnesium-Stoffmengenverhältnis von etwa 1 : 5 (2 nm Mg), 1 : 25 (10 nm Mg) und 1 : 100 (32 nm Mg). Die Bindungsenergien wurden auf das C 1s-Signal mit einer Bindungsenergie von 285.05 eV bezogen.

NEXAFS-Spektren

Anhand von NEXAFS-Spektren der C K- und der N K-Region werden die Auswirkungen der Reaktion mit Magnesium auf die elektronische Struktur der H₃(HEDMC)-Lage weitergehend untersucht. In Abb. 10.03 sind die entsprechenden Spektren denen der Mg(OEP)-Multilage gegenübergestellt. Beim Vergleich der C K-Region der H₃(HEDMC)-Multilage vor Deposition von Magnesium (Abb. 10.03, *b, unten*) mit der Mg(OEP)-Multilage (Abb. 10.03, *a*) lassen sich Gemeinsamkeiten in der Feinstruktur im Bereich oberhalb einer Photonenenergie von 284 eV finden. Beide Spektren weisen in dieser Region beispielsweise vier charakteristische Absorptionsbanden auf (Bande A, B, C und D). Dies ist auf die ähnliche elektronische Struktur des π -Elektronensystems beider Makrozyklen zurückzuführen. In der N K-Region sind hingegen Unterschiede zwischen den Spektren der H₃(HEDMC)- (Abb. 10.03, *d, unten*) und der Mg(OEP)-Multilage (Abb. 10.03, *c*) zu beobachten, welche eine Folge der Aufspaltung des N 1s-Rumpfniveaus im Falle der freien Corrolbase H₃(HEDMC) sind. Nach dem Aufdampfen von Magnesium auf die H₃(HEDMC)-Multilage kommt es zu sichtbaren Veränderungen in der Struktur der C K-Region (Abb. 10.03, *b*). Insgesamt tritt eine Verbreiterung der Absorptionsbanden nach der Deposition von bis zu 32 nm Magnesium ein und die einzelnen Banden A, B und C werden nicht mehr aufgelöst.

Dieser Vorgang lässt sich auch in der N K-Region beobachten (Abb. 10.03, d). Die allgemeine Struktur der Spektren bleibt jedoch selbst nach Aufdampfen großer Mengen Magnesium erhalten.

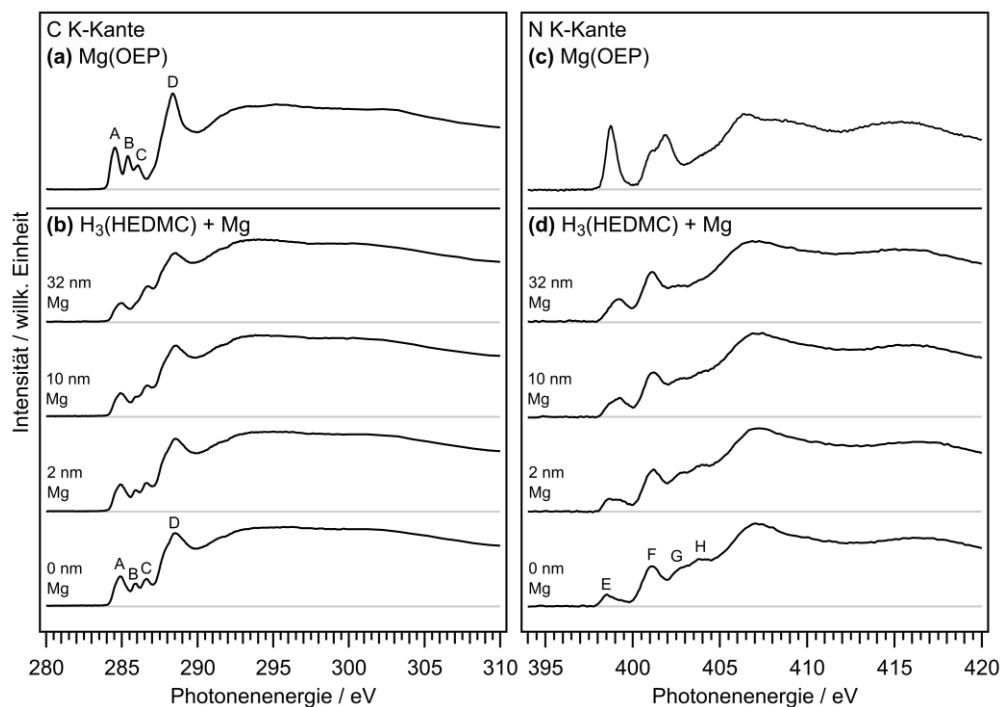


Abb. 10.03: Vergleich der NEXAFS-Spektren einer Mg(OEP)-Multilage (etwa 15 nm) in der C K- (a) und der N K-Region (b) mit den entsprechenden Spektren einer Metallierungsreihe einer H₃(HEDMC)-Multilage (etwa 10 nm) mit Magnesium (b, d). Die aufgedampfte Menge an Magnesium in der Metallierungsreihe entspricht jeweils einem Magnesiumfilm der angegebenen Schichtdicke. Ausgewählte Absorptionsbanden sind mit den Buchstaben A bis D gekennzeichnet. Messmethode: *Partial electron yield* (−150 V Gegenspannung).

Eine weitere Analyse der XP-Spektren sowie der beobachteten Absorptionsbanden erfolgt anhand von quantenchemischen Rechnungen. Diese wurden von B. P. Klein aus der Arbeitsgruppe von R. J. Maurer an der University of Warwick durchgeführt und in enger Zusammenarbeit mit ihm ausgewertet. Weitere Details zu der verwendeten Δ IP-TP-Methode^[234–238] werden im Anhang erläutert (A-2.08, S. 295). Es werden die entsprechenden Verbindungen ohne Alkylsubstituenten Mg(P), MgH(C) und Mg(C) als Modellsystem betrachtet. Die Auswertung der NEXAFS-Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage anhand der Δ IP-TP-Methode werden in Kapitel 2 (Abschnitt 2.4, S. 62) diskutiert.

Mg(OEP): In Abb. 10.04 sind die experimentellen XP- und NEXAFS-Spektren der Mg(OEP)-Multilage den simulierten Spektren von Mg(P) in der Gasphase gegenübergestellt. In der Simulation des C 1s-Signals^{a)} sind die Beiträge äquivalenter Kohlenstoffatome in Gruppen zusammengefasst. Die berechneten Signale der elektronenärmeren Kohlenstoffatome an der α -Position der Pyrroleinheiten (Abb. 10.04, *orange*) sind bei einer Bindungsenergie von 285.5 eV zu erwarten. Die übrigen in

^{a)} Um die Form eines Spektrums zu erhalten werden die berechneten diskreten Bindungsenergien durch ein Pseudo-Voigt-Profil (Signalbreite = 0.9 eV, Gauss/Lorentz-Verhältnis = 0.3) beschrieben. Alle berechneten C 1s-Spektren wurden um −10.0 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und so an die experimentell beobachteten Signale ausgerichtet.

der Rechnung enthaltenen Kohlenstoffatome an der β -Position der Pyrroleinheiten (*blau*) sowie der *meso*-Position des Porphingerüsts (*grün*) liegen bei niedrigeren Bindungsenergien. Abweichungen zwischen der Simulation und dem experimentellen Spektrum sind auf die Alkylsubstituenten des OEP-Liganden zurückzuführen, die in der Simulation nicht enthalten sind. Die Überlagerung der Signale führt im experimentellen Spektrum dazu, dass diese nicht aufgelöst werden können. Damit weist Mg(OEP) ein sehr ähnliches Spektrum zu H₃(HEDMC) auf (siehe Kapitel 2.4, S. 62). Die Aufspaltung der C 1s-Rumpfniveaus steht im Zusammenhang mit der Feinstruktur der C K-Kante der Mg(OEP)-Multilage (Abb. 10.04, c). Die Simulation^{a)} beinhaltet Komponenten der Anregungen individueller Rumpfniveaus, aus denen sich das Spektrum zusammensetzt (Abb. 10.04, d). Daraus geht hervor, dass Banden A und B vermutlich einer Anregung aus unterschiedlichen C 1s-Niveaus in denselben unbesetzten Zustand zuzuordnen sind. Die Aufspaltung der Rumpfniveaus, die im XPS aufgrund der Überschneidung mit dem Signal der Alkylsubstituenten nicht aufgelöst wird, ist an dieser Stelle sichtbar. Die Alkylsubstituenten sind nicht Teil des π -Elektronensystems des Liganden und tragen nicht zur Feinstruktur der C K-Kante bei, die sich aus den Übergängen in π^* -Zustände zusammensetzt.

Im Falle des N 1s-Spektrums der Mg(OEP)-Multilage bestätigt die Simulation^{b)} von Mg(P), dass die Stickstoffatome anhand ihrer N 1s-Bindungsenergie nicht unterschieden werden können (Abb. 10.05, a, b). Mit der Simulation kann die Feinstruktur des Spektrums der N K-Kante mit dem TS-Verfahren im Rahmen der Δ IP-TP-Methode rekonstruiert werden.^{c)}

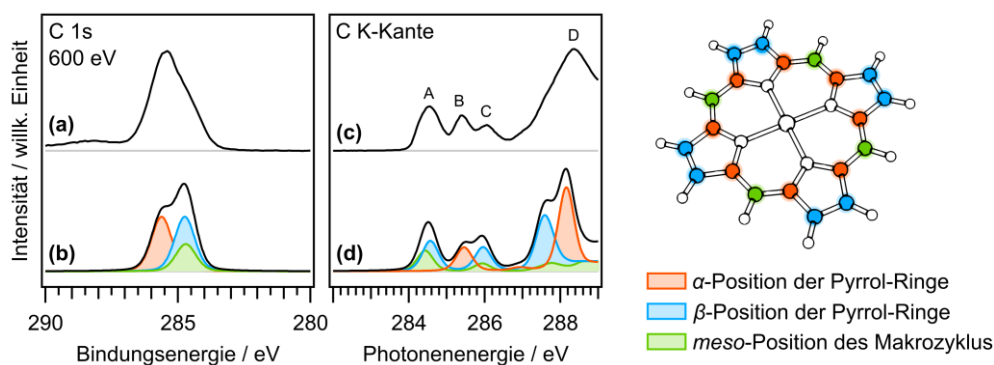


Abb. 10.04: C 1s-Spektrum einer Mg(OEP)-Multilage (a) verglichen mit den berechneten C 1s-Bindungsenergien für Mg(P) auf Basis der Δ SCF-Methode (b). Atome in der α - (orange) und der β -Position der Pyrroleinheiten (blau) sowie der *meso*-Position des Porphyrinrings (grün) sind in Gruppen zusammengefasst. NEXAFS-Spektrum der C K-Kante derselben Probe (c) und simuliertes Spektrum aus dem Δ IP-TP-Verfahren (d). Die Kohlenstoffatome in der Molekülstruktur sind entsprechend ihrer Zuordnung eingefärbt. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, *encut* = 500 eV.

^{a)} In der Simulation der C K-Region wird bis 289 eV eine Halbwertsbreite der Signale von 0.5 eV und ein Gauß/Lorentz-Verhältnis von 4 und oberhalb von 299 eV eine Halbwertsbreite von 2.0 eV und ein Gauß/Lorentz-Verhältnis von 0.25 verwendet. In der Region zwischen 289 eV und 299 eV wird die Halbwertsbreite und das Gauß/Lorentz-Verhältnis linear interpoliert. Das simulierte Spektrum wurde zudem um 6.0 eV zu niedrigeren Photonenenergien verschoben.

^{b)} Alle berechneten N 1s-Spektren wurden um -11.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und so an die experimentell beobachteten Signale ausgerichtet.

^{c)} In der Simulation N K-Region wurde eine Halbwertsbreite der Signale von 0.75 eV und ein Gauß/Lorentz-Verhältnis von 2 verwendet. Das simulierte Spektrum wurde zudem um 6.9 eV zu niedrigeren Photonenenergien verschoben.

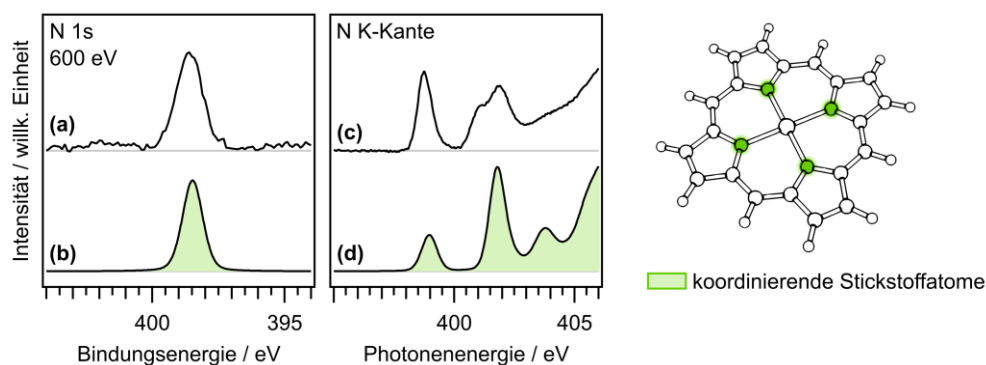


Abb. 10.05: N 1s-Spektrum einer Mg(OEP)-Multilage (a) verglichen mit den berechneten N 1s-Bindungsenergien für Mg(P) auf Basis der Δ SCF-Methode (b). Das Signal tritt infolge der vier äquivalenten koordinierenden Stickstoffatome (grün) auf. NEXAFS-Spektrum derselben Probe und simuliertes Spektrum aus dem Δ IP-TP-Verfahren (d). Theoretisches Niveau: PBE/USPP, *encut* = 500 eV.

H₃(HEDMC) + Mg: Zur weiteren Interpretation der NEXAFS-Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage nach der Deposition von Magnesium werden zwei mögliche Produkte herangezogen. Ein mögliches Produkt ist MgH(HEDMC), welches ein verbliebenes inneres NH-Proton aufweist. Der Komplex ähnelt dem in Kapitel 8 (S. 40) beschriebenen monolithiierten Porphyrinkomplex LiH(TPP), der ebenfalls ein einzelnes inneres NH-Proton trägt. Formal enthält MgH(HEDMC) ein zentrales Mg²⁺-Ion und ein H(HEDMC)²⁻-Dianion. Der Corrolligand weist ein aromatisches π -Elektronensystem auf (siehe Kapitel 1.3, S. 40). Alternativ könnte Mg(HEDMC) als mögliches Produkt der Reaktion von H₃(HEDMC) mit Magnesium in Betracht gezogen werden. Nach Vorbild des Nickelkomplexes Ni(HEDMC)^[395] oder eines Zink(II)-Corrollkomplexes^[239] könnte diese Verbindung als Kombination eines zentralen Mg²⁺-Ions und eines (HEDMC)²⁻-Liganden formuliert werden, wobei der Ligand formal einfach oxidiert vorliegt und ein ungepaartes Elektron trägt. Dies wurde insbesondere für Corrollkomplexe der späten Übergangsmetalle formuliert, in denen der Ligand ein nicht-unschuldiges bzw. redox-aktives Verhalten zeigt.^[150,153–155,255,257,323] Um beide möglichen Produkte zu berücksichtigen, werden die experimentellen XP- und NEXAFS-Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage nach der Deposition von Magnesium den berechneten Spektren beider möglichen Spezies gegenübergestellt. Hierbei werden wiederum die unsubstituierten Verbindungen ohne Alkylgruppen MgH(C) und Mg(C) in der Gasphase betrachtet.

Die Struktur des C 1s-Signals lässt sich insbesondere – ähnlich wie bei Mg(OEP) – auf die Signale der elektronenarmen Kohlenstoffatome in α -Position der Pyrroleinheiten sowie die des übrigen Kohlenstoffgerüsts bei niedrigeren Bindungsenergien zurückführen (Abb. 10.06, a–c). Im experimentellen Spektrum werden die Signale des Corrollings von denen der Alkylsubstituenten überlagert. Die simulierten Spektren von MgH(C) und Mg(C) unterscheiden sich nur geringfügig. Im Fall von Mg(C) sind die Signale der Kohlenstoffatome an den *meso*-Positionen des Corrollings (grün) leicht zu höheren Bindungsenergien verschoben, was auf den formal oxidierten Charakter des Corrolliganden zurückzuführen ist (Abb. 10.06, c). In der C K-Region können die Absorptionsbanden durch das simulierte Spektrum von MgH(C) beschrieben werden. Dabei setzt sich Bande A aus den Anregungen der C 1s-Elektronen der Kohlenstoffatome an der β -Position der Pyrrolringe (blau) und an den *meso*-Positionen des Corrollings (grün) zusammen (Abb. 10.06, e). Bande B geht aus der entsprechenden Anregung aus dem C 1s-

Orbital der Kohlenstoffatome in der α -Position der Pyrrolringe (*orange*) hervor. Im experimentellen Spektrum sind die Signale sehr breit und Bande B kann nicht aufgelöst werden, was für eine heterogene Probe spricht, die sich möglicherweise aus verschiedenen Produkten zusammensetzt. Das simulierte C K-Spektrum von Mg(C) weist deutliche Unterschiede zum experimentellen Spektrum auf (Abb. 10.06, f). Bei dem simulierten Spektrum ist eine zusätzliche Absorptionsbande bei niedrigen Photonenenergien von 283.3 eV zu beobachten. Diese setzt sich hauptsächlich aus Anregungen der C 1s-Elektronen von Kohlenstoffatomen an den *meso*-Positionen des Corrolrings (*grün*) zusammen. Die Absorptionsbande entspricht der Anregung in das einfach-besetzte Molekülorbital, dem sogenannten SOMO, und resultiert aus dem π -Radikalcharakter des Liganden. Das Fehlen einer solchen Bande im experimentellen Spektrum zeigt, dass Mg(C) bzw. Mg(HEDMC) nicht in dem Produktgemisch der Reaktion zwischen H_3 (HEDMC) und Magnesium enthalten ist.

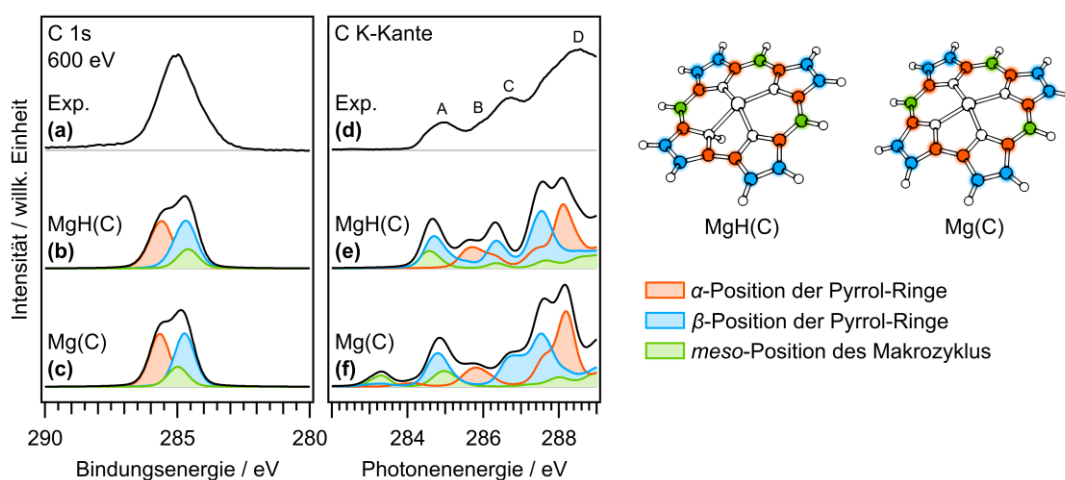


Abb. 10.06: C 1s-Spektrum einer H_3 (HEDMC)-Multilage nach der Deposition von Magnesium (a) verglichen mit den berechneten C 1s-Bindungsenergien für MgH(C) (b) und Mg(C) (c) auf Basis der Δ SCF-Methode. Atome in der α - (*orange*) und der β -Position der Pyrroleinheiten (*blau*) sowie der *meso*-Position des Porphyrinrings (*grün*) sind in Gruppen zusammengefasst. NEXAFS-Spektrum der C K-Kante derselben Probe (d) sowie simulierte Spektren (e, f) aus dem Δ IP-TP-Verfahren. Die Kohlenstoffatome in der Molekülstruktur von MgH(C) und Mg(C) sind entsprechend ihrer Zuordnung eingefärbt. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, $encut = 500$ eV.

In Abb. 10.07 sind das experimentelle N 1s-Spektrum der H_3 (HEDMC)-Multilage nach der Deposition von Magnesium (a) und das entsprechende NEXAFS-Spektrum der N K-Kante (d) sowie die simulierten Spektren von MgH(C) (b, e) und Mg(C) (c, f) gezeigt. Das experimentelle N 1s-Spektrum weist ein sehr breites und asymmetrisches Signal auf, was auf eine Überlagerung mehrerer Komponenten hindeutet. In dem berechneten N 1s-Spektrum lässt sich die Aufspaltung in zwei Signale beobachten (Abb. 10.07, b). Das N 1s-Signal bei höheren Bindungsenergien entspricht der koordinierenden Aminfunktion, welche ein verbliebenes NH-Proton trägt. Das zweite Signal geht aus den drei koordinierenden Iminfunktionen hervor. Im Gegensatz dazu sind im Mg(C) alle Stickstoffatome äquivalent und das berechnete Spektrum (Abb. 10.07, c) zeigt keine Aufspaltung der N 1s-Bindungsenergien. Das simulierte N K-Spektrum von MgH(C) (Abb. 10.07, e) weist eine hohe Ähnlichkeit zu den experimentell beobachteten Absorptionsbanden auf (Abb. 10.07, d). Das berechnete Spektrum von Mg(C) enthält hingegen eine Bande bei niedrigen Photonenenergien, die nicht im Experiment beobachtet wird. Diese kann, wie

zuvor in der C K-Region, der Anregung aus einem N 1s-Zustand in das einfach besetzte SOMO zugeordnet werden.

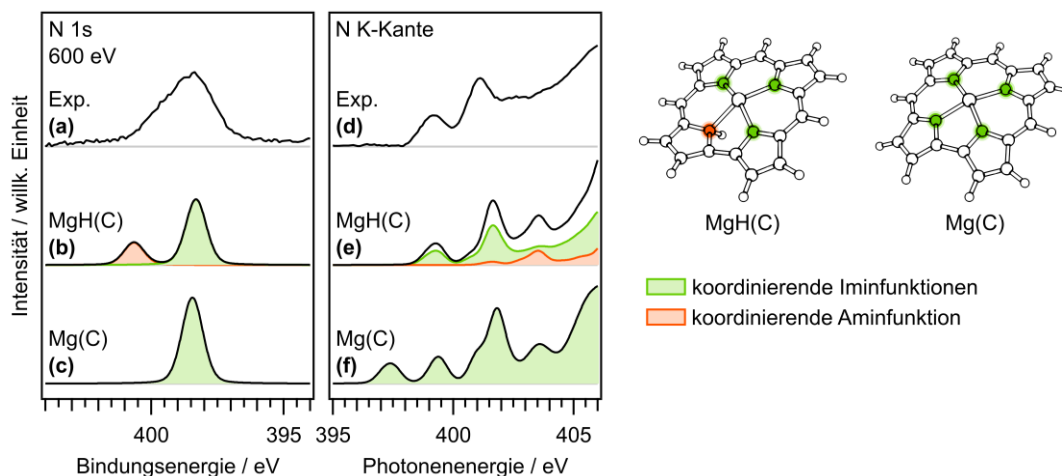


Abb. 10.07: N 1s-Spektrum einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage nach der Deposition von Magnesium (a) verglichen mit den berechneten N 1s-Bindungsenergien für $\text{MgH}(\text{C})$ (b) und $\text{Mg}(\text{C})$ (c) auf Basis der ΔSCF -Methode. Signale koordinierender iminischer (grün) und aminischer Stickstoffatome (orange) sind in Gruppen zusammengefasst. NEXAFS-Spektrum der N K-Kante derselben Probe (d) und simulierte Spektren (e, f) aus dem $\Delta\text{IP-TP}$ -Verfahren. Die Stickstoffatome in der Molekülstruktur von $\text{MgH}(\text{C})$ und $\text{Mg}(\text{C})$ sind entsprechend ihrer Zuordnung eingefärbt. Theoretisches Niveau: PBE/USPP, $\text{encut} = 500$ eV.

Anhand der XPS- und NEXAFS-Studie zeigt sich, dass die Deposition von Magnesium auf eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage zu einem heterogenen Produktgemisch führt. Das nachträglich aufgedampfte Magnesium bildet dabei weder einen metallischen Film noch ausgeprägte Metallcluster auf dem $H_3(\text{HEDMC})$, sondern dringt in die tieferliegenden Schichten ein. Auch bei großen Mengen Magnesium ($H_3(\text{HEDMC})$: Magnesium-Stoffmengenverhältnis bis zu 1 : 100) lässt sich ein weiterer Umsatz beobachten. Als mögliches Hauptprodukt wird $\text{MgH}(\text{HEDMC})$ in Betracht gezogen. Die Bildung von $\text{Mg}(\text{HEDMC})$, welches einen radikalischen Charakter aufweist, konnte nicht bestätigt werden.

10.3 Reaktion einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage mit Magnesium: TPD-MS-Studie

Massenspektrometrie bietet eine Möglichkeit, das heterogene Produktgemisch aus der Reaktion von $H_3(\text{HEDMC})$ mit Magnesium näher zu charakterisieren und einzelne Verbindungen anhand ihrer Masse zu identifizieren. In einer TPD-MS-Studie von L. Neuhaus wurde Magnesium auf eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage aufgedampft, anschließend wurde die Probe vor einem Massenspektrometer erhitzt und die desorbierenden Verbindungen wurden masseaufgelöst detektiert.^[443] Nachfolgend werden die Massenspektren über den gesamten Temperaturbereich (300 K bis 600 K) aufsummiert und anhand des Isotopenmusters möglicher Molekülonen und -fragmente mithilfe des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Python-Programm *ms-analysis.py* ausgewertet. Eine detaillierte Beschreibung des Programms befindet sich im Anhang (A-9.02, S. 344).

In Abb. 10.08 sind die Massenspektren inklusive der berechneten Signale für eine $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage (a) sowie für drei Proben mit unterschiedlichen $H_3(\text{HEDMC})$: Magnesium-Stoffmengenverhältnissen (b–d) gezeigt. Das Spektrum der $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage (Abb. 10.08, a) kann durch die Isotopensignatur der freien Base ($C_{33}H_{42}N_4$) sowie verschiedener Fragmente durch Abspaltung von bis zu fünf Wasserstoffatome sowie einer Alkylgruppe vollständig rekonstruiert werden. Das Fragmentierungsmuster wird im Anhang im Detail beschrieben (A-9.03, S. 352). Das Spektrum bestätigt die hohe Reinheit der untersuchten $H_3(\text{HEDMC})$ -Lage. Nach Aufbringen einer substöchiometrischen Menge Magnesium^{a)} auf die $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage zeigt sich in dem Spektrum eine geringere Intensität der Signale der freien Base und der dazugehörigen Fragmente (Abb. 10.08, b). Es können zudem noch weitere Signale beobachtet werden, welche verschiedenen Reaktionsprodukten zugeordnet werden können. Dabei wird angenommen, dass die Fragmentierung durch Abspaltung von Wasserstoffatomen für alle Verbindungen gleich effektiv verläuft. Die Intensität der Fragmente nach Abspaltung einer Ethyl- oder Methylgruppe wird hingegen frei gewählt. Die Signale der desorbierten Reaktionsprodukte können mit der Isotopensignatur von $MgH(\text{HEDMC})$ ($C_{33}H_{40}N_4Mg$, orangefarben) und $MgH_3(\text{HEDMC})$ ($C_{33}H_{42}N_4Mg$, blau) sowie den dazugehörigen Fragmenten rekonstruiert werden. Auffallend ist, dass die beiden Fragmente, welche durch Abspaltung einer Ethylgruppe entstehen, eine sehr hohe Intensität aufweisen. Diese ist in Relation zum Fragment durch Abspaltung einer Methylgruppe höher, als aus dem

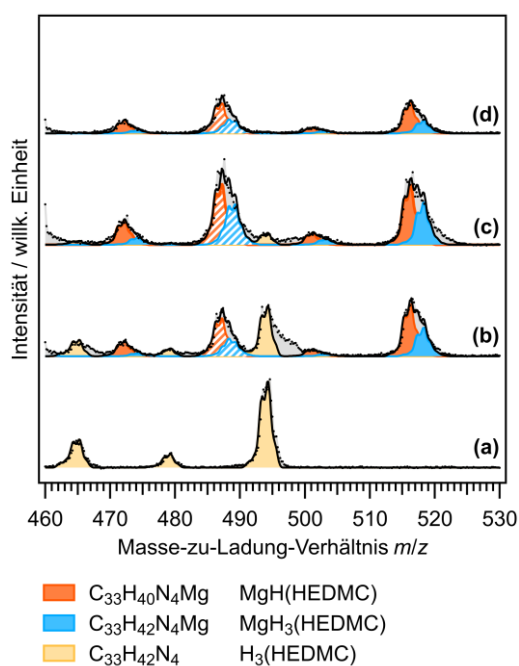


Abb. 10.08: Aufsummierte Massenspektren aus TPD-MS-Experimenten einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage (a) und nach Deposition einer halbstöchiometrischen (b), einer stöchiometrischen (c) sowie einer überstöchiometrischen Menge Magnesium (d). Das experimentelle Spektrum wird sowohl anhand der Isotopensignatur der angegebenen Molekülionen sowie verschiedener Fragmente rekonstruiert. Die Fragmente von $MgH(\text{HEDMC})$ und $MgH_3(\text{HEDMC})$ nach Abspaltung von C_2H_5 weisen eine sehr hohe Intensität auf und sind schraffiert dargestellt.

^{a)} Bezogen auf das $H_3(\text{HEDMC})$: Magnesium-Stoffmengenverhältnis von 1 : 1. Bei einer stöchiometrischen Umsetzung entspricht die aufgedampfte Stoffmenge $H_3(\text{HEDMC})$ der Stoffmenge von aufgedampftem Magnesium.

6 : 2-Verhältnis der Molekülstruktur hervorgeht. Möglicherweise ist sowohl für MgH(HEDMC) als auch MgH₃(HEDMC) die Abspaltung einer Ethylgruppe deutlich effektiver als die Abspaltung einer Methylgruppe. Diese Beobachtung könnte aber auch auf eine komplexere Zusammensetzung des Reaktionsgemischs hindeuten. Unter Einsatz einer stöchiometrischen Menge Magnesium nimmt die Intensität der Produktsignale weiter zu, während die Intensität der H₃(HEDMC)-Signale abnimmt (Abb. 10.08, c). Unter Einsatz einer überstöchiometrischen Menge Magnesium wird kein H₃(HEDMC)-Signal beobachtet, was auf einen vollständigen Umsatz der freien Corrolbase deutet (Abb. 10.08, d). Im weiteren Verlauf kommt es zu einer Abnahme der Intensität der MgH(HEDMC)- und MgH₃(HEDMC)-Signale, was auf nicht desorbierende Reaktionsprodukte hindeutet. Dies könnte im Zusammenhang mit weiteren Reaktionen stehen, bei denen es – ähnlich wie bei der Lithiierung von H₃(HEDMC) (Kapitel 9, S. 163) – zur Bildung von Dimeren und Oligomeren kommt. In der Literatur wurde sowohl eine Dimerbildung^[463] als auch eine Polymerisation^[464] von Magnesium(II)-Porphyrinen nach einer Oxidation des Liganden beschrieben.

Anhand des TPD-MS-Experiments konnte MgH(HEDMC) anhand der Isotopensignatur sowie postulierter Fragmente als ein Produkt der Reaktion von H₃(HEDMC) mit Magnesium identifiziert werden. Daneben wurde eine Verbindung mit der Summenformel von MgH₃(HEDMC) nachgewiesen. Bei dieser Spezies könnte es sich um einen Komplex handeln, der sowohl ein Magnesiumion als auch drei innere NH-Protonen enthält.

10.4 Simultane Deposition von H₃(HEDMC) und Magnesium mit anschließender Sublimation

In einem XPS-Experiment wurden zunächst H₃(HEDMC) und Magnesium gleichzeitig auf einen Ag(111)-Kristall aufgedampft. Anschließend wurde das Produktgemisch durch Sublimation aufgetrennt. Auf diese Weise konnte der Rückstand, der in einem TPD-MS-Experiment nicht untersucht werden kann, analysiert werden. Das Sublimat wurde auf einem zweiten Ag(111)-Kristall isoliert und charakterisiert. In Abb. 10.09 sind die XP-Spektren einer Mg(OEP)-Multilage (5 nm) gezeigt, die als Referenz hinzugezogen werden. Diese werden den Spektren des Sublimationsexperiments gegenübergestellt. Im Falle der Mg 1s-Region und der N 1s-Region wurde jeweils eine Untergrundkorrektur durchgeführt, die im Anhang genauer erläutert wird (Mg 1s: Anhang A-10.01, S. 355; N 1s: Anhang A-10.02, S. 356).

Im ersten Schritt des Sublimationsexperiments wurde eine H₃(HEDMC)-Multilage (2 nm) auf der Ag(111)-Oberfläche präpariert. Die entsprechenden Spektren zeigen die charakteristische Aufspaltung des N 1s-Signals und die bekannte Form des breiten asymmetrischen C 1s-Signals (Abb. 10.09, b). Nach der simultanen Deposition von H₃(HEDMC) und Magnesium weist die Mg 1s-Region ein breites asymmetrisches Signal auf (Abb. 10.09, c). Es kommt zudem zu einer deutlichen Veränderung der Form des N 1s-Signals, während das C 1s-Signal zu höheren Bindungsenergien verschoben ist. Die N 1s-Region kann auf Basis eines Modells, welches aus den Spektren der nachfolgenden Sublimation hervorgeht, beschrieben werden. In diesem Modell ist die Position der N 1s-Signale relativ zum C 1s-Signal konstant gehalten. Die N 1s-Region setzt sich einerseits aus den einzelnen Signalen der freien Base H₃(HEDMC) (*beige*) bei 398.2 eV und 400.2 eV zusammen. Andererseits kommen die Signale von

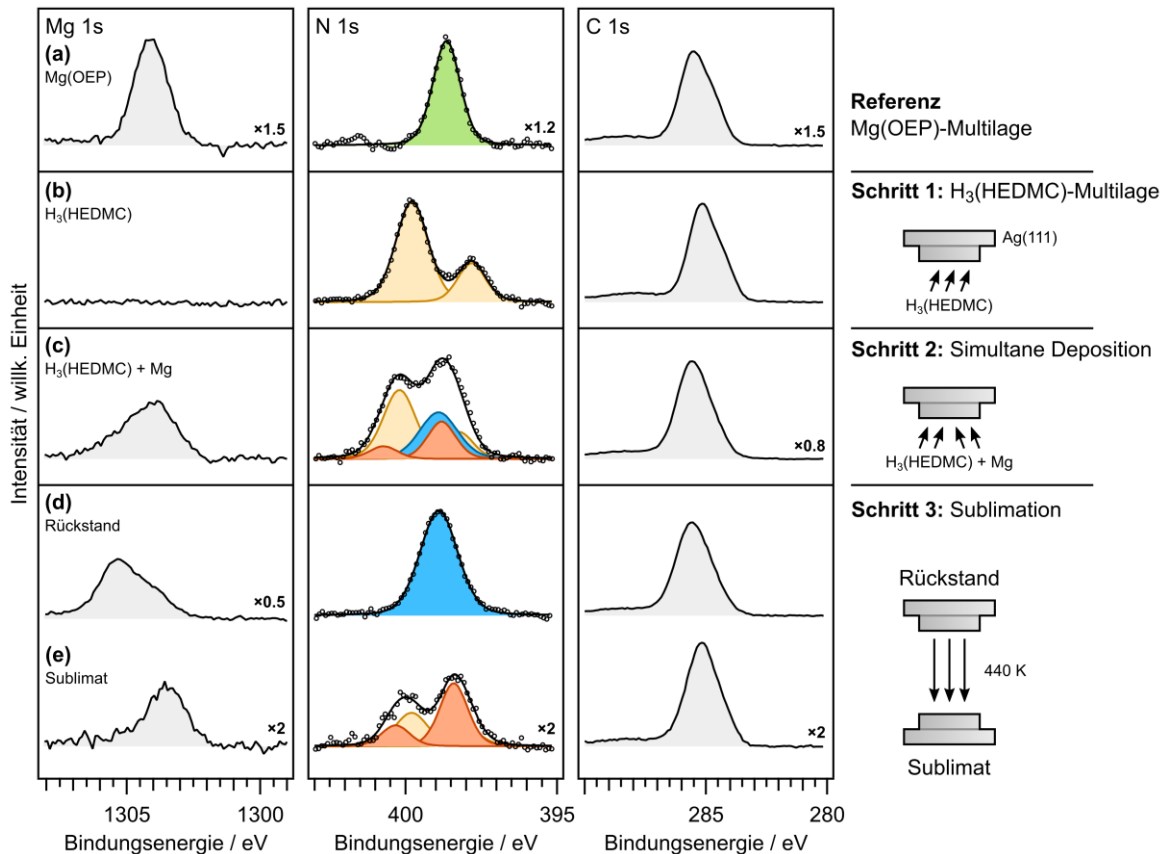


Abb. 10.09: Sublimationsexperiment nach der simultanen Deposition von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ und Magnesium auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche. Dabei wurden auf eine $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Multilage (Schritt 1: *b*) simultan $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ und Magnesium aufgedampft (Schritt 2: *c*). In einem Sublimationsexperiment (Schritt 3) wurde das Reaktionsgemisch getrennt. Der Rückstand (*d*) sowie das Sublimat (*e*), welches auf einem zweiten $\text{Ag}(111)$ -Kristall abgeschieden wurde, wurden spektroskopisch untersucht. Als Referenz werden die Spektren einer $\text{Mg}(\text{OEP})$ -Multilage auf $\text{Ag}(111)$ hinzugezogen (*a*). Das verwendete Modell zur Beschreibung der N 1s-Region wird im Text näher erläutert.

$\text{MgH}(\text{HEDMC})$ (*orange*) hinzu, deren Form und Verschiebung relativ zum C 1s-Signal aus den Spektren des Sublimats erhalten wurden. Bei der beobachteten Aufspaltung liegt das Signal der koordinierenden Aminfunktion bei höheren Bindungsenergien von 400.7 eV. Die elektronenreichen Iminfunktionen weisen hingegen eine geringere Bindungsenergie von 398.8 eV auf. Zudem berücksichtigt das Modell eine weitere Spezies, welche dem N 1s-Signal des Rückstands entspricht (*blau*). Dieses vergleichsweise breite Signal bei 398.9 eV zeigt keine weitere Aufspaltung. Im letzten Schritt des Experiments wurde die Probe bis auf 440 K erhitzt und die desorbierenden Spezies wurden als Sublimat auf einem zweiten $\text{Ag}(111)$ -Kristall abgeschieden. Die Mg 1s-Region des Spektrums des Rückstands weist ein Signal auf, das zu höheren Bindungsenergien von 1305.3 eV verschoben ist (Abb. 10.09, *d*). Die Intensität dieses asymmetrischen Signals ist deutlich höher als vor der Sublimation. Dies lässt darauf schließen, dass sich Magnesium im Rückstand anreichert. Das Sublimat weist hingegen ein schmales Mg 1s-Signal bei vergleichsweise niedrigen Bindungsenergien von 1303.4 eV auf (Abb. 10.09, *e*). Die Stickstoffregion kann vollständig mit den beiden Signalsätzen von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ und $\text{MgH}(\text{HEDMC})$ beschrieben werden. Aus dem Intensitätsverhältnis der Signale ergibt sich ein Anteil des

MgH(HEDMC) von etwa 60%. Im TPD-MS-Experiment konnte als weitere Spezies MgH₃(HEDMC) identifiziert werden. Das N 1s-Signal einer solchen Verbindung ist wahrscheinlich nicht von dem Signal der freien Corrolbase zu unterscheiden. An dieser Stelle kann daher keine Aussage bezüglich des Anteils von MgH₃(HEDMC) in dem Sublimat gemacht werden.

Anhand des Sublimationsexperiments konnte das Produktgemisch der Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Magnesium näher untersucht werden. MgH(HEDMC) und H₃(HEDMC) konnten durch eine Sublimation als Gemisch isoliert werden. Die im Rückstand verbleibenden Verbindungen weisen in der N 1s-Region lediglich ein Signal auf, das verhältnismäßig breit und symmetrisch ist. Aufgrund der geringen Bindungsenergie des Signals handelt es sich wahrscheinlich um Verbindungen, in denen die NH-Protonen im Zuge der Reaktion mit Magnesium vollständig abgespalten wurden. Auf Basis der NEXAFS-Spektren (vgl. Abb. 10.03) kann ausgeschlossen werden, dass ihre elektronische Struktur dem Mg(HEDMC) mit dem ungepaarten Elektron entspricht. Eine Erklärung könnte die Bildung verschiedener Oligomere darstellen, welche nicht sublimierbar sind. Die Breite des Signals könnte auf ein heterogenes Gemisch unterschiedlich verknüpfter Oligomere hindeuten.

10.5 Theoretische Betrachtung möglicher Produkte anhand von Modellsystemen

Nach dem Vorbild der untersuchten Lithiierung von H₃(HEDMC) (Kapitel 9, S. 163) kann eine energetische Betrachtung möglicher postulierter Reaktionsprodukte erfolgen (Tabelle 10.01). Anhand des Modellsystems H₃(C) kann der sogenannte *sitting-atop*-Komplex MgH₃(C) als Produkt der Reaktion mit Magnesium in Betracht gezogen werden. Dabei handelt es sich um eine endotherme Reaktion (H₃(C) + Mg → MgH₃(C), ΔE = +4 kJ/mol). Die Bildung von MgH₃(C) wird bei steigender Temperatur thermodynamisch ungünstiger, wie aus der thermodynamischen Korrektur hervorgeht (ΔG_{300K} = +63 kJ/mol, ΔG_{500K} = +107 kJ/mol). Ausgehend von dem *sitting-atop*-Komplex kann eine schrittweise Abspaltung der inneren NH-Wasserstoffatome formuliert werden, die zur Bildung von MgH₂(C), MgH(C) und Mg(C) als neutral geladene Komplexe führt. Dabei werden stark endotherme Teilschritte erhalten, welche im Anhang näher diskutiert werden (A-10.03, S. 357). Unter der Annahme, dass bei den Reaktionen molekularer Wasserstoff entsteht, ist die Bildung von MgH₂(C) und MgH(C) ausgehend von MgH₃(C) mit ΔE = -123 kJ/mol bzw. -99 kJ/mol exotherm (Tabelle 10.01). Zudem handelt es sich um exergone Prozesse. Die Abspaltung des letzten verbliebenen NH-Protons ist auch unter der Annahme, dass H₂ gebildet wird, endotherm (MgH(C) → Mg(C) + 0.5 H₂, ΔE = +32 kJ/mol). Dieser

Tabelle 10.01: Berechnete Reaktionsenergien ΔE der postulierten Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	ΔG _{300K}	ΔG _{500K}
H ₃ (C) + Mg → MgH ₃ (C)	+4	+63	+107
MgH ₃ (C) → MgH ₂ (C) + 0.5 H ₂	-123	-166	-164
MgH ₂ (C) → MgH(C) + 0.5 H ₂	-99	-139	-136
MgH(C) → Mg(C) + 0.5 H ₂	+32	-20	-21

Vorgang ist allerdings exergon und bei hohen Temperaturen thermodynamisch begünstigt ($\Delta G_{300\text{K}} = -20 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -21 \text{ kJ/mol}$).

In Abb. 10.10 wird der gesamte Reaktionspfad betrachtet, der sich aus den einzelnen Teilschritten (Tabelle 10.01) ergibt, wobei die relativen Reaktionsenergien ΔE sowie die freie Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K gegenübergestellt werden. Nur unter der Annahme, dass H_2 gebildet wird, ist die Bildung von $\text{MgH}(\text{C})$ ausgehend von $\text{MgH}_3(\text{C})$ exotherm, jedoch wird zur H_2 -Bildung ein zweites Wasserstoffatom z.B. von einem benachbarten Molekül benötigt. Alternativ kann es zu einer simultanen Abspaltung von zwei inneren NH-Protonen als H_2 kommen, was ausgehend von $\text{MgH}_3(\text{C})$ direkt zu $\text{MgH}(\text{C})$ führt ($\text{MgH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{MgH}(\text{C}) + \text{H}_2$, $\Delta E = -222 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{300\text{K}} = -305 \text{ kJ/mol}$, $\Delta G_{500\text{K}} = -300 \text{ kJ/mol}$). Bei hohen Temperaturen kann es zudem in einer exergonen Reaktion zur Abspaltung des letzten inneren NH-Protons kommen, wobei $\text{Mg}(\text{C})$ entsteht. Dabei muss zur H_2 -Bildung allerdings ein weiteres Wasserstoffatom von einem benachbarten Molekül zur Verfügung stehen.

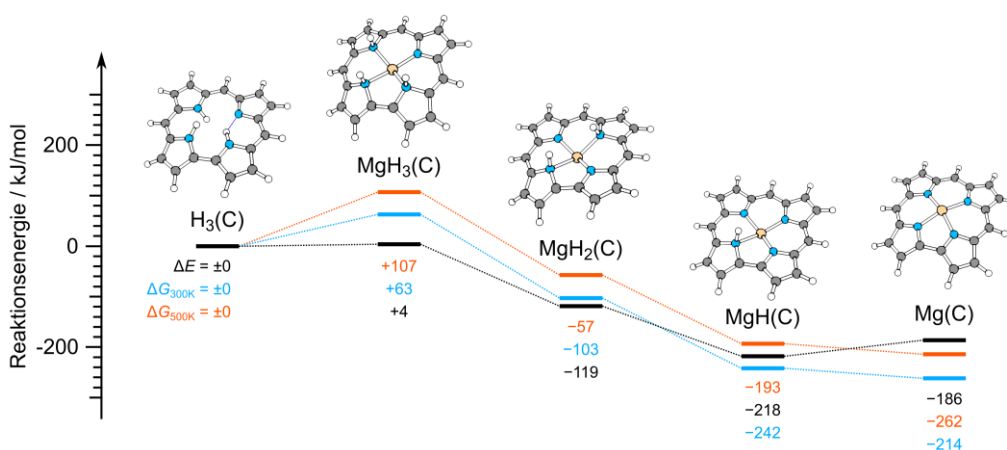


Abb. 10.10: Postulierter Reaktionspfad von $\text{H}_3(\text{C})$ mit Magnesium. Die jeweilige Reaktionsenergie ΔE ist unter Berücksichtigung der Bildung von H_2 angegeben. Die Werte der einzelnen Teilschritte sind in Tabelle 10.01 zusammengefasst. Neben der elektronischen Energie ist zudem die freie Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orange) in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Eine Beschreibung der berechneten Moleküleigenschaften von $\text{MgH}_3(\text{C})$, $\text{MgH}_2(\text{C})$, $\text{MgH}(\text{C})$ und $\text{Mg}(\text{C})$ befindet sich im Anhang (A-10.04, S. 357). Zudem wird ein analoger Reaktionspfad für das Porphin $\text{H}_2(\text{P})$ unter Einbezug der Produkte $\text{MgH}_2(\text{P})$, $\text{MgH}(\text{P})$ und $\text{Mg}(\text{P})$ beschrieben (A-10.05, S. 360 und A-10.06, S. 361).

10.6 Metallierung einer $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Magnesium auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche

Eine $\text{Mg}(\text{OEP})$ -Monolage kann auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche durch Deposition von Magnesium auf eine Monolage der entsprechenden freien Porphyrinbase $\text{H}_2(\text{OEP})$ erhalten werden, wobei ein vollständiger Umsatz erzielt wird. Die entsprechenden Spektren werden im Anhang diskutiert (A-10.07, S. 362). Im Folgenden wird diese Reaktion auf die freie Corrolbase $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ übertragen.

Schritt 1: NH-Dehydrierung und Metallierung

Die freie Corrolbase $H_3(\text{HEDMC})$ unterliegt bei Temperaturen über 180 K einer Reaktion mit dem Ag(111)-Substrat unter Abspaltung eines inneren NH-Protons. Das gebildete $H_2(\text{HEDMC})$ stellt den Ausgangspunkt der untersuchten Reaktion durch Aufdampfen von Magnesium dar. Infolge der starken Wechselwirkung zwischen $H_2(\text{HEDMC})$ und der Ag(111)-Oberfläche kommt es zu einem Elektronentransfer und das adsorbierte Molekül kann als Anion beschrieben werden. Eine ausführliche Beschreibung dieser Oberflächenreaktion von $H_3(\text{HEDMC})$ unter Bildung von $H_2(\text{HEDMC})$ befindet sich in Kapitel 2 (S. 51).

Im Experiment wurde die $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage durch Desorption einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Multilage bei 420 K hergestellt. Anschließend wurden sukzessive kleine Mengen Magnesium aufgedampft und die Probe jeweils mittels XPS untersucht. Die abgeschiedene Menge an Magnesium wird über die Intensität des Mg 1s-Signals in Relation zur entsprechenden Signalintensität einer Mg(OEP)-Monolage abgeschätzt. Die nachfolgend verwendete Magnesium-Stoffmengenangabe von $n_{\text{Mg}} = 1$ entspricht der Fläche des Mg 1s-Signals der Mg(OEP)-Monolage, welche ebenfalls über die Desorption einer Multilage bei 420 K präpariert wurde. Bei den Spektren der Mg 1s-Region und der N 1s-Region wurde eine Untergrundkorrektur vorgenommen, die im Anhang beschrieben ist (N 1s: A-2.01, S. 290; Mg 1s: A-10.08, S. 362).

In Abb. 10.11 sind die XP-Spektren der Mg 1s (a), N 1s (b) und C 1s-Region (c) ausgewählter Schritte der Metallierungsreihe einer $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche dargestellt. Die komplette Messreihe wird im Anhang gezeigt (A-10.09, S. 364). Das Spektrum der Monolage vor der Deposition von Magnesium ($n_{\text{Mg}} = 0.0$) zeigt in der N 1s-Region die charakteristische Aufspaltung in je ein Signal der pyrrolischen und der iminischen Stickstoffatome. Die C 1s-Region enthält analog zu den Spektren der Multilage ein breites asymmetrisches Signal bei einer Bindungsenergie von 285.1 eV. Eine detaillierte Beschreibung einer $H_2(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche erfolgte in Kapitel 2 (S. 51).

Nach der Magnesium-Deposition von $n_{\text{Mg}} = 1.0$ kann ein Signal in der Mg 1s-Region bei 1302.6 eV mit einer schwach ausgeprägten Schulter bei höheren Bindungsenergien beobachtet werden. In der N 1s-Region ist eine deutliche Veränderung der Signalform erkennbar, welche mit einem einzelnen Signal bei 397.9 eV beschrieben werden kann. Aus dem Verhältnis der Flächen zum Signal von $H_2(\text{HEDMC})$ kann der Umsatz auf 73% abgeschätzt werden. Die C 1s-Region weist keine signifikanten Veränderungen auf, was darauf hindeutet, dass der Corrolring nach der Deposition des Metalls intakt bleibt. Zudem ist die C 1s-Bindungsenergie mit 285.0 eV nahezu unverändert. Insgesamt kann von einer ähnlichen Wechselwirkung des Produkts und von $H_2(\text{HEDMC})$ mit der Oberfläche ausgegangen werden. Die Stickstoffatome im Produkt sind anhand der N 1s-Bindungsenergie nicht unterscheidbar. Demnach kommt es im Zuge der Reaktion mit Magnesium zu einer Abspaltung der beiden NH-Protonen, wodurch Mg(HEDMC) gebildet wird. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu der entsprechenden Reaktion einer Multilage, wobei die Bildung von MgH(HEDMC) bestätigt wird. MgH(HEDMC) trägt ein verbliebenes

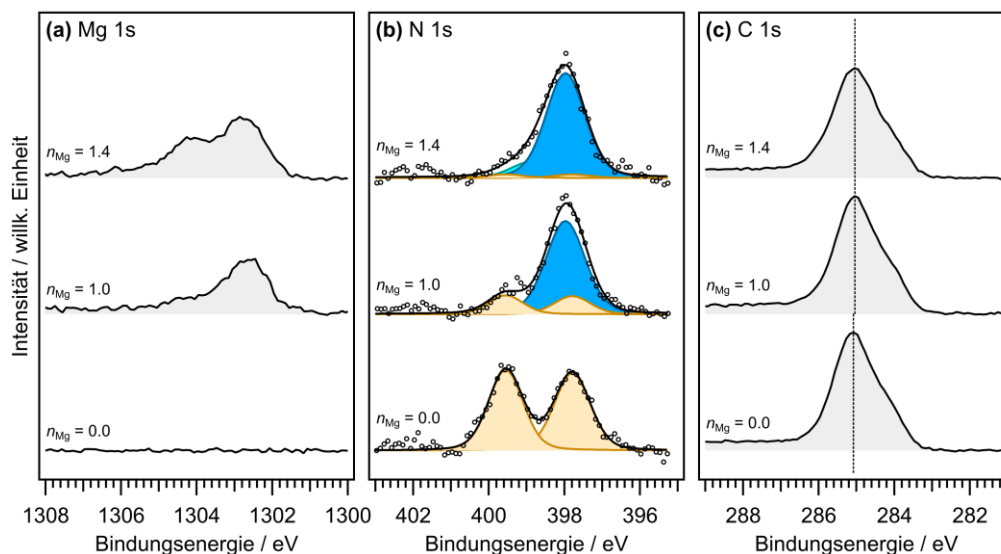


Abb. 10.11: Mg 1s- (a), N 1s- (b) und C 1s-Spektren (c) der Metallierung einer H_2 (HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch sukzessives Aufdampfen von Magnesium. Die jeweils angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich auf die Mg 1s-Signalintensität im Verhältnis zu der eines entsprechenden Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage. Die N 1s-Region wird durch das Signal der freien Base (*beige*) und zweier Produktspezies (*blau* und *türkis*) beschrieben. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Position des C 1s-Signals. Weitere Metallierungsschritte sind im Anhang gezeigt (A-10.09, S. 364). Eine Erklärung zur zweiten Produktspezies (*türkis*) erfolgt in Schritt 2 des Experiments.

NH-Proton und zeigt so in der N 1s-Region eine Aufspaltung in ein aminisches und ein iminisches N 1s-Signal. Die Bildung von MgH(HEDMC) in der Monolage kann somit ausgeschlossen werden. Die Magnesium-Deposition von $n_{Mg} = 1.4$ führt zu einer weiteren Veränderung in der Mg 1s-Region, wobei aus der zuvor beschriebenen Schulter ein aufgelöstes Signal bei 1304.1 eV hervorgeht. Aus dem N 1s-Signal lässt sich ein fast vollständiger Umsatz von H_2 (HEDMC) zu Mg(HEDMC) ableiten. Die C 1s-Region zeigt keine Veränderung.

Ausgehend von einer H_2 (HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (Abb. 10.12, a) wird im ersten Schritt des Experiments Mg(HEDMC) als Produkt der Reaktion mit Magnesium erhalten. Mg(HEDMC) weist eine vergleichbar starke Wechselwirkung mit der Ag(111)-Oberfläche wie H_2 (HEDMC) auf. Es handelt sich bei dem Produkt formal um ein π -Radikal, wobei der Corroligand einfach oxidiert vorliegt. Aufgrund der starken Adsorbatwechselwirkung ist davon auszugehen, dass es zu einem signifikanten Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül kommt. Demnach liegt Mg(HEDMC) in einer analogen Bindungssituation wie H_2 (HEDMC) vor und kann auf der Oberfläche als Anion beschrieben werden (Abb. 10.12, b).

Anhand quantenchemischer Rechnungen der Modellsysteme $H_2(C)$, Mg(C) und Mg(C) $^-$ in der Gasphase wird der Einfluss einer Elektronenaufnahme von Mg(HEDMC) auf die molekularen Eigenschaften abgeschätzt. Sowohl Mg(C) als auch $H_2(C)$ zeigen eine sehr ähnliche elektronische Struktur mit einem ungepaarten Elektron, welches delokalisiert im π -Elektronensystem des Corrolrings vorliegt (Abb. 10.13, a, b). Zudem weist Mg(C) mit 2.61 eV eine sehr ähnliche Elektronenaffinität auf wie $H_2(C)$

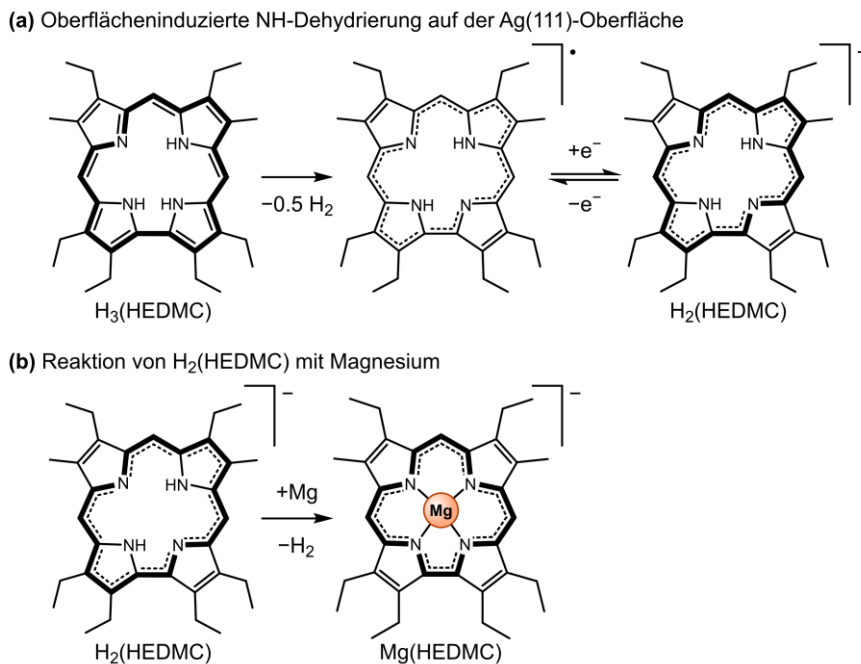


Abb. 10.12: Die oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung einer H₃(HEDMC)-Monolage führt bei Temperaturen überhalb von 180 K zur Bildung von H₂(HEDMC), welches einem Elektronentransfer von der Metalloberfläche unterliegt (a). Nach der Deposition von Magnesium unter Abspaltung von H₂ wird Mg(HEDMC) gebildet, welches ebenfalls durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche stabilisiert wird. Das heteroaromatische 18 π -Elektronensystem ist jeweils hervorgehoben.

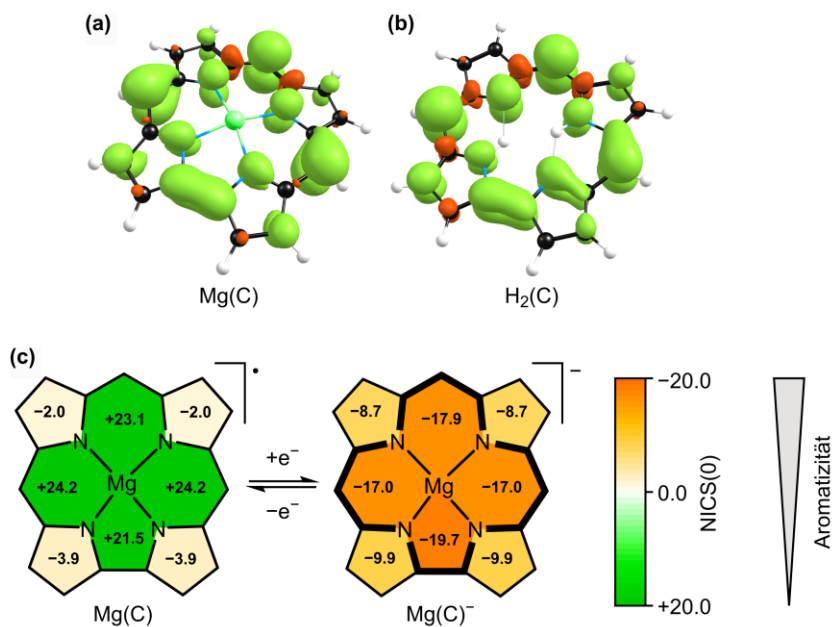


Abb. 10.13: Vergleich der berechneten Spindichte von Mg(C) (a) und H₂(C) (b), sowie Einfluss der Elektronenaufnahme von Mg(C) auf die Aromatizität anhand berechneter NICS(0)-Werte (c). Die NICS(0)-Werte wurden jeweils für den geometrischen Mittelpunkt der Pyrrolringe sowie zwischen zwei Pyrrolringen berechnet. Der Delokalisationspfad im Mg(C)⁻ ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

mit 2.63 eV. Dies deutet darauf hin, dass beide Verbindungen in der Monolage eine vergleichbare Wechselwirkung mit dem Substrat ausbilden und einem Elektronentransfer von der Metalloberfläche unterliegen. Die Elektronenaufnahme von Mg(C) hat Einfluss auf die Aromatizität des Corrolrings, wie anhand der NICS(0)-Werte gezeigt wird (Abb. 10.13, c). Während Mg(C) keine Aromatizität aufweist, bildet das sogenannte innere Kreuz von Mg(C)^- ein heteroaromatisches Ringsystem. Damit einher geht eine Erhöhung des HOMO-LUMO-Abstands (bzw. des SOMO-SUMO-Abstands) von Mg(C) mit 0.34 eV zum Mg(C)^- mit 1.65 eV. Die Elektronenaufnahme hat einen geringen Einfluss auf die Molekülstruktur. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Struktur R beträgt für Mg(C) 0.340 Å und nimmt bei Mg(C)^- mit 0.305 Å leicht ab.

Schritt 2: Weitere Deposition von Magnesium

Eine weitere Deposition von Magnesium ($n_{\text{Mg}} = 2.6$) auf die Mg(HEDMC)-Monolage führt zu einer erneuten Veränderung der Signale in den XP-Spektren (Abb. 10.14). In der Mg 1s-Region nimmt die Intensität des Signals bei 1304.1 eV zu. In der N 1s-Region kommt es zu einer deutlichen Veränderung in Form eines weiteren Signals. Dieses weist eine symmetrische aber breitere Form als die Signale von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ und Mg(HEDMC) auf. Der Flächeninhalt dieser neuen Komponente entspricht bereits 63% des gesamten N 1s-Signals. Auffallend ist zudem eine Verschiebung des C 1s-Signals zu einer höheren Bindungsenergie von 285.4 eV, was auf eine veränderte Wechselwirkung zwischen Molekül und Oberfläche hindeutet. Anhand der N 1s-Signalförmung lässt sich ableiten, dass bei der gebildeten Spezies alle Stickstoffatome äquivalent sind. Dies spricht dafür, dass die Molekülstruktur von Mg(HEDMC) erhalten bleibt. Eine Magnesium-Deposition von $n_{\text{Mg}} = 3.6$ führt schließlich zu einem annähernd vollständigen Umsatz von 88% bezogen auf das Mg(HEDMC)-Signal.

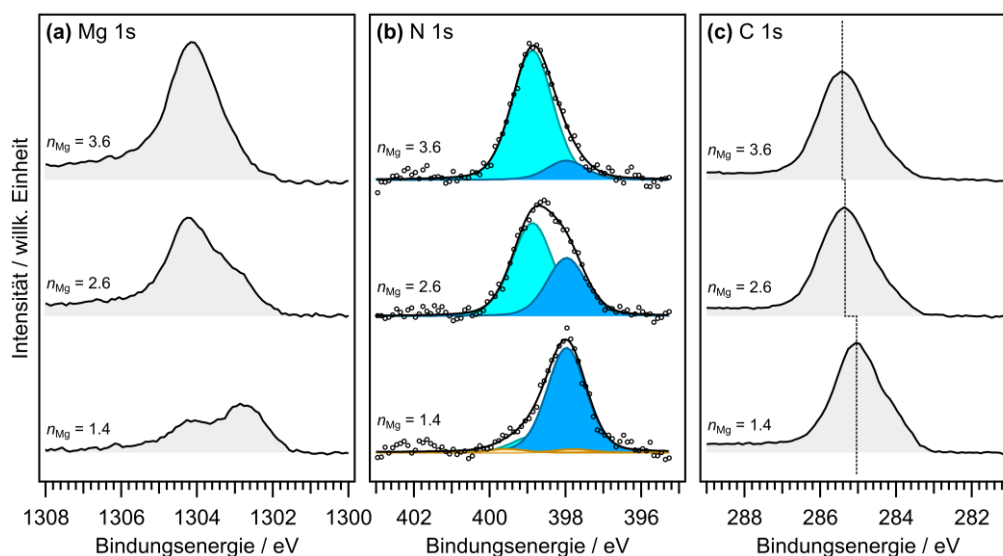


Abb. 10.14: Mg 1s- (a), N 1s- (b) und C 1s-Spektren (c) der Metallierung einer $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Magnesium. Die angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich jeweils auf die Mg 1s-Signalintensität im Verhältnis zu der eines entsprechenden Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage. Die N 1s-Region wird durch das Signal der freien Base (*beige*) und zweier Produktspezies (*blau* und *türkis*) beschrieben. Die vertikale gestrichelte Linie markiert die Position des C 1s-Signals. Weitere Metallierungsschritte sind im Anhang gezeigt (A-10.09, S. 364).

Die Spektren deuten darauf hin, dass es nach einer weiteren Deposition von Magnesium auf die im ersten Schritt erhaltene Mg(HEDMC)-Monolage zu einer Veränderung der Adsorbatwechselwirkungen kommt. Womöglich handelt es sich um eine partielle elektronische Entkopplung des Mg(HEDMC) von der Ag(111)-Oberfläche, welche durch eine Anreicherung von Magnesium unterhalb der Moleküllage hervorgerufen wird. In Abb. 10.15 ist der Umsatz der beobachteten Reaktionen anhand der normierten relativen Fläche des N 1s-Signals von H₂(HEDMC), Mg(HEDMC) und des entkoppelten Komplexes aufgetragen. Zunächst zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der aufgedampften Menge an Magnesium und dem Umsatz von H₂(HEDMC) zu Mg(HEDMC). Daraus geht hervor, dass die aufgedampften Magnesiumatome vollständig in der Metallierungsreaktion umgesetzt werden. Bei einer eingesetzten Menge von $n_{\text{Mg}} = 1.4$ erreicht der Anteil an Mg(HEDMC) ein Maximum und die weitere Deposition von Magnesium führt zur partiellen Entkopplung der Moleküle (Abb. 10.15, b).

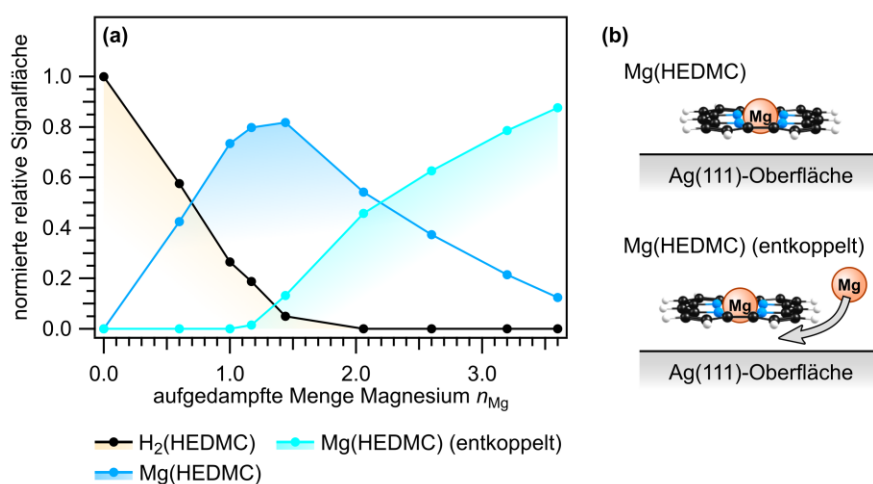


Abb. 10.15: Relative N 1s-Signalfächen von H₂(HEDMC) und den beiden Produktspezies in Abhängigkeit der aufgedampften Menge Magnesium n_{Mg} auf eine Monolage H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche (a). Die dazugehörigen Spektren sind im Anhang gezeigt (A-10.09, S. 364). Schematische Darstellung der postulierten Produkte Mg(HEDMC) und des von der Oberfläche entkoppelten Mg(HEDMC) (b).

Vergleich mit Mg(OEP)

Nachfolgend wird ein Vergleich der beiden beobachteten Mg(HEDMC)-Spezies mit einer Mg(OEP)-Monolage vorgenommen, die durch thermische Desorption einer Multilage auf der Ag(111)-Oberfläche erhalten wurde (Abb. 10.16). Das Mg 1s-, N 1s- und C 1s-Signal der Mg(OEP)-Monolage sind im Vergleich zu den Signalen der entsprechenden Multilage um 0.3 eV bis 0.4 eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben (Tabelle 10.02). In der Literatur wurde ein analoges Verhalten im Falle von Magnesium(II)-Phthalocyanin (Mg(Pc)) auf Goldfolie^[465] und der Au(100)-Oberfläche^[466] beschrieben. Dabei wurde eine Verschiebung von etwa 0.9 eV zu niedrigeren Bindungsenergien zwischen einer Mg(Pc)-Multilage (6.1 nm Schichtdicke) und einer Submonolage mittels XPS und UPS nachgewiesen.^[466] Diese Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien lässt sich auf die Wechselwirkung der Moleküle mit der Metalloberfläche zurückführen. Infolgedessen kommt es in der Monolage zu einer höheren Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs, das infolge der Photoionisation gebildet wird, und die gemessene Bindungsenergie nimmt im Vergleich zu den Oberflächen-entkoppelten Molekülen der Multilage ab.

Tabelle 10.02: Übersicht der Bindungsenergien E_B der C 1s-, N 1s- und Mg 1s-Signale der jeweiligen Multilagen und Monolagen auf der Ag(111)-Oberfläche.

	Molekül	$E_B(\text{C } 1s)$	$E_B(\text{N } 1s)$	$E_B(\text{Mg } 1s)$
Multilage	Mg(OEP)	285.5	398.7	1304.1
Monolage	Mg(OEP)	285.2	398.4	1303.7
	Mg(HEDMC)	285.0	397.9	1302.7
	Mg(HEDMC) (entkoppelt)	285.4	398.8	1304.1 ^{*)}

^{*)} Das Mg 1s-Signal enthält neben dem von Mg(HEDMC) auch das Signal überschüssiger Magnesiumatome.

Im Vergleich zur Mg(OEP)-Monolage sind die Signale der Mg(HEDMC)-Monolage zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben (Abb. 10.16, *g-i*). Diese Verschiebung kann auf die starke Wechselwirkung von Mg(HEDMC) mit der Ag(111)-Oberfläche zurückgeführt werden. Infolgedessen kommt es durch die geringe Adsorptionshöhe von Mg(HEDMC) zu einer besseren Abschirmung des kernnahen Elektronlochs und die gemessenen Bindungsenergien nehmen im Vergleich zur Mg(OEP)-Monolage ab. Neben der Adsorptionshöhe kann darüber hinaus auch der Elektronenübertrag von der Oberfläche auf das Molekül zu einem geringen Teil zu der Verschiebung der Bindungsenergien beitragen. Die Spektren bestätigen damit die postulierte starke Wechselwirkung zwischen Mg(HEDMC) und Ag(111) sowie den Elektronenübertrag auf das Molekül.

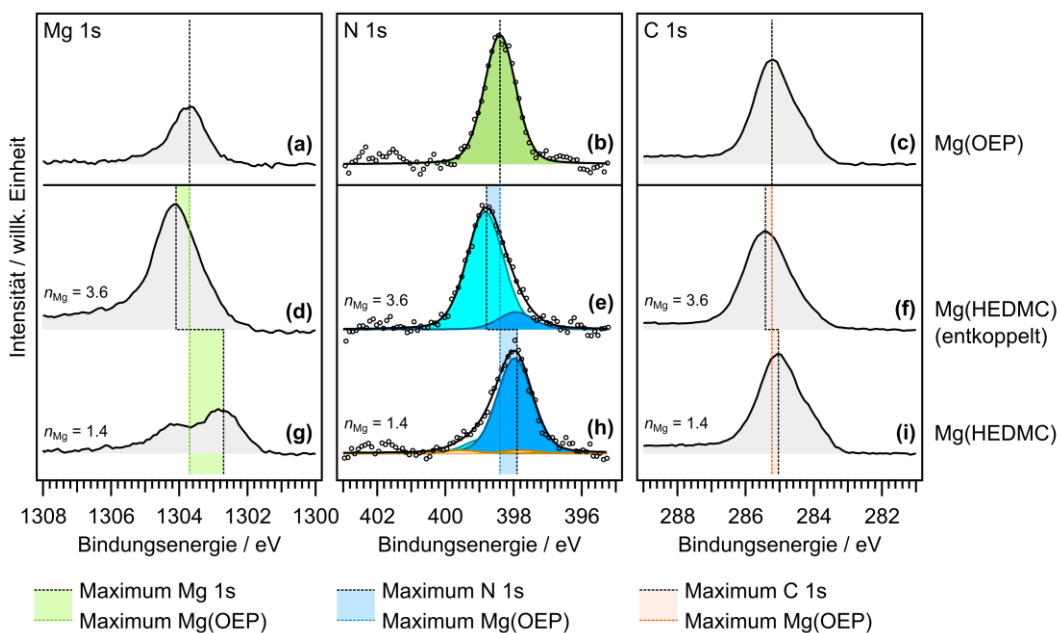


Abb. 10.16: Vergleich der XP-Spektren einer Mg(OEP)-Monolage (*a-c*) mit der Mg(HEDMC)-Monolage (*d-f*) sowie der entkoppelten Mg(HEDMC)-Monolage durch Deposition überschüssigen Magnesiums (*g-i*). Die vertikalen gestrichelten Linien markieren die Signalmaxima. Die angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich auf die Mg 1s-Signalintensität im Verhältnis zu der des Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage (*a*).

Nach Deposition von Magnesium auf eine Mg(HEDMC)-Monolage sind die Signale des Moleküls im Vergleich zur Mg(OEP)-Monolage zu höheren Bindungsenergien verschoben (Abb. 10.16, *d-f*). Die Deposition von Magnesium auf eine unbedeckten Ag(111)-Oberfläche führt bei Raumtemperatur zu einer gleichmäßigen Bedeckung des Substrats mit Magnesiumatomen.^[467] Im Allgemeinen bildet

Magnesium erst bei hohen Temperaturen Legierungen mit Silber.^[467–469] Bei einer weiteren Deposition von Magnesium auf die Mg(HEDMC)-Monolage ist daher davon auszugehen, dass sich Magnesium zwischen der Moleküllage und der Ag(111)-Oberfläche anreichert. Dadurch liegen die Moleküle von der Oberfläche elektronisch entkoppelt vor. Die insgesamt höhere Adsorptionshöhe der Moleküle führt zu einer schlechteren Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs und damit zu höheren Bindungsenergien. Durch die Anreicherung von Magnesium unterhalb der Moleküle käme es zu einer höheren Heterogenität der Probe, was wiederum das leicht verbreiterte N 1s-Signal erklären würde (Abb. 10.16, e). Ob sich im Zuge dieser Entkopplung die elektronische Struktur des Corrolrings verändert, ist eine Frage, die nachfolgend anhand von NEXAFS-Spektren adressiert wird.

NEXAFS-Studie zur Metallierung

In Abb. 10.17 sind die NEXAFS-Spektren einer Mg(OEP)-Multilage, einer H₃(HEDMC)-Multilage nach der Deposition von Magnesium und einer H₃(HEDMC)-Multilage gezeigt und den entsprechenden Monolagenspektren gegenübergestellt. Die entsprechenden XP-Spektren der Monolagen befinden sich im Anhang (A-10.10, S. 365).

Die Spektren der Mg(OEP)-Monolage weisen sowohl in der C K- als auch in der N K-Kante eine sehr ähnliche Struktur auf wie die der Multilage (Abb. 10.17, a, b). Alle Absorptionsbanden der Multilage bleiben in den Monolagenspektren erhalten, was die Physisorption von Mg(OEP) auf der Ag(111)-Oberflächen und die schwachen Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen bestätigt. Zudem ist im Monolagenspektrum eine Winkelabhängigkeit des Signals zu beobachten. Bei Einfall der Röntgenstrahlung eher parallel zur Oberflächennormalen ($\vartheta = 25^\circ$) weisen die π^* -Resonanzen im Bereich der C K- ($E_{hv} < 290$ eV) und N K-Kante ($E_{hv} < 405$ eV) eine hohe Intensität auf. Erfolgt die Anregung hingegen entlang der Oberflächennormalen ($\vartheta = 90^\circ$) so nimmt die Intensität dieser Übergänge ab. Der beobachtete Dichroismus ist in Einklang mit der erwarteten flachen Adsorption der Moleküle, bei der sich das π -Elektronensystem annähernd parallel zur Oberfläche ausrichtet. Mg(OEP) zeigt jedoch Abweichungen vom idealen Verhalten, bei dem die π^* -Resonanzen durch Einfall der Strahlung entlang der Oberflächennormalen verschwinden müssten. Dies deutet auf eine Veränderung der Form der beteiligten Zustände durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche oder ein leicht deformiertes π -Elektronensystem hin.

Bei dem Vergleich der Spektren der H₃(HEDMC)-Multilage und der H₂(HEDMC)-Monolage (Abb. 10.17, e, f) kann ein ähnliches Verhalten der freien Corrolbase beobachtet werden. Die Struktur der Absorptionsbanden von H₃(HEDMC) entsprechen denen der H₂(HEDMC)-Monolage. Demnach weist die Verbindung in der Monolage die gleiche Besetzung der Molekülorbitale auf wie in der Oberflächen-entkoppelten Multilage, was in Einklang mit einem Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül ist. Der beobachtete Dichroismus in der Monolage bestätigt weiterhin, dass die Moleküle parallel zur Oberfläche ausgerichtet sind. Die detaillierte Auswertung der Spektren der freien Corrolbase befindet sich in Kapitel 2 (S. 51).

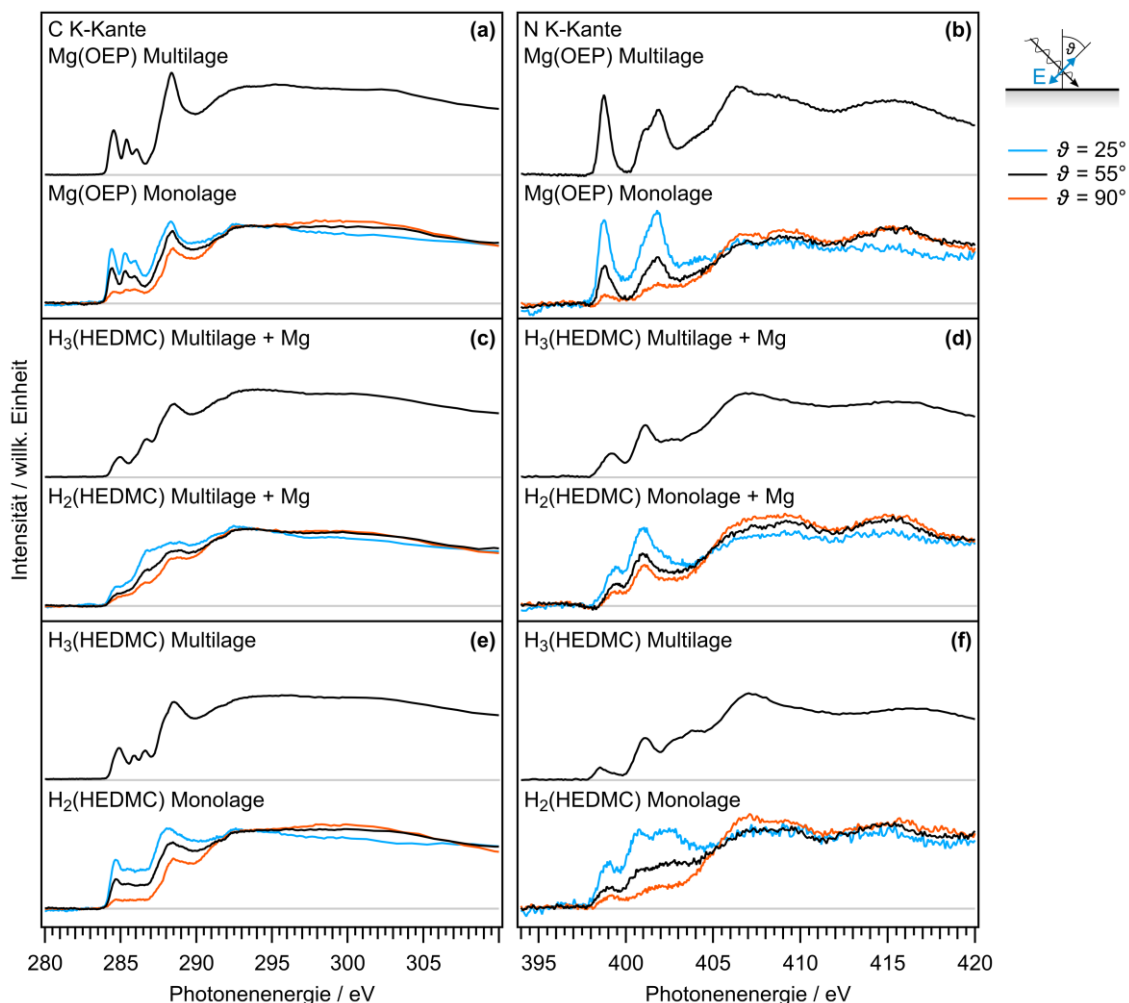


Abb. 10.17: Vergleich zwischen Mono- und Multilagenspektren der C K- und N K-Kante von Mg(OEP) (a, b), H₃(HEDMC) bzw. H₂(HEDMC) nach Abscheiden von Magnesium (c, d) sowie von der freien Corrolbase (e, f) auf der Ag(111)-Oberfläche. Spektren der Monolage wurden bei 300 K unter Variation des Winkels ϑ von dem Feldvektor der einfallenden Strahlung relativ zur Oberflächennormalen gemessen. Messmethode: *partial electron yield* (−150 V Gegenspannung).

Die Deposition von Magnesium auf die H₂(HEDMC)-Monolage führt zu dem zuvor beschriebenen entkoppeltem Mg(HEDMC), wie aus den dazugehörigen XP-Spektren abgeleitet werden kann (siehe Anhang A-10.10, S. 365). Die Spektren der Monolage weisen auch in diesem Fall eine ähnliche Struktur wie die der Multilage auf (Abb. 10.17, c, d). Daraus kann geschlossen werden, dass die entkoppelten Moleküle in ihrer elektronischen Struktur der freien Base bzw. des MgH(HEDMC) in der Multilage entsprechen. Die Entkopplung von Mg(HEDMC) führt demnach nicht dazu, dass dieses formal oxidiert wird und insgesamt als neutraler Komplex mit einem ungepaartem Elektron vorliegt. Ein weiterer Aspekt ist, dass die Winkelabhängigkeit der π^* -Resonanzen sowohl der C K- als auch der N K-Kante schwächer ausgeprägt ist als in den vergleichbaren Monolagen. Dies ist wiederum in Einklang mit der Anreicherung von Magnesium zwischen den Molekülen und dem Substrat, wobei die Moleküle von der Oberfläche angehoben werden und nicht mehr streng parallel zu Oberfläche ausgerichtet sind, wodurch der Dichroismus abgeschwächt wird.

10.7 Zusammenfassung

Ergebnisse der Multilagenexperimente

Durch Aufdampfen von Magnesium auf eine H₃(HEDMC)-Multilage konnte anhand von XP-Spektren die Bildung eines heterogenen Reaktionsgemischs beobachtet werden. Auch nach der Deposition großer Mengen Magnesium kam es weder zu einer Dämpfung der Corrol-Signale noch zu einem Anstieg des Untergrunds durch Sekundärelektronen. Dies bestätigt, dass Magnesium in tiefere Schichten eindringt und weder einen metallischen Film noch Metallcluster auf der H₃(HEDMC)-Multilage bildet. Anhand von NEXAFS-Spektren, die mithilfe von simulierten Spektren ausgewertet wurden, wurden keine zusätzlichen energetisch tief liegenden π^* -Zustände des Produktgemischs beobachtet. Demnach enthielt das Produktgemisch kein Mg(HEDMC), in dem der Ligand einfach oxidiert in Form eines π -Radikals vorliegt. Eine Analyse mittels TPD-MS bestätigte, dass MgH(HEDMC) als ein Produkt gebildet wird. Zudem kam es zur Desorption einer Verbindung, welche der Summenformel von MgH₃(HEDMC) entspricht. In einem Sublimationsexperiment konnte das heterogene Produktgemisch durch kurzes Erhitzen auf 440 K aufgetrennt werden. Eine Analyse mittels XPS ergab, dass sich das Sublimat aus MgH(HEDMC) und unreaktiertem H₃(HEDMC) zusammensetzt. Den Rückstand bildet hingegen eine Spezies, die nur ein Signal in der N 1s-Region im Bereich der imidischen Stickstofffunktionen enthält und somit keine inneren NH-Protonen trägt. Dabei könnte es sich um Oligomere handeln. Im Rahmen der DFT konnten alle potentiellen neutralen und monomeren Produkte der Reaktion anhand des H₃(C)-Modellsystems beschrieben werden. Die Bildung von MgH(C) und Mg(C) ist nach den berechneten Reaktionsenergien ΔE endotherm. Unter der Annahme, dass sich H₂ bei der Reaktion bildet, werden insgesamt exotherme Reaktionen erhalten.

Ergebnisse der Monolagenexperimente

Eine H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche konnte durch Aufdampfen von Magnesium vollständig zu Mg(HEDMC) umgesetzt werden, wie anhand einer XPS-Studie gezeigt wurde. Damit unterscheidet sich das Verhalten von den Molekülen der Monolage deutlich zu den Molekülen der Multilage. Aufgrund der Verschiebungen der C 1s-, N 1s- und Mg 1s-Bindungsenergie kann davon ausgegangen werden, dass Mg(HEDMC) in starker Wechselwirkung mit dem Substrat steht und eine geringe Adsorptionshöhe aufweist. Dies lässt auf einen Elektronentransfer schließen, wodurch der formale π -Radikalcharakter von Mg(HEDMC) neutralisiert und die Verbindung durch das wiederhergestellte aromatische π -Elektronensystem stabilisiert wird. Die weitere Deposition eines Überschusses von Magnesium führte zu einer weiteren Veränderung der Spektren. Es wird davon ausgegangen, dass sich überschüssiges Magnesium zwischen der Mg(HEDMC)-Monolage und dem Ag(111)-Substrat anreichert. Daraus resultiert eine Entkopplung des Mg(HEDMC) von der darunterliegenden Ag(111)-Oberfläche. NEXAFS-Spektren zeigen keine wesentlichen Unterschiede zwischen den Absorptionsbanden der Multilagen und denen der entkoppelten Mg(HEDMC)-Monolage. Des Weiteren ist der Dichroismus nach der Deposition von Magnesium im Vergleich zur H₂(HEDMC)-Monolage deutlich schwächer ausgeprägt. Dies könnte auf Abweichungen der parallelen Ausrichtung des π -Elektronensystems von Mg(HEDMC) zum Substrat infolge der Anreicherung von Magnesiumatomen zwischen Mg(HEDMC) und der Ag(111)-Oberfläche zurückzuführen sein.

Kapitel 11

Metallierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin mit Calcium: Ein Modellsystem für Calcium/Organik-Grenzflächen in optoelektronischen Bauelementen

Die Metallierungsreaktion von $H_2(TPP)$ mit Calcium wird anhand von quantenchemischen Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschrieben. Mithilfe der Berechnung von $Ca(TPP)$ in der Gasphase wird eine energetische Betrachtung der Reaktion vorgenommen. In Kombination mit experimentellen Werten aus der Temperatur-programmierten Desorption (TPD) wird zudem die Reaktionsenergie im Festkörper abgeschätzt. Aus der berechneten Molekülstruktur von $Ca(TPP)$ in der Gasphase wird ein Strukturvorschlag für die experimentell nachgewiesene Spezies abgeleitet. Dieser zeigt ein ungewöhnliches Bindungsmotiv des Zentralatoms.

11.1 Einführung

In organischen Leuchtdioden (engl. *organic light-emitting diodes*, OLEDs) werden Metalle mit einer niedrigen Austrittsarbeit als Kathodenmaterial eingesetzt (Abb. 11.01).^[470–472] Calcium weist neben einer niedrigen Austrittsarbeit eine hohe Verfügbarkeit auf und findet daher häufig Anwendung als Kathodenmaterial.^[473,474] Gleichzeitig ist es sehr reaktiv. Die Kathoden werden in der Regel durch ein aufwendiges Verfahren im Vakuum auf die organischen Bauelemente aufgedampft.^[470–472] Ein gravierender Nachteil von OLEDs ist ihre geringe Lebensdauer, wobei die Prozesse an der Calcium/Organik-Grenzfläche eine wichtige Rolle spielen.^[475–478] Das Adsorptionsverhalten von Calcium auf verschiedenen Halbleitermaterialien wurde in diesem Zusammenhang in der Literatur untersucht. Dabei konnte die Bildung einer Reaktionsphase beobachtet werden, in der Calciumatome in die Organikschiicht migrieren und mit dem Halbleitermaterial reagieren.^[476,477,479–485]

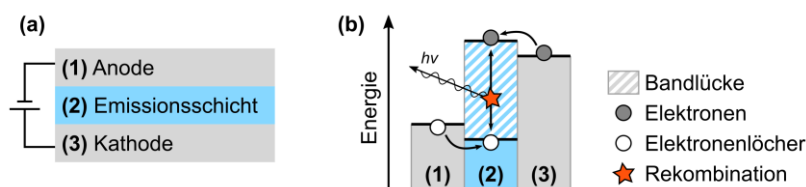


Abb. 11.01: Schematischer Aufbau einer OLED (a) sowie die Funktionsweise anhand eines Energiebanddiagramms (b). Im gezeigten Aufbau wird eine einfache Einschicht-OLED dargestellt, wobei diese in der Regel um weitere Schichten erweitert wird.

Die Reaktion von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Calcium, welches aus der Gasphase auf die Porphyrinschicht abgeschieden wird, kann als Modellsystem zur Untersuchung einer Calcium/Organik-Grenzfläche herangezogen werden. Anhand von Temperatur-programmierter Desorption (TPD) wurde Calcium(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin ($\text{Ca}(\text{TPP})$) als Produkt der Reaktion (0.1 nm Ca auf 1 nm $\text{H}_2(\text{TPP})$) von S. R. Kachel in einer bisher unveröffentlichten Studie nachgewiesen. Gekoppelt mit einer Masse aufgelösten Detektion (TPD-MS) der desorbierenden Spezies, wurde $\text{Ca}(\text{TPP})$ als einziges Reaktionsprodukt in einem Bereich bis 1000 m/z zwischen 570 K und 720 K identifiziert.^[486] Die Metallierung unter Bildung von H_2 kann über Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) anhand des N 1s-Signals nachvollzogen werden. Der Einsatz von harter Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *hard X-ray photoelectron spectroscopy*, HAXPES) unter Verwendung einer variablen Röntgenquelle (2–7 keV) ermöglicht zudem eine Aussage über die Reaktionstiefe. Die Reaktionsenergie kann zusätzlich mit Nanojoule-Adsorptionskalorimetrie (engl. *nanojoule adsorption calorimetry*, NAC) bestimmt werden.^[486]

Im Allgemeinen handelt es sich bei Calcium(II)-Porphyrinen um Komplexe, über die bisher nur wenig bekannt ist. Frühe photospektrometrische Untersuchungen aus den 1960er Jahren deuteten darauf hin, dass diese exotischen Porphyrinkomplexe in ihren optischen Eigenschaften eine Ähnlichkeit mit den ungleich populäreren Magnesium(II)-Porphyrinen aufweisen.^[487] Erst im Jahr 2001 wurde mit Calcium(II)-5,10,15,20-Tetrakis(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin ($\text{Ca}(t\text{BuPP})$) eine erste Synthese dieser Stoffklasse beschrieben.^[488] Durch die koordinative Absättigung des Calciumatoms mit drei Pyridin-Einheiten (Py) konnte die Verbindung als $\text{Ca}(t\text{BuPP})(\text{Py})_3$ in Form von Einkristallen erhalten werden.

Eine Analyse der Kristallstruktur zeigte, dass das Zentralatom deutlich außerhalb der N_4 -Ebene koordiniert vorlag. Dabei wird das freiliegende Calciumatom durch drei Pyridin-Einheiten koordinativ abgesättigt, woraus sich eine Koordinationszahl von sieben ergibt. Unter anderen Bedingungen wurde die Bildung von *sandwich*-artigen Verbindungen aus zwei Porphyrinliganden und drei Calciumatomen beschrieben.^[488] Weitere Veröffentlichungen zu experimentellen Untersuchungen dieser Stoffklasse sind nicht bekannt.

Mit den in diesem Kapitel vorgestellten Rechnungen wird eine energetische Betrachtung der Metallierungsreaktion von $H_2(TPP)$ mit Calcium vorgenommen. Die Ergebnisse können als Referenz für zukünftige NAC-Experimente herangezogen werden. Daneben liefern die DFT-Rechnungen einen Strukturvorschlag für das experimentell beobachtete $Ca(TPP)$ und erlauben einen Vergleich mit der literaturbekannten Kristallstruktur von $Ca(tBuPP)(Py)_3$.

11.2 Energetische Betrachtung der Metallierungsreaktion von $H_2(TPP)$ mit Calcium

Unter der Bildung von molekularem Wasserstoff lässt sich die Reaktion der Metallierung von $H_2(TPP)$ mit Calcium zu $Ca(TPP)$ formulieren (Abb. 11.02). Anhand von DFT-Rechnungen der freien Moleküle in der Gasphase wird eine Reaktionsenergie ΔE_{DFT} von -376 kJ/mol erhalten. Damit handelt es sich um einen deutlich exothermen Vorgang. Die entsprechende Reaktionsenergie für das unsubstituierte Porphin $H_2(P)$ mit $\Delta E_{DFT} = -378$ kJ/mol zeigt dazu lediglich eine geringe Abweichung, woraus auf einen geringen Einfluss der peripheren Phenylsubstituenten des TPP-Liganden auf die Reaktionsenergie geschlossen werden kann. Eine Abschätzung der Reaktionsenergie im Festkörper kann in Form eines Born-Haber-Kreisprozesses unter Berücksichtigung der Sublimationsenthalpie von Calcium sowie der Desorptionsenergie von $H_2(TPP)$ und $Ca(TPP)$ erfolgen. Letztere wird aus den TPD-Daten vorangegangener Untersuchungen über eine Arrhenius-Auftragung erhalten (A-11.01, S. 366). Mit 259 kJ/mol liegt die erhaltene Desorptionsenergie von $Ca(TPP)$ deutlich höher als der entsprechende Wert von $H_2(TPP)$ ^{a)} mit 200 kJ/mol^[67], was auf eine Zunahme der intermolekularen Wechselwirkungen im Zuge der Metallierung deutet. Ein solcher Effekt wurde zuvor auch für die Metallierung von $H_2(TPP)$ mit Li unter Bildung des dilithiierten $Li_2(TPP)$ (234 kJ/mol^[67]) beobachtet. Im Festkörper wird die

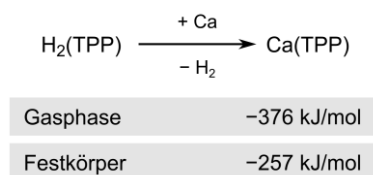


Abb. 11.02: Reaktion von $H_2(TPP)$ mit Calcium unter Bildung von $Ca(TPP)$ und H_2 . Berechnete Reaktionsenergien in der Gasphase aus den Gasphasenrechnungen und abgeschätzter Wert für die Festkörperreaktion auf Basis eines Born-Haber-Kreisprozesses (siehe Anhang A-11.01, S. 368). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

^{a)} Die Desorptionsenergie von $H_2(TPP)$ und $Li_2(TPP)$ wurden in einer vorangegangenen Untersuchung mit demselben Messaufbau erhalten und sind daher mit dem hier berechneten Wert für die Desorptionsenergie von $Ca(TPP)$ vergleichbar.^[67]

Reaktionsenergie für die Reaktion von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Calcium anhand des Born-Haber-Kreisprozesses mit -253 kJ/mol abgeschätzt. Eine detaillierte Beschreibung dazu befindet sich im Anhang (A-11.02, S. 368). Damit ist die berechnete Energie des Prozesses im Festkörper deutlich exotherm. Zudem führt die Bildung von H_2 als Nebenprodukt zu einer Erhöhung der Entropie, was die Reaktion weiterhin begünstigt.

11.3 Strukturvorschlag für $\text{Ca}(\text{TPP})$ in der Gasphase

Mithilfe von DFT-Rechnungen erfolgt ein Strukturvorschlag für das im TPD-MS-Experiment beobachtete $\text{Ca}(\text{TPP})$ in der Gasphase (Abb. 11.03). Das zentrale Erdalkalimetall liegt dabei außerhalb der N_4 -Ebene und weist ein ungewöhnliches Bindungsmotiv auf. Der Abstand zwischen dem Zentralatom und dem Mittelpunkt der N_4 -Ebene beträgt 0.879 \AA , während die N-Ca -Bindungslänge bei 2.290 \AA liegt (Tabelle 11.01). Durch die Koordination des Calciums wird eine beträchtliche Verzerrung des TPP-Liganden beobachtet, wobei die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N -Gerüsts von einer planaren Molekülgeometrie R bei 0.385 \AA liegt. Der Vergleich mit dem Calcium(II)-Porphin ($\text{Ca}(\text{P})$) ohne periphere Phenylsubstituenten zeigt dazu eine deutlich geringere Verzerrung des Ligandengerüsts mit einem R -Wert von 0.278 \AA . Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms wird davon nicht beeinflusst.

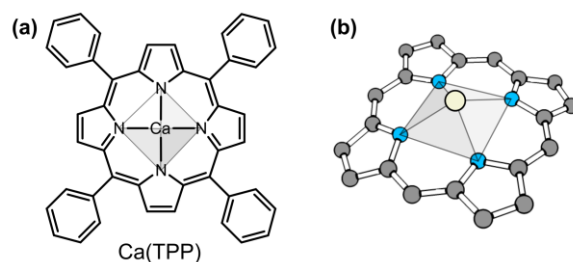


Abb. 11.03: Strukturformel von $\text{Ca}(\text{TPP})$ (a) und optimierte Struktur in der Gasphase (b). In (b) sind Phenylsubstituenten und Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome der Übersicht halber nicht mit abgebildet, jedoch in den Rechnungen enthalten. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

In der Struktur von $\text{Ca}(\text{TPP})$ liegt das Zentralatom ausgesprochen exponiert vor. Im Gegensatz dazu weist die literaturbekannte Kristallstruktur von $\text{Ca}(t\text{BuPP})(\text{Py})_3$ eine zusätzliche Absättigung des zentralen Calciumatoms mit drei Pyridin-Liganden auf.^[488] Die fehlende Absättigung in $\text{Ca}(\text{TPP})$ hat einen signifikanten Einfluss auf die Molekülstruktur, wie ein Vergleich ausgewählter Parameter von $\text{Ca}(t\text{BuPP})(\text{Py})_3$ und $\text{Ca}(\text{TPP})$ zeigt (Tabelle 11.01). Als Folge der koordinativen Absättigung kommt es bei $\text{Ca}(t\text{BuPP})(\text{Py})_3$ zu einer Zunahme der N-Ca -Bindungslänge sowie eines größeren Abstands zwischen dem Mittelpunkt der N_4 -Ebene und dem Zentralatom. Der Ligand liegt mit einem R -Wert von 0.219 \AA weniger verzerrt vor.

Aufgrund des exponierten und koordinativ ungesättigten Zentralatoms im Fall von $\text{Ca}(\text{TPP})$ ist davon auszugehen, dass im Festkörper intermolekulare Wechselwirkungen ausgebildet werden. Daraus resultiert die beobachtete Erhöhung der Desorptionsenergie von $\text{Ca}(\text{TPP})$ mit 257 kJ/mol im Vergleich zur

freien Porphyrinbase $H_2(TPP)$ mit 200 kJ/mol. Denkbar ist eine Struktur, bei der Calcium zwischen Porphyrin-Lagen vorliegt und von Stickstoffatomen des Liganden eines benachbarten Komplexes koordiniert wird – ähnlich zu der in der Literatur beschriebenen Struktur des trinuklearen Metallocen-artigen Porphyrins $[(MeCN)_2ICa(tBuPP)Ca(tBuPP)CaI(MeCN)_2]$.^[488] Dennoch konnte im TPD-MS-Experiment gezeigt werden, dass $Ca(TPP)$ intakt desorbiert.^[486]

Tabelle 11.01: Vergleich der berechneten Strukturen von $Ca(P)$ und $Ca(TPP)$ mit der Kristallstruktur von $Ca(tBuPP)(Py)_2$ aus der Literatur^[488]. Die Bindung zum Zentralatom wird durch den Abstand des Zentrums der N_4 -Ebene zum Calciumatom $d(N_4-Ca)$ und der mittleren $N-Ca$ -Bindungslänge $d(N-Ca)$ beschrieben. Die Verzerrung des Liganden wird anhand der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N -Porphingerrüsts von einer planaren Geometrie R abgeschätzt. Alle Werte sind in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

	$d(N_4-Ca)$	$d(N-Ca)$	R
$Ca(P)$	0.899	2.295	0.278
$Ca(TPP)$	0.879	2.290	0.385
$Ca(tBuPP)(Py)_3$	1.201 ^{*)}	2.396 ^{*)}	0.219 ^{*)}

^{*)} Berechnete Werte auf Basis der veröffentlichten Kristallstruktur von $Ca(tBuPP)(Py)_3$.^[488]

11.4 Zusammenfassung

Die Desorptionsenergie von $Ca(TPP)$ wurde anhand einer Arrhenius-Auftragung der experimentellen TPD-Messdaten mit 256 kJ/mol bestimmt und liegt höher als der entsprechende Wert der freien Base mit 200 kJ/mol. Im Rahmen der DFT wurde die Reaktionsenergie der Metallierung in der Gasphase mit -376 kJ/mol berechnet. Über einen Born-Haber-Kreisprozess wurde die entsprechende Reaktionsenergie im Festkörper auf -257 kJ/mol abgeschätzt und bestätigt somit das exotherme Verhalten der Metallierung, welche zudem durch die Bildung von H_2 entropisch begünstigt ist. Es erfolgte ein Strukturvorschlag für $Ca(TPP)$ auf Basis von Molekülrechnungen in der Gasphase, in der das Zentralatom exponiert und koordinativ ungesättigt vorliegt. Bei der Struktur im Festkörper ist von der Ausbildung intermolekularer Wechselwirkungen auszugehen, was sich in dem beobachteten Anstieg der Desorptionsenergie nach erfolgter Metallierung zeigt. Die so gewonnen Erkenntnisse bilden einen wichtigen Referenzpunkt für zukünftige Untersuchungen dieses Modellsystems einer Calcium/Organik-Grenzfläche.

Kapitel 12

Neuartige Calcium(II)-Corrolkomplexe auf Münzmetalloberflächen

Metallorganische Calciumverbindungen bieten die Möglichkeit zur Substitution seltener Metalle in Katalysatoren. Aufgrund der guten Verfügbarkeit und Umweltverträglichkeit von Calcium gelten sie als nachhaltig. Neuartige Calcium(II)-Corrole lassen sich unter UHV-Bedingungen in einer Festkörperreaktion durch Aufdampfen von Calcium auf die freie Corrolbase $H_3(HEDMC)$ erhalten. Diese Verbindungen kombinieren das redox-inaktive zweiwertige und vergleichsweise große Ca^{2+} -Ion mit dem trianionischen Corrolliganden, dessen Makrozyklus als kontrahierter Porphyrinring beschrieben werden kann. In einer XPS-Studie wird die Metallierung von $H_3(HEDMC)$ als Monolage mit Calcium auf der Au(111)- und der Ag(111)-Oberfläche beschrieben. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche kommt es dabei zur Bildung von $CaH(HEDMC)$, welches durch das heteroaromatische Ringsystem stabilisiert wird. Auf der Ag(111)-Oberfläche entsteht hingegen $Ca(HEDMC)$, welches formal ein π -Radikal darstellt. $Ca(HEDMC)$ unterliegt allerdings einem Elektronentransfer von der Oberfläche, wodurch der radikalische Charakter neutralisiert und das heteroaromatische Ringsystem wiederhergestellt wird. Die experimentellen Daten werden dabei durch DFT-Rechnungen der entsprechenden unsubstituierten Verbindungen $CaH(C)$ und $Ca(C)$ in der Gasphase ergänzt.

12.1 Einführung

Als fünfthäufigstes Element in der Erdkruste^[489] zeichnet sich Calcium durch eine weltweit gute und praktisch unbegrenzte Verfügbarkeit aus. Zudem gelten Calciumverbindungen als nicht toxisch und umweltfreundlich.^[490,491] Aus dieser Motivation heraus beschäftigt sich die Forschung mit der Substitution von teuren und seltenen Elementen in metallorganischen Verbindungen durch Calcium – beispielsweise im Gebiet der homogenen Katalyse.^[490–499] Das redox-inaktive zweiwertige Ca^{2+} -Kation ist stark elektropositiv und bildet, anders als Magnesium, ionische Bindungen ohne nennenswerten kovalenten Anteil aus.^[491,500] Aufgrund des großen Ionenradius^[501] weist Ca^{2+} eine Tendenz zu hohen Koordinationszahlen auf.^[278] In der Praxis sind metallorganische Calciumkomplexe jedoch eher unbedeutend^[278] und rückten erst in den letzten Jahren in den Fokus der Wissenschaft.^[490,492] Sie gelten als kinetisch labil und unterliegen häufig einem Ligandenaustausch.^[490,491,493] In Lösung kommt es häufig zur Bildung unlöslicher Koordinationspolymere^[490], was die Anwendungsmöglichkeiten dieser Verbindungen stark eingrenzt. Als erfolgsversprechend gilt nach ersten Studien der Einsatz von Calciumkomplexen in der heterogenen Katalyse – sowohl auf einem Substrat^[502] als auch in metallorganischen Gerüstverbindungen^[503].

In der folgenden Studie werden neuartige Calcium(II)-Corrolkomplexe in einer Festkörperreaktion durch Aufdampfen von Calcium auf die freie Corrolbase $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ (Abb. 12.01, *a*) unter UHV-Bedingungen erhalten. Das redox-inaktive zweiwertige und vergleichsweise große Ca^{2+} -Ion sowie der verhältnismäßig kleine und formal trianionische Corrolring stellen dabei eine ungewöhnliche Kombination dar.

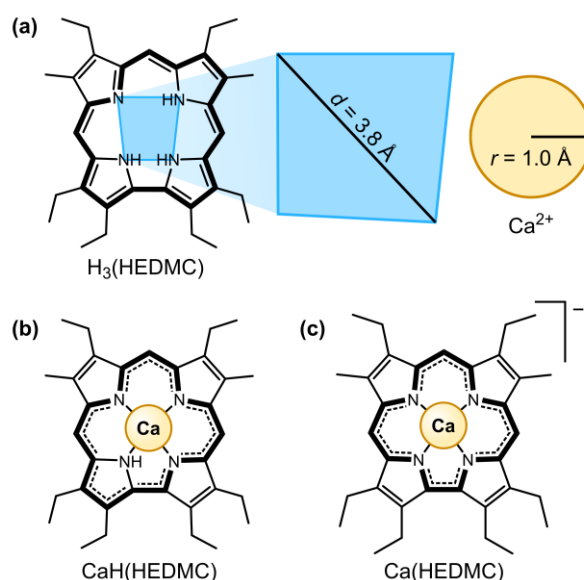


Abb. 12.01: Molekülstruktur von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ (*a*), $\text{CaH}(\text{HEDMC})$ (*b*) und $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ (*c*) mit farblich hervorgehobener N_4 -Kavität (*blau*). Zudem wird der Größenvergleich der N_4 -Kavität (Diagonale $d = 3.8 \text{ \AA}$) und des Ionenradius von Ca^{2+} ($r = 1.0 \text{ \AA}$ ^[501]) veranschaulicht. $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ ist in Form des experimentell beobachteten anionischen Komplexes auf der Oberfläche dargestellt. Das heteroaromatische Ringsystem ist in den Molekülstrukturen jeweils hervorgehoben.

Eine adsorbierte Monolage der freien Corrolbase auf einer Einkristalloberfläche bietet einen definierten Ausgangspunkt, um die Reaktion mit Calcium zu untersuchen. Dabei zeigt sich, wie über die Wahl des Substrats die Reaktion gezielt beeinflusst werden kann. Auf der vergleichsweise inerten Au(111)-Oberfläche kommt es zur Bildung von CaH(HEDMC), welches ein verbliebenes NH-Proton enthält. Eine Beschreibung des entsprechenden Modellsystems CaH(C) in der Gasphase bestätigt den heteroaromatischen Charakter der Verbindung. Auf der reaktiveren Ag(111)-Oberfläche entsteht hingegen Ca(HEDMC), welches formal ein π -Radikal darstellt. Die experimentellen Ergebnisse sprechen allerdings für eine starke Adsorbatwechselwirkung, bei der es zu einem Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül kommt. Anhand von DFT-Rechnungen wird dabei bestätigt, dass Ca(HEDMC) durch die Aufnahme eines Elektrons ein heteroaromatisches Ringsystem ausbildet. Damit zeigen die beobachteten Calcium(II)-Corrole ein analoges Verhalten zu den bereits besprochenen Nickel(II)-Corrolkomplexen (vgl. Kapitel 7, S. 141). Auf Basis der durchgeführten XPS-Studie zur Metallierung einer Multilage kann die Struktur der einzelnen Produkte nicht näher bestimmt werden.

12.2 Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Calcium

Die Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage durch sukzessives Aufdampfen von Calcium wurde mittels XPS untersucht. Eine ausführliche Beschreibung des Experiments sowie der Ergebnisse erfolgt im Anhang (A-12.01, S. 369). Insgesamt wurde ein ähnlicher Reaktionsverlauf beobachtet wie bei der Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Magnesium (vgl. Kapitel 10, S. 177). Dabei führt die Deposition von Calcium zunächst zur Bildung eines Produktgemischs. In einem Sublimationsexperiment konnte unreaktiertes H₃(HEDMC) aus dem Gemisch entfernt werden. Eine Auftrennung der Produktspezies durch Sublimation sowie eine weitere Charakterisierung war allerdings nicht möglich.

12.3 Reaktion einer H₃(HEDMC)-Monolage mit Calcium auf der Au(111)-Oberfläche

In Abb. 12.02 sind die N 1s- (a) und C 1s-Region (b) einer H₃(HEDMC)-Monolage nach der Deposition von Calcium auf der Au(111)-Oberfläche gezeigt. Die Angabe der aufgedampften Menge Calcium erfolgt relativ zur Stoffmenge von H₃(HEDMC). Der Wert n_{Ca} bezeichnet dabei das berechnete Ca/H₃(HEDMC)-Stoffmengenverhältnis. Die Ca 2p-Region enthält das Au 4d_{3/2}-Signal des Au(111)-Substrats und wird aufgrund dessen nicht näher betrachtet.

Die N 1s-Region der H₃(HEDMC)-Monolage vor der Deposition von Calcium (Abb. 12.02, a, unten) kann durch zwei Signale (*beige*) beschrieben werden. Diese resultieren aus der Molekülstruktur der freien Corrolbase mit drei elektronenarmen pyrrolischen Stickstofffunktionen (Signal bei 399.6 eV) und einer elektronenreicheren iminischen Funktion (397.8 eV). Die beobachteten N 1s-Signale sind vergleichsweise breit. Dies kann sowohl auf die schwache Bindung des Moleküls zur Oberfläche als auch auf die *herringbone*-Rekonstruktion der Au(111)-Oberfläche^[504,505] zurückgeführt werden. Dadurch kommt es infolge der erhöhten Heterogenität der Probe zu einer Verbreiterung der Signale. Die

detaillierte Beschreibung der XP-Spektren einer H₃(HEDMC)-Monolage auf Au(111) erfolgte in Kapitel 2 (S. 51).

Nach Aufdampfen von Calcium kommt es zu einer Veränderung in der N 1s-Region (Abb. 12.02, a). Diese kann durch zwei weitere Signale beschrieben werden (*orangefarben*). Diese beiden Signale bei 397.9 eV und 400.0 eV weisen ein Signalflächenverhältnis von 1:3 auf, wobei das Signal bei niedrigeren Bindungsenergien die höhere Intensität besitzt. Aus den Signalflächen lässt sich ein Umsatz der H₃(HEDMC)-Monolage von 54% bei $n_{Ca} = 0.8$ und 87% bei $n_{Ca} = 1.5$ bestimmen. Die Struktur des Produktsignals kann durch die Bildung von CaH(HEDMC) erklärt werden. Dabei handelt es sich um einen Calcium(II)-Corrolkomplex, der ein verbleibendes inneres NH-Proton besitzt. Demnach entspricht das N 1s-Signal bei 397.9 eV den drei vergleichsweise elektronenreichen iminischen Stickstoffatomen, welche eine ähnliche Bindungsenergie wie in der freien Base aufweisen. Das Signal bei 400.0 eV ist auf die koordinierende Aminfunktion von CaH(HEDMC) zurückzuführen, welche das letzte verbleibende NH-Proton trägt.

In der C 1s-Region (Abb. 12.02, b) ist nach der Reaktion von H₃(HEDMC) mit Calcium keine Veränderung zu beobachten. Es kommt zu keiner wesentlichen Verschiebung der Bindungsenergie des Signals. Das Produkt der Reaktion weist demnach eine ähnlich schwache Wechselwirkungen mit der Au(111)-Oberfläche auf wie die freie Corrolbase (vgl. Kapitel 2, S. 51) und liegt physisorbiert vor.

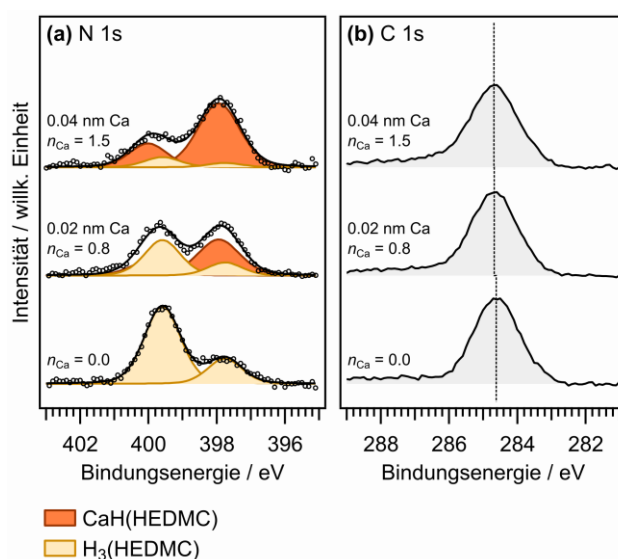


Abb. 12.02: N 1s- (a) und C 1s-Spektrum (b) einer H₃(HEDMC)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche nach Deposition der angegebenen Mengen Calcium in nm. Der jeweils angegebene Wert n_{Ca} bezieht sich auf die berechnete Calcium-Stoffmenge relativ zur Stoffmenge der H₃(HEDMC)-Monolage. Die vertikale Linie in (b) markiert die Position des C 1s-Signals.

Die experimentellen Spektren zeigen die Bildung von CaH(HEDMC) als Produkt der Reaktion von H₃(HEDMC) mit Calcium unter Abspaltung von H₂ (Abb. 12.03, a). CaH(HEDMC) setzt sich aus dem aromatischen H(HEDMC)²⁻-Dianion (vgl. Kapitel 1.3, S. 40) und einem zentralen Ca²⁺-Ion zusammen. Anhand der Betrachtung des entsprechenden unsubstituierten CaH(C)-Modellsystems im Rahmen der DFT erfolgt eine Abschätzung der molekularen Eigenschaften. Die berechnete Molekülstruktur von

CaH(C) weist einen nicht planaren Corrolring auf (Abb. 12.03, *b*). Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Struktur R beträgt 0.348 \AA und ist deutlich größer als der entsprechende Wert von $\text{H}_3(\text{C})$ ($R = 0.277 \text{ \AA}$, Kapitel 1.3, S. 40) oder von $\text{MgH}(\text{C})$ ($R = 0.278 \text{ \AA}$, Kapitel 10.2, S. 180). Letzteres ist die analoge Struktur eines Magnesium(II)-Corrols. Die Abweichung zwischen $\text{MgH}(\text{C})$ und $\text{CaH}(\text{C})$ kann dabei auf den größeren Ionenradius des Zentralatoms im Vergleich zu Mg^{2+} zurückgeführt werden. Dies hat zur Folge, dass sich das Ca^{2+} -Ion deutlich außerhalb der N_4 -Ebene des Rings befindet, wobei der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der N_4 -Kavität und dem Ca^{2+} -Ion 1.25 \AA beträgt.

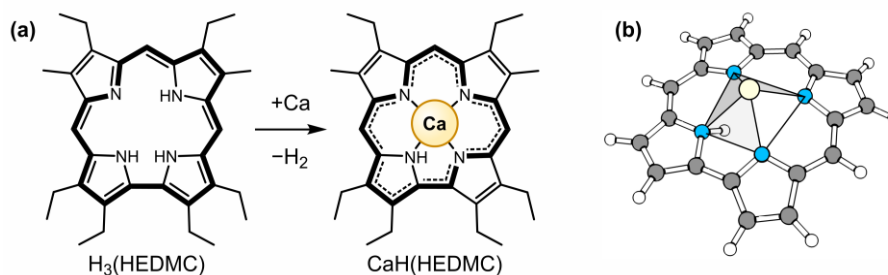


Abb. 12.03: Metallierung der $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Calcium auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche unter Bildung von $\text{CaH}(\text{HEDMC})$ (*a*). Das heteroaromatische 18π -Elektronensystem ist jeweils hervorgehoben. Zudem ist die berechnete Molekülstruktur von $\text{CaH}(\text{C})$ gezeigt (*b*), welches als Modellsystem verwendet wird. Theoretisches-Niveau: PBE/def2-TZVPP.

$\text{CaH}(\text{C})$ weist einen vergleichsweise großen HOMO–LUMO-Abstand von $\Delta E = 1.76 \text{ eV}$ auf, was auf den aromatischen Charakter der Verbindung deutet. Die Aromatizität der Verbindung wird anhand berechneter NICS(0)-Werte weitergehend bewertet (Abb. 12.04). Eine detaillierte Beschreibung der Methode befindet sich im Anhang (A-1.02, S. 283). Das heteroaromatische Ringsystem trägt insgesamt 18π -Elektronen und umschließt das sogenannte innere Kreuz des Corrolrings sowie die Pyrroleinheit, die das aminische Stickstoffatom trägt. Daraus resultiert ein zur zweifach deprotonierten Corrolbase $\text{H}(\text{C})^{2-}$ analoger Delokalisationspfad (vgl. Kapitel 1.3, S. 40).

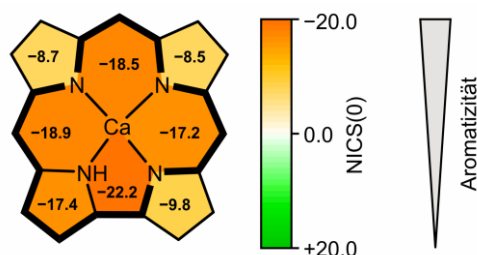


Abb. 12.04: Beschreibung des heteroaromatischen Ringsystems im $\text{CaH}(\text{C})$ -Modellsystem mithilfe von NICS(0)-Werten. Diese wurden jeweils für den geometrischen Mittelpunkt der Pyrrolringe sowie zwischen zwei Pyrrolringen berechnet. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Weitere Details zur NICS(0)-Methode befinden sich im Anhang (A-1.02, S. 283). Theoretisches-Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Insgesamt führt die Reaktion von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Calcium auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche zur Bildung von $\text{CaH}(\text{HEDMC})$, welches ein verbleibendes NH -Proton enthält. Dabei wurde nach der Deposition von $n_{\text{Ca}} = 1.5$ Calcium ein fast vollständiger Umsatz erreicht. Durch die Abspaltung von H_2 ist die

Reaktion entropisch begünstigt. Das Produkt liegt, vergleichbar mit $\text{H}_3(\text{HEDMC})$, auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche physisorbiert vor. Es besitzt ein heteroaromatisches Ringsystem und eine weitere NH-Dehydrierung und die Bildung von $\text{Ca}(\text{HEDMC})$, wie nachfolgend auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche beschrieben wird, würde zum Verlust des aromatischen Charakters führen.

12.4 Reaktion einer $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Calcium auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche

$\text{H}_3(\text{HEDMC})$ unterliegt in der Monolage auf $\text{Ag}(111)$ einer oberflächeninduzierten NH-Dehydrierung unter Abspaltung eines der inneren NH-Protonen und Bildung von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$. Diese Oberflächenreaktion tritt bei Temperaturen oberhalb von 180 K auf und ist in Kapitel 2 (S. 51) ausführlich beschrieben. $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ bildet den Ausgangspunkt der untersuchten Reaktion mit Calcium auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche.

Auf eine $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche wurde bei Raumtemperatur Calcium sukzessive bis zu $n_{\text{Ca}} = 1.5$ aufgedampft und die Probe nach jedem Schritt mittels XPS charakterisiert. In Abb. 12.05 sind die N 1s-, Ca 2p- und C 1s-Spektren der $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage sowie die jeweiligen Spektren von zwei ausgewählten Metallierungsschritten gezeigt. Die vollständige Messreihe wird im Anhang gezeigt (A-12.02, S. 372). In der Ca 2p-Region wurde eine Untergrundkorrektur durchgeführt. Eine Beschreibung des Vorgangs befindet sich im Anhang (A-12.03, S. 373).

Die N 1s-Region der $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage weist zwei Signale bei 397.8 eV und 399.4 eV mit einem Flächenverhältnis von 1:1 auf, welche den iminischen bzw. der pyrrolischen Stickstofffunktionen zugeordnet werden können (Abb. 12.05, *a*, unten). Im Vergleich zur $\text{Au}(111)$ -Oberfläche sind die Signale von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ auf $\text{Ag}(111)$ schmaler. Ein Grund hierfür ist die höhere Homogenität der Probe aufgrund der starken Wechselwirkungen von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ mit dem darunterliegenden Metallsubstrat. Eine detaillierte Beschreibung der Adsorbatwechselwirkungen von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ auf $\text{Ag}(111)$ erfolgte in Kapitel 2 (S. 51). Nach der Deposition von Calcium ($n_{\text{Ca}} = 1.0$) wird eine deutliche Veränderung des Spektrums in Form eines einzelnen schmalen Signals bei 398.0 eV beobachtet (Abb. 12.05, *a*, mittig). Demnach sind die Stickstoffatome des Produkts anhand der N 1s-Bindungsenergie nicht unterscheidbar, was auf eine vollständige Abspaltung der inneren NH-Protonen unter Bildung von $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ hindeutet (Abb. 12.06, *b*). Damit einher geht die vergleichsweise niedrige Bindungsenergie des Signals aufgrund der elektronenreichen koordinierenden Iminfunktion im $\text{Ca}(\text{HEDMC})$. Eine weitere Deposition von Calcium ($n_{\text{Ca}} = 1.5$) führt zu einem vollständigen Umsatz von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ (Abb. 12.05, *a*, oben). Zudem ist eine Veränderung des Produktsignals zu beobachten, welche mit einem weiteren Signal bei 398.8 eV beschrieben wird. Diese Schulter hin zu höheren Bindungsenergien ist nur bei einer Calcium-Deposition von $n_{\text{Ca}} = 1.5$ sichtbar. Das Signal eines potentiellen aminischen Stickstoffatoms wäre, analog zum $\text{CaH}(\text{HEDMC})$, bei höheren Bindungsenergien zu erwarten. Es wird angenommen, dass es sich dabei um von der Oberfläche entkoppeltes $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ handelt, welches durch die Modifikation der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche durch überschüssiges Calcium entsteht. Insgesamt liegt vermutlich ein ähnlicher Mechanismus wie für die Reaktion von $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ und Magnesium auf $\text{Ag}(111)$ zugrunde (Kapitel 10, S. 177).

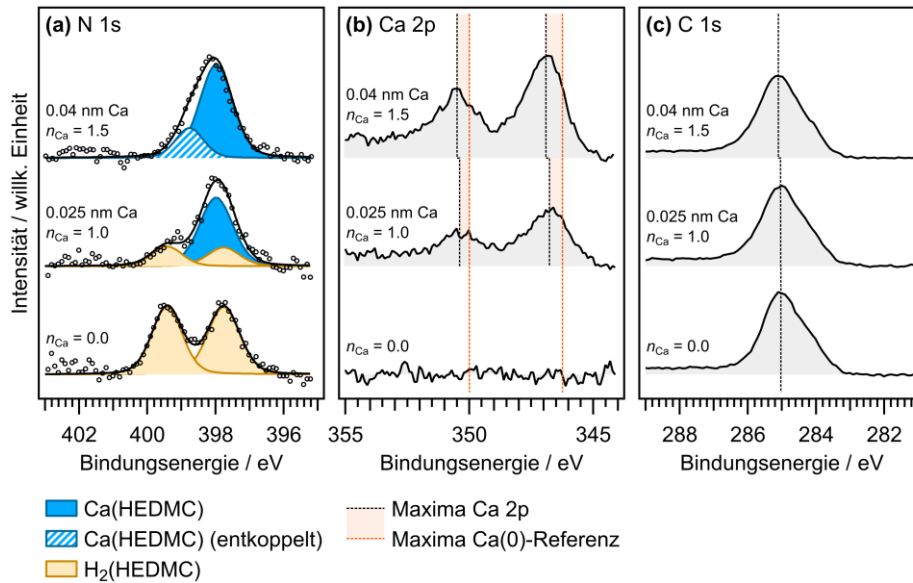


Abb. 12.05: N 1s- (a), Ca 2p- (b) und C 1s-Spektrum (c) einer H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche nach Deposition der angegebenen Mengen Calcium in nm. Der Wert n_{Ca} bezieht sich auf die berechnete Calcium-Stoffmenge relativ zur Stoffmenge der H₂(HEDMC)-Monolage. Die vertikalen Linien in (b) markieren die Position des Ca 2p_{3/2}- und Ca 2p_{1/2}-Signals (schwarz) sowie des entsprechenden Signals einer Calcium(0)-Referenz (orange, Referenzspektrum siehe Anhang A-12.04, S. 373). Die vertikale Linie in (c) markiert jeweils die Position des C 1s-Signals. Spektren weiterer Metallierungsschritte sind im Anhang gezeigt (A-12.02, S. 372).

Die Ca 2p-Region weist nach der Deposition von Calcium jeweils ein breites Ca 2p_{3/2}- und Ca 2p_{1/2}-Signal auf (Abb. 12.05, b). Diese sind relativ zu dem Signal einer Calcium(0)-Referenz (Anhang A-12.04, S. 373) zu höheren Bindungsenergien verschoben. Nach weiterer Deposition von Calcium verschieben sich die Signale leicht zu höheren Bindungsenergien, wobei bei $n_{Ca} = 1.5$ das Ca 2p_{3/2}-Signal bei 346.9 eV und das Ca 2p_{1/2}-Signal bei 350.5 eV liegt. Im Falle der C 1s-Region ist keine wesentliche Veränderung des Signals nach der Deposition von Calcium zu erkennen (Abb. 12.05, c). Das deutet darauf hin, dass die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen im Zuge der Metallierung nicht beeinflusst werden.

Damit bestätigen die XP-Spektren, dass Ca(HEDMC) als Produkt der Reaktion von H₂(HEDMC) mit Calcium auf Ag(111) gebildet wird. Dem voran geht die bekannte oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung von H₃(HEDMC). Das resultierende H₂(HEDMC) ist formal ein π -Radikal und wird durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche auf das Molekül stabilisiert. Im Zuge dessen wird bei H₂(HEDMC) ein heteroaromatisches Ringsystem gebildet (Abb. 12.06, a). Für Ca(HEDMC) kann ein ähnlicher Mechanismus formuliert werden (Abb. 12.06, b). Durch einen Elektronentransfer würde sich der einfach negativ geladene adsorbierte Komplex aus dem Ca²⁺-Zentralatom und einem dreifach negativ geladenem (HEDMC)³⁻-Liganden zusammensetzen.

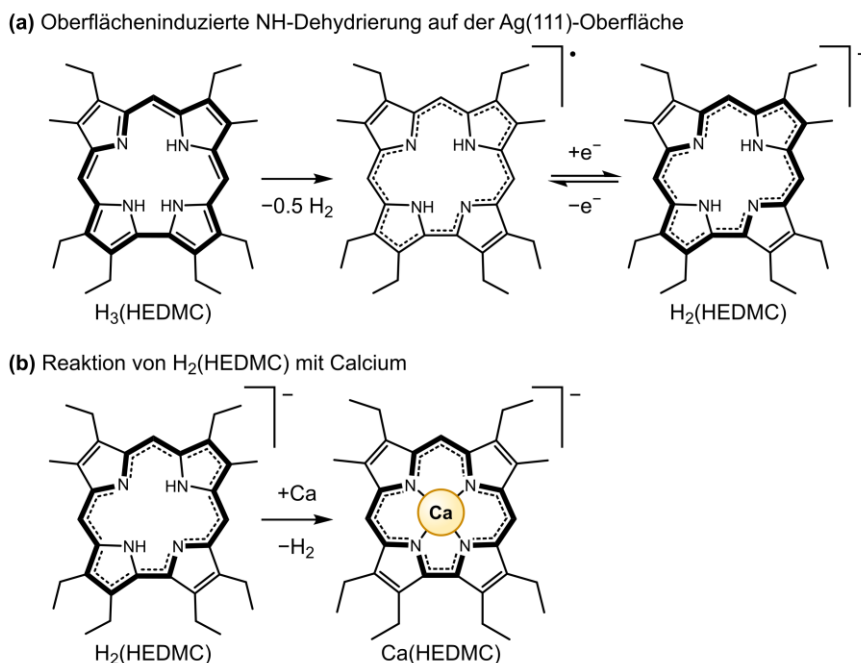


Abb. 12.06: Die oberflächeninduzierte NH-Dehydrierung einer H₃(HEDMC)-Monolage führt auf der Ag(111)-Oberfläche zur Bildung von H₂(HEDMC), welches einem Elektronentransfer von der Metalloberfläche unterliegt (a). Nach der Deposition von Calcium unter Abspaltung von H₂ wird Ca(HEDMC) gebildet, welches ebenfalls durch einen Elektronentransfer von der Oberfläche stabilisiert wird. Das heteroaromatische 18 π -Elektronensystem ist jeweils hervorgehoben.

Nachfolgend werden die Moleküleigenschaften des Ca(C)-Modellsystems in der Gasphase mithilfe quantenchemischer Rechnungen untersucht, um die genauen Auswirkungen des Elektronentransfers von der Ag(111)-Oberfläche auf das Molekül abzuschätzen. Der neutral geladene Komplex Ca(C) weist eine analoge elektronische Struktur zum einfach NH-dehydrierten H₂(C) auf. In beiden Verbindungen liegt der Corrolring einfach oxidiert vor. Infolgedessen weist sowohl Ca(C) (Abb. 12.07, a) als auch H₂(C) (b) eine Spindichte in Form des einfach besetzten π -Orbitals (SOMO) auf.

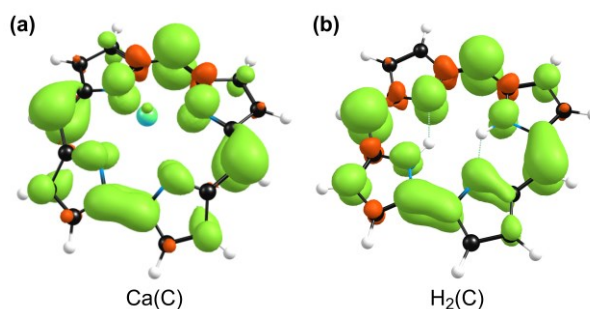


Abb. 12.07: Vergleich der berechnete Spindichte von Ca(C) und H₂(C) (Isowert = 0.0015). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Um die Auswirkungen des Elektronentransfers von der Oberfläche auf Ca(HEDMC) zu untersuchen, wird neben Ca(C) das einfach negativ geladene Ca(C)⁻-Anion hinzugezogen. Anhand berechneter NICS(0)-Werte zeigt sich, dass das neutral geladene Ca(C) keine nennenswerte Aromatizität aufweist

(Abb. 12.08). Nach der Aufnahme eines Elektrons bildet der Corrolring ein heteroaromatisches System aus. Der Delokalisationspfad entlang des sogenannten inneren Kreuzes des Corrolrings entspricht dabei in etwa jenem Pfad des dreifach deprotonierten Corrols (C^{3-}) (vgl. Kapitel 1.3, S. 40). Damit geht einher, dass sich der HOMO–LUMO-Abstand (bzw. der SOMO–SUMO-Abstand) des $Ca(C)$ von $\Delta E = 0.34$ eV nach Aufnahme eines Elektrons auf $\Delta E = 1.68$ eV erhöht.

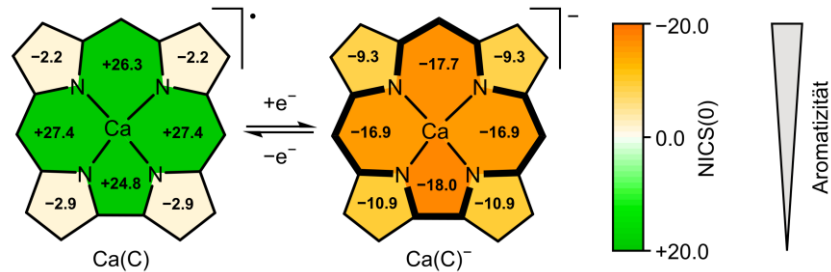


Abb. 12.08: Vergleich der Aromatizität des neutral geladenen $Ca(C)$ und des einfach negativ geladenen $Ca(C)^-$ anhand berechneter NICS(0)-Werte. Diese wurden jeweils für den geometrischen Mittelpunkt der Pyrrolringe sowie zwischen zwei Pyrrolringen berechnet. Der Delokalisationspfad im $Ca(C)^-$ -Anion ist hervorgehoben. Theoretisches-Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Die Reduktion von $Ca(C)$ zu $Ca(C)^-$ hat nur einen geringen Einfluss auf die Molekülstruktur (Abb. 12.09). $Ca(C)$ weist mit $R = 0.610$ Å eine sehr hohe Abweichung von einem planaren Molekülgerüst auf. Nach Aufnahme eines Elektrons bleibt diese Abweichung im $Ca(C)^-$ -Anion mit $R = 0.597$ Å bestehen. Diese verzerrte Struktur des Corrolrings zeigt sich auch in der des dreifach deprotonierten Corrols (C^{3-}) mit $R = 0.538$ Å und ist daher nicht nur auf den großen Ionenradius des zentralen Ca^{2+} -Ions zurückzuführen (vgl. Kapitel 1.3, S. 40). Der Abstand zwischen dem Mittelpunkt der N_4 -Kavität und dem Zentralatom bleibt für $Ca(C)$ (1.10 Å) und $Ca(C)^-$ (1.05 Å) fast unverändert und ist geringer als in der Molekülstruktur von $CaH(C)$ (1.25 Å). Der Einfluss unterschiedlicher Metalloberflächen auf die Struktur des adsorbierten Moleküls ist eine interessante Fragestellung für zukünftige Forschungsprojekte.

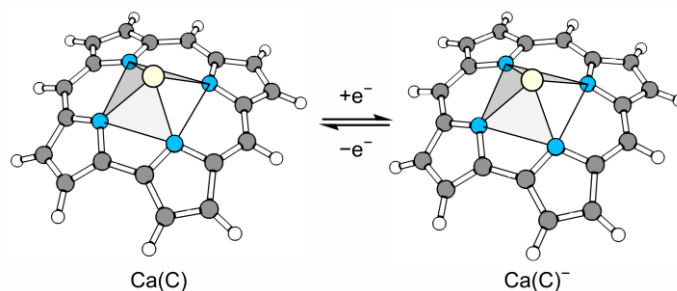


Abb. 12.09: Berechnete Molekülstruktur des ungeladenen $Ca(C)$ und des einfach negativ geladenen $Ca(C)^-$. Die Aufnahme eines Elektrons von $Ca(C)$ führt demnach nur zu einer geringen Änderung der Struktur. Theoretisches-Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Insgesamt führt die Reaktion einer $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ -Monolage mit Calcium auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche zur Bildung von $\text{Ca}(\text{HEDMC})$. Nach der Calcium-Deposition von $n_{\text{Ca}} = 1.5$ wird dabei ein vollständiger Umsatz beobachtet. Bei der Reaktion wird H_2 freigesetzt, das von der Oberfläche desorbieren kann und die Reaktion entropisch begünstigt. Das Produkt liegt ähnlich wie $\text{H}_2(\text{HEDMC})$ chemisorbiert auf der Oberfläche vor. Infolge der starken Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen ist davon auszugehen, dass ein Elektronentransfer von der Oberfläche auf das π -Elektronensystem des Liganden erfolgt. Dabei würde es zu einer Stabilisierung von $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ durch die Ausbildung eines heteroaromatischen Ringsystems kommen.

Auf den beiden untersuchten Metalloberflächen wurde jeweils ein vollständiger Umsatz der freien Base mit Calcium beobachtet (Abb. 12.10). In Abhängigkeit der verwendeten Oberfläche kommt es dabei zur Bildung ungewöhnlicher Calcium(II)-Corrolkomplexe – $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ und $\text{CaH}(\text{HEDMC})$.

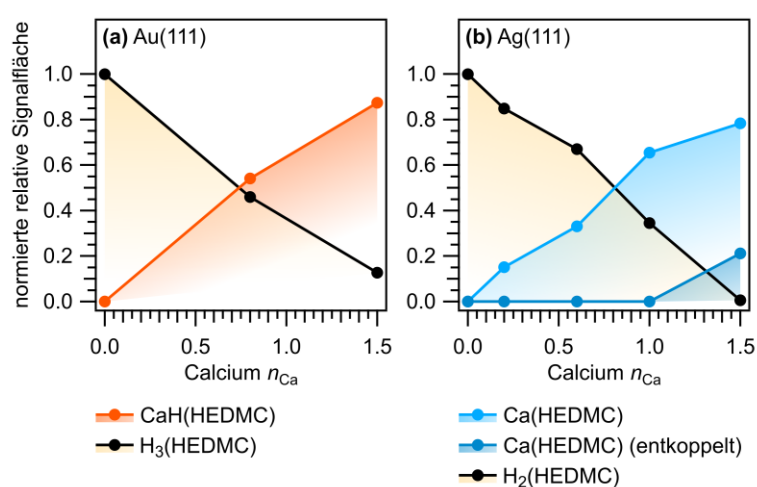


Abb. 12.10: Vergleich der untersuchten Reaktion von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Calcium auf der $\text{Au}(111)$ - (a) und der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche (b) anhand der normierten relativen Signalflächen der N 1s-Signale in Abhängigkeit der aufgedampften Menge Calcium. Der Wert n_{Ca} bezieht sich auf die berechnete Stoffmenge von Calcium relativ zur der einer $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Monolage.

12.5 Perspektiven

Zukünftige Forschungsprojekte sollten die Aufklärung der Adsorbatstruktur der Monolagen von $\text{CaH}(\text{HEDMC})$ auf $\text{Au}(111)$ und $\text{Ca}(\text{HEDMC})$ auf $\text{Ag}(111)$ forcieren. Insbesondere die Position des Ca^{2+} -Ions ist von Interesse. Daraus könnten sich Hinweise auf den Mechanismus der beobachteten Reaktion ergeben. Calcium kann einerseits oberhalb der Monolagen diffundieren, wobei als Produkt die sogenannte *metal-up*-Struktur gebildet werden würde (Abb. 12.11, a). Ein solcher Verlauf könnte durch den großen Ionenradius des Calciums bedingt werden. Andererseits kann eine Diffusion des Calciums zwischen Monolage und Metallsubstrat erfolgen, was zur Bildung der *metal-down*-Struktur führen würde. Unter der Voraussetzung, dass eine Umwandlung der beiden Strukturen durch Migration des Ca^{2+} -Ions durch die N_4 -Kavität des Corrolrings nicht möglich ist, könnten diese Mechanismen durch Aufklärung der Adsorbatstruktur bewertet werden. Darüber hinaus kann die Adsorbatstruktur weitere

Informationen über die Wechselwirkung des Metallsubstrats mit den entsprechenden Corrolringen im CaH(HEDMC) und Ca(HEDMC) liefern. Die berechneten Molekülstrukturen von CaH(C) und Ca(C) in der Gasphase zeigten hier eine nicht planare und stark verzerrte Struktur.

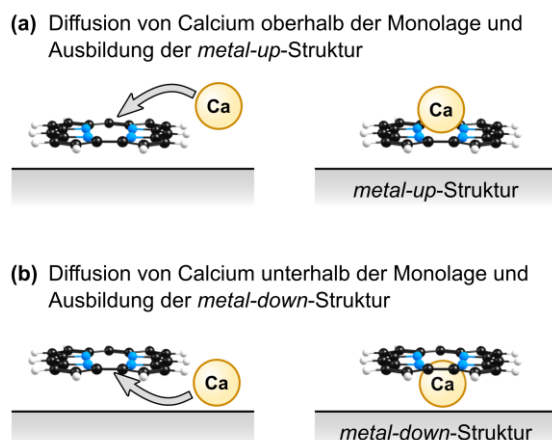


Abb. 12.11: Mögliche Mechanismen der Reaktion einer Corrolbase mit Calcium als Adsorbat auf einer Oberfläche. Die Diffusion des Calciumatoms oberhalb der Moleküllage würde zur Bildung der *metal-up*-Struktur führen (a). Alternativ ist auch eine Diffusion unterhalb der Moleküllage denkbar, wobei die *metal-down*-Struktur als Reaktionsprodukt entstehen würde (b).

Die Aufklärung der Adsorbatstruktur kann mit Rastersondenmikroskopie, z.B. STM oder LT-STM, erfolgen. Auf Basis der experimentellen Ergebnisse könnten periodische DFT-Rechnungen unter Einbeziehen der Metalloberfläche erfolgen. Diese Rechnungen würden weitere Einblicke in die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen ermöglichen. Interessant wären weiterhin Untersuchungen der Folgechemie der Calcium-Corrolkomplexe. Insbesondere die *metal-up*-Struktur von CaH(HEDMC) und Ca(HEDMC) enthalten ein unterkoordiniertes Ca^{2+} -Ion, an dem weitere Reaktionen realisiert werden können.

Kapitel 13

Blei(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin auf der Au(111)-Oberfläche: Adsorbatstruktur und Demetallierung bei hohen Temperaturen

Pb(II)-Porphyrine weisen aufgrund des großen Ionenradius des Zentralatoms eine Molekülstruktur auf, in der das Zentralatom außerhalb der N₄-Ebene liegt. Durch die geringere Symmetrie im Vergleich zu planaren Porphyrinkomplexen ergeben sich nach der Adsorption des Moleküls auf einer Oberfläche zwei unterschiedliche isomere Strukturen (*metal-up* und *metal-down*). Am Beispiel von Blei(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (Pb(TPP)) wird gezeigt, wie sich das Verhältnis der beiden Strukturen auf der Au(111)-Oberfläche über die Präparationsbedingungen gezielt steuern lässt. Die Strukturen unterscheiden sich in der elektronischen Struktur des Zentralatoms, wie anhand von XP-Spektren und STM-Aufnahmen gezeigt wird. Nach Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage tritt eine Reaktion ein, bei der es zur Reduktion des zentralen Pb²⁺-Ions kommt. Hierbei handelt es sich um eine Demetallierungsreaktion unter Bildung der freien Base H₂(TPP), wie anhand eines TPD-Experiments gezeigt wird. XP-Spektren und STM-Aufnahmen deuten darauf hin, dass die dabei involvierten Wasserstoffatome zuvor durch eine Cyclodehydrierung am TPP-Liganden freigesetzt werden.

13.1 Einführung

Im Allgemeinen bildet Blei mit Porphyrinen Komplexe, in denen sich das zweiwertige Zentralatom außerhalb der N₄-Ebene befindet.^[506] Diese Struktur ist auf den großen Ionenradius des Pb²⁺-Ions zurückzuführen, wobei aus Kristallstrukturanalysen hervorgeht, dass der Abstand zwischen der N₄-Ebene und dem Zentralatom üblicherweise bei etwa 1.2 Å liegt.^[507,508] Das zentrale Pb²⁺ befindet sich in einer quadratisch-pyramidalen Koordinationsumgebung.^[509,510] Eine Folge der nicht-planaren Molekülstruktur ist neben der geringeren Symmetrie ein sehr exponiert freiliegendes Zentralatom. Daraus resultiert eine vielfältige Koordinationschemie dieser Verbindungen.^[511–513] Eine Bindungsanalyse anhand quantenchemischer Rechnungen konnte zeigen, dass sich die Bindung zwischen Ligand und Pb²⁺ im Wesentlichen aus der Kombination der 2p_x und 2p_y Orbitale der Stickstoffatome des Liganden mit den 6p_z und 7s Atomorbital des Bleiatoms zusammensetzt.^[510] Das unbesetzte Molekülorbital aus der entsprechenden antibindenden Kombination kann leicht mit einer Lewis-Base reagieren, wodurch im Allgemeinen die Reaktivität bestimmt wird.^[510] Pb(II)-Porphyrine weisen insgesamt ein Redox-Verhalten auf, bei dem auch der Porphyrinring selbst beteiligt ist.^[296,506,507] Durch ihre strukturellen Eigenschaften gelten Pb(II)-Porphyrine als attraktiv in Bezug auf die Konstruktion von komplexen Nanostrukturen mit gezielt angepasster Reaktivität oder optoelektronischen Eigenschaften. Als Baustein in metallorganischen Gerüstverbindungen können aus Pb(II)-Porphyrinen ungewöhnliche Strukturen realisiert werden.^[513,514] Solche Gerüstverbindung finden potentiell beispielsweise in der Katalyse^[513], in Solarzellen^[515] oder in der Molekülelektronik^[511,516] Anwendung.

In Vorarbeiten von M. Zugermeier wurde gezeigt, dass sich der Pb(II)-Porphyrinkomplex Pb(TPP) (Abb. 13.01, a) durch Aufdampfen von Blei auf eine H₂(TPP)-Monolage unter UHV-Bedingungen auf der Au(111)-Oberfläche erhalten lässt.^[222] Dabei wurde anhand einer XPS-Studie beobachtet, dass es trotz des eingesetzten Überschusses an Blei zu keiner vollständigen Reaktion kommt. Es konnte bestätigt werden, dass sowohl unreaktiertes H₂(TPP) als auch Pb(0) nebeneinander vorlagen. Ein Erhitzen der

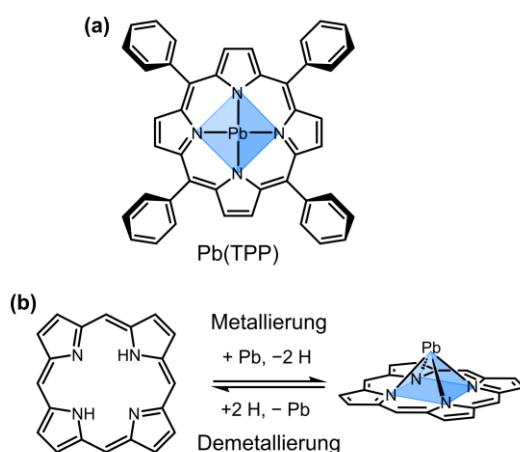


Abb. 13.01: Molekülstruktur von Pb(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin Pb(TPP) (a). Metallierung einer freien Porphyrinbase mit Blei und entsprechende Rückreaktion bzw. Demetallierung des Pb(II)-Porphyrinkomplexes (b).

Probe führte zu keinem weiteren Umsatz, sondern zeigte ab einer Temperatur über 470 K eine nicht näher charakterisierte Nebenreaktion.^[222]

Nachfolgend wird die Adsorbatstruktur von Pb(TPP) auf der Au(111)-Oberfläche mittels XPS und STM näher charakterisiert. Dazu werden die bisherigen Ergebnisse mit denen einer Pb(TPP)-Monolage verglichen, welche direkt auf das Substrat aufgedampft wurde. Auf diese Weise wird gezeigt, dass die erhaltene Adsorbatstruktur von der jeweiligen Präparationsmethode abhängt. Insbesondere kann die Position der Bleiatome (*metal-up-* oder *metal-down-*Isomer) in der Monolage beeinflusst werden.

Des Weiteren wird die Oberflächenreaktion der Pb(TPP)-Monolage bei hohen Temperaturen mittels XPS und STM untersucht sowie mit einem TPD-Experiment von M. Hutter und S. R. Kachel verglichen.^[517] Die experimentellen Ergebnisse deuten darauf hin, dass es zu einer Demetallierungsreaktion kommt, bei der die freie Base $H_2(TPP)$ erhalten wird (Abb. 13.01, *b*). Eine solche Reaktion ist für Porphyrinkomplexe in saurer Lösung bekannt.^[518–520] Die im Experiment beobachtete Reaktion auf dem Au(111)-Substrat findet unter UHV-Bedingungen unter Beteiligung von adsorbierten Wasserstoffatomen statt, welche in einer Cyclodehydrierung des eingesetzten TPP-Liganden freigesetzt werden.

13.2 Adsorbatstruktur auf der Au(111)-Oberfläche

In Abb. 13.02 ist das Pb 4f-Signal einer aufgedampften Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche gezeigt (*a*). Dieses Spektrum wird einer $H_2(TPP)$ -Monolage nach anschließender Metallierung durch Aufdampfen von Blei (*b*) und dem Spektrum einer Multilage (*c*) gegenübergestellt. Zudem ist eine STM-Aufnahme der Pb(TPP)-Monolage gezeigt (*d*). Im Falle der Monolagenspektren wurde eine Untergrundkorrektur der Pb 4f-Region durchgeführt (siehe Anhang A-13.01, S. 374). Ein Vergleich der Spektren mit dem einer Pb(0)-Referenz befindet sich im Anhang (A-13.02, S. 375).

Das Spektrum der Pb(TPP)-Monolage weist jeweils ein breites und asymmetrisches Signal in der Pb 4f_{7/2}-Region bei 137.5 eV und in der Pb 4f_{5/2}-Region bei 142.4 eV auf (Abb. 13.02, *a*). Die Asymmetrie des Pb 4f_{7/2}-Signals (*grün*) kann durch eine zweite Komponente bei 138.3 eV beschrieben werden (*beige*). Diese Aufspaltung wird im Spektrum der Multilage, welches lediglich ein Signal in der Pb 4f_{7/2}-Region bei 137.9 eV und der Pb 4f_{5/2}-Region bei 142.8 eV aufweist, nicht beobachtet. Im Spektrum der Pb(TPP)-Monolage ist eine Komponente zu niedrigeren (*grün*) und eine zu höheren Bindungsenergien (*beige*) relativ zum Signal der Multilage verschoben, was auf die unterschiedliche Wechselwirkung verschiedener Pb(TPP)-Moleküle mit der Au(111)-Oberfläche zurückzuführen ist. Die STM-Aufnahme der Pb(TPP)-Monolage zeigt eine geschlossene Lage, in der die Moleküle regelmäßig angeordnet vorliegen (Abb. 13.02, *d*). Zudem ist die *herringbone*-Rekonstruktion^[504,505] der darunterliegenden Au(111)-Oberfläche erkennbar. Während ein Teil der Moleküle mit einem sehr hellen Zentrum erscheint, lässt sich bei den restlichen Molekülen kein hervortretendes Zentrum beobachten. Es handelt sich um zwei unterschiedliche Isomere – das *metal-up-* und das *metal-down-*Isomer. Die Ausbildung der beiden unterschiedlichen Strukturen ist typisch für Tetrapyrrolkomplexe mit einem Zentralatom, welches außerhalb der N₄-Ebene liegt und wurde beispielsweise für Blei(II)-Phthalocyanin (Pb(Pc)) in der Literatur beschrieben.^[521] Im *metal-up-*Isomer befindet sich das Zentralatom oberhalb des Porphyrinrings und im

metal-down-Isomer liegt das Zentralatom zwischen Porphyrinring und Oberfläche. Die beiden Strukturen treten unabhängig von der *herringbone*-Rekonstruktion auf. Es lässt sich jedoch insgesamt eine bevorzugte Anordnung gleicher Isomere nebeneinander beobachten. Aus den STM-Aufnahmen geht hervor, dass 29% der Moleküle als *metal-up*- und 71% als *metal-down*-Isomer vorliegen (siehe Anhang A-13.03, S. 376). Aufgrund dessen kann eine Zuordnung des Pb 4f-Signals bei höheren Bindungsenergien mit 32% zum *metal-up*-Isomer und des Signals bei niedrigeren Bindungsenergien mit 68% zum *metal-down*-Isomer erfolgen. Das Zentralatom der *metal-down*-Struktur zeigt direkt in Richtung Oberfläche und besitzt somit eine sehr niedrige Adsorptionshöhe. Infolgedessen kommt es zu einer effektiveren Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs, welches im Zuge der Photoionisation entsteht. Das entsprechende Pb 4f-Signal ist daher relativ zum Signal der Multilage zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Das Bleiatom des *metal-up*-Isomers weist eine große Adsorptionshöhe auf und liegt vermutlich von der Au(111)-Oberfläche weitestgehend entkoppelt vor. Das entsprechende Pb 4f-Signal ist relativ zum Signal der Multilage zu höheren Bindungsenergien verschoben.

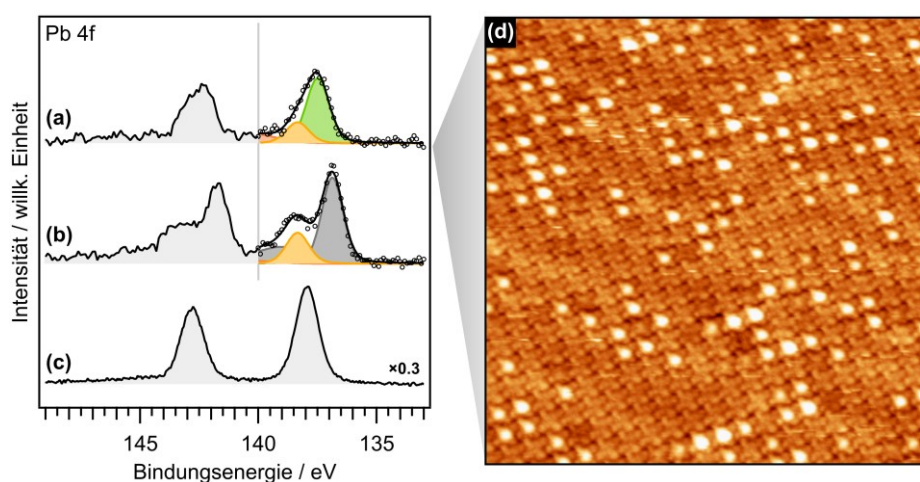


Abb. 13.02: Pb 4f-Spektren einer Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche (a) verglichen mit einer H₂(TPP)-Monolage nach der Metallierung mit Blei (b) sowie einer 4.0 nm dicken Pb(TPP)-Multilage (c). Die Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb 140.5 eV) der Monolagen wird durch eine Funktion des *metal-up*-Isomers (*beige*), des *metal-down*-Isomers (*grün*) und des Pb(0)-Signals (*grau*) beschrieben. Beide Isomere lassen sich auf der STM-Aufnahme der Pb(TPP)-Monolage deutlich unterscheiden (d). Das Spektrum der metallierten Monolage (b) stammt aus einer vorangegangenen Studie.^[222] Tunnelparameter und Bildausschnitt: $U = -1.20$ V, $I = -0.16$ nA, 30×30 nm².

Das Pb 4f-Spektrum der H₂(TPP)-Monolage nach Deposition von Blei (Abb. 13.02, b) stammt aus einer vorangegangenen Studie von M. Zugermeier, wobei ein Stoffmengenverhältnis H₂(TPP) : Pb von 1 : 1.65 eingesetzt wurde.^[222] Trotz dieses Überschusses an Blei wurde anhand des N 1s-Signals lediglich ein Umsatz der freien Base (H₂(TPP) + Pb → Pb(TPP) + 2 H) von 48% beobachtet.^[222] Das Signal dieser partiell mit Blei metallierten H₂(TPP)-Monolage unterscheidet sich deutlich vom Signal der Pb(TPP)-Monolage. Die Pb 4f-Region setzt sich aus dem Pb(0)-Signal (*grau*) und dem Signal des *metal-up*-Isomers von Pb(TPP) bei 142.4 eV (*beige*) zusammen. Demnach liegt in der partiell metallierten Monolage ausschließlich das *metal-up*-Isomer vor. Unter der Annahme, dass keine Umwandlung zwischen dem *metal-up*- und *metal-down*-Isomer möglich ist, entsteht letzteres durch die Diffusion eines

Bleiatoms zwischen Porphyrinlage und Metalloberfläche und die Reaktion „von unten“ mit $H_2(TPP)$. Aufgrund des Atomradius von Blei erscheint es plausibel, dass ein solcher Vorgang gehemmt ist, da eine Diffusion von Blei zwischen Porphyrin und Substrat ein Anheben des kompletten Porphyrinrings von der Oberfläche voraussetzen würde. Daher ist die beobachtete Bildung des *metal-up*-Isomers vereinbar mit dieser Annahme. Zudem lässt sich mit diesem Mechanismus der geringe Umsatz der Metallierung begründen, da eine Diffusion der Bleiatome oberhalb der Porphyrin-Monolage nicht ungehindert erfolgt. Die STM-Aufnahmen dieser Probe zeigen ein starkes Rauschen im z -Signal, was auf die Anwesenheit von mobilen Bleiatomen oberhalb der Moleküllage deutet (siehe Anhang A-13.04, S. 377).

In Abb. 13.03 wird ein Vergleich der STM-Aufnahmen des gleichen Bildausschnitts der Pb(TPP)-Monolage unter Verwendung von negativer (*a*) und positiver Tunnelspannung (*b*) vorgenommen. Zudem ist ein vergrößerter Ausschnitt einzelner Moleküle beider Isomere gezeigt (*c*). Während unter Verwendung negativer Tunnelspannungen Elektronen von der Probe in die STM-Spitze tunneln und folglich die lokale Zustandsdichte besetzter Zustände der Probe abgebildet wird, fließt der Tunnelstrom unter Verwendung von positiven Tunnelspannungen in die entgegengesetzte Richtung. Auf diese Weise ist es möglich, die lokale Zustandsdichte der unbesetzten Zustände der Probe abzubilden. Anhand der besetzten Zustände lassen sich beide Isomere identifizieren (*a*). Der Unterschied beider Strukturen in der lokalen Zustandsdichte der unbesetzten Zustände ist hingegen schwächer ausgeprägt (*b*). Hier erscheint das *metal-up*-Isomer mit einem flachen Zentrum. Das *metal-down*-Isomer weist hingegen ein dunkles Zentrum im Inneren des Porphyrinrings auf.

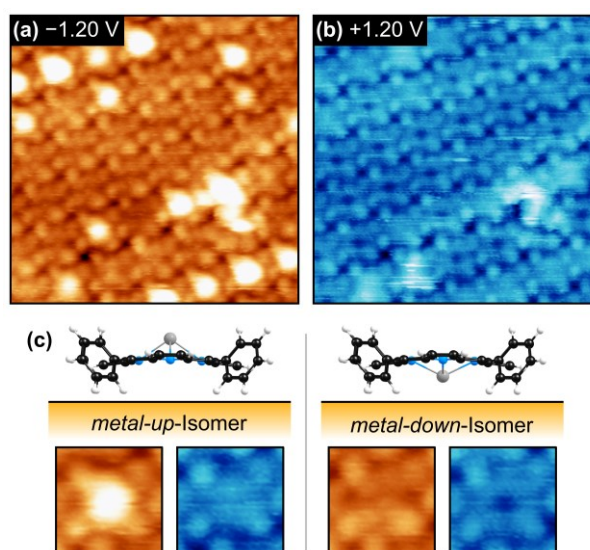


Abb. 13.03: Vergleich der STM-Aufnahmen einer Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche unter Verwendung einer negativen (*a*) und einer positiven Tunnelspannung (*b*). Beide Aufnahmen zeigen jeweils denselben Bildausschnitt. Die beiden Isomere des Pb(TPP) (*c*) lassen sich anhand des Kontrasts im Molekülzentrum unterscheiden und exemplarisch sind die beobachteten Strukturen jeweils für positive (*orangefarben*) und negative Tunnelspannungen (*blau*) gegenübergestellt. Verwendete Tunnelparameter und Bildausschnitt: (*a*) $U = -1.20$ V, $I = -0.09$ nA, 10×10 nm²; (*b*) $U = +1.20$ V, $I = +0.09$ nA, 10×10 nm².

In Abb. 13.04 sind berechnete Molekülorbitale im Valenzbereich von Pb(TPP) in der Gasphase dargestellt. Die Grenzorbitale (HOMO, LUMO, HOMO-1, LUMO+1) weisen keinen signifikanten Anteil

an der Position des Zentralatoms auf. Das HOMO-2 besitzt hingegen einen Anteil am zentralen Bleiatom und die hell hervorstehenden Zentren in STM-Aufnahmen des *metal-up*-Isomers lassen sich vorwiegend auf diesen Zustand zurückführen. In der *metal-down*-Struktur weist dieses Orbital den größten Überlapp mit der Elektronendichte des Substrats auf und nimmt eine entscheidende Rolle bei der Wechselwirkung des Moleküls mit der Metalloberfläche ein.^[522] Im Falle der *metal-up*-Struktur bestimmt das HOMO-2 die Reaktivität beispielsweise gegenüber einer zusätzlichen axialen Koordination am Zentralatom durch ein Gasmolekül.^[510]

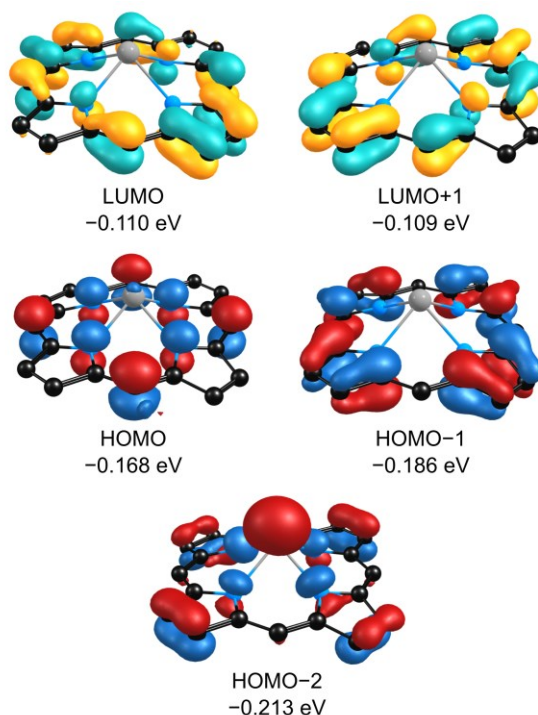


Abb. 13.04: Ausgewählte Molekülorbitale (Isowert = 0.04) von Pb(TPP) in der Gasphase. Phenylsubstituenten und Wasserstoffatome sind der Übersicht halber nicht abgebildet, aber in den Rechnungen enthalten. Die jeweils angegebenen Energieeigenwerte der Orbitale beziehen sich auf die Vakuumenergie. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

13.3 Demetallierungsreaktion

Temperaturabhängige XPS-Studie

Die Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche wurde sukzessive erhitzt und mittels XPS und STM untersucht, wobei eine Demetallierungsreaktion beobachtet werden konnte. Die Probe wurde jeweils 3 min auf den entsprechenden Temperaturen zwischen 300 K und 550 K gehalten (bei 390 K insgesamt 3 min und 40 s). In Abb. 13.05 sind ausgewählte N 1s- (a) und Pb 4f-Spektren (b) der Messreihe gezeigt, wobei eine Untergrundkorrektur erfolgte (siehe Anhang A-13.01, S. 374 und A-13.05, S. 377). Die gesamte Messreihe inklusive der entsprechenden C 1s-Spektren befindet sich im Anhang (A-13.06, S. 378).

Erst nach Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage auf 470 K ist eine Veränderung in der Pb 4f-Region erkennbar. Das Pb 4f_{7/2}- und das Pb 4f_{5/2}-Signal sind zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und werden insgesamt schmaler. Die veränderte Form kann durch ein weiteres Signal (*grau*) beschrieben werden, welches in Form und Position der Pb(0)-Referenz entspricht (siehe Anhang A-13.02, S. 375). Nach Erhitzen auf 550 K wird ein vollständiger Umsatz des Pb 4f-Signals von Pb(TPP) beobachtet. Dies deutet auf eine Reduktion des Pb(II)-Zentrums im Zusammenhang mit einem Zerfall des Pb(II)-Porphyrinkomplexes hin. Ein ähnlicher Vorgang wurde bereits in der Literatur für Pb(Pc) auf der Pt(111)-^[523] und der Ag(111)-Oberfläche^[524] sowie auf III-V-Halbleiteroberflächen^[525] beschrieben, wobei die Reaktionsprodukte nicht näher charakterisiert wurden. Der Verlauf der hier beobachteten Reaktion kann anhand der Intensität des Pb(II)-Signals relativ zum Pb(0)-Signal in der Pb 4f_{7/2}-Region nachvollzogen werden (Abb. 13.05, c) und deutet auf zwei Reaktionsschritte hin. Bei niedrigen Temperaturen zwischen 360 K und 410 K reagiert zunächst nur ein kleiner Teil der Pb(TPP)-Moleküle. Bei höheren Temperaturen zwischen 430 K und 520 K kommt es in einem zweiten Schritt zu einem vollständigen Umsatz der Pb(II)-Spezies.

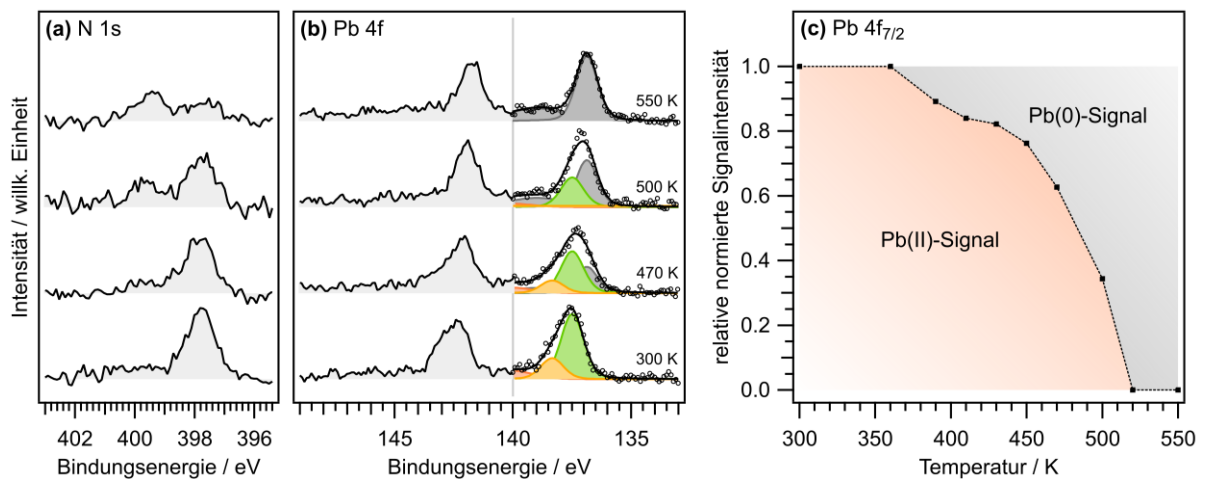


Abb. 13.05: N 1s- (a) und Pb 4f-Spektren (b) einer Pb(TPP)-Monolage nach Erhitzen auf die jeweils angegebenen Temperaturen. Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb 140.5 eV) der Monolagen wird durch eine Funktion des *metal-up*-Isomers (*beige*), des *metal-down*-Isomers (*grün*) und des Pb(0)-Signals (*grau*) beschrieben. Der Reaktionsfortschritt kann anhand der relativen Signalintensität nachvollzogen werden (c). Die vollständige Messreihe inklusive der C 1s-Spektren befindet sich im Anhang (A-13.06, S. 378).

Die Pb(TPP)-Monolage weist in der N 1s-Region bei 300 K ein einzelnes Signal bei 397.7 eV auf (Abb. 13.05, a). Alle vier Stickstoffatome koordinieren das Zentralatom und unterscheiden sich demnach nicht in ihrer N 1s-Bindungsenergie. Das Produkt der Demetallierungsreaktion zeichnet sich hingegen durch ein zweites Signal bei 399.4 eV aus. Dieses Signal, welches elektronenärmeren Stickstoffatomen zugeordnet werden kann, deutet auf unterschiedliche Stickstofffunktionen im Produkt hin. Vermutlich kommt es zur Ausbildung von pyrrolischen Stickstofffunktionen (–NH–), was mit der Bildung der freien Porphyrinbase H₂(TPP) erklärt werden kann. Für einen solchen Reaktionsverlauf (Pb(TPP) + 2 H → H₂(TPP) + Pb) müssen freie Wasserstoffatome auf der Oberfläche vorhanden sein. In der C 1s-Region wird bei Temperaturen über 500 K eine leichte Verschiebung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien beobachtet (A-13.06, S. 378). Diese Verschiebung deutet auf eine oberflächen-

katalysierte Cyclodehydrierung des TPP-Liganden hin^[526], wobei es unter Abspaltung von Wasserstoffatomen zu einem Ringschluss zwischen einem Phenylsubstituenten und dem Porphyrinring kommt.^[180,181,527–529] Eine solche Cyclodehydrierung verläuft nicht konzertiert unter Bildung von H₂, sondern unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen.^[530] Diese können auf der Oberfläche diffundieren^[531] und entweder mit einem zweiten Wasserstoffatom rekombinieren oder mit der Porphyrin-Monolage reagieren. Auf diese Weise lässt sich die Anwesenheit pyrrolischer Stickstoffatome im N 1s-Signal durch die Reaktion des Porphyrins mit den Wasserstoffatomen, welche durch die Cyclodehydrierung des TPP-Liganden freigesetzt werden, erklären.

Auf Basis der Pb 4f-Spektren im Bereich von 430 K bis 500 K kann die Aktivierungsenergie der Demetallierungsreaktion abgeschätzt werden. Es wird die Annahme getroffen, dass es sich dabei um eine Reaktion erster Ordnung handelt. Dabei wird eine Aktivierungsenergie von $E_A = 92$ kJ/mol und ein präexponentieller Faktor von $\nu = 2 \times 10^7$ s⁻¹ erhalten (siehe Anhang A-13.07, S. 379)

STM-Aufnahmen der einzelnen Heizschritte

In Abb. 13.06 wird die Adsorbatstruktur anhand von STM-Aufnahmen der Pb(TPP)-Monolage nach der Deposition bei 300 K (*a*) sowie nach Erhitzen der Probe auf 450 K (*b*) und 550 K (*c*) gezeigt. Auf Basis der XP-Spektren liegt der Anteil der Pb(0)-Spezies der auf 450 K erhitzten Pb(TPP)-Monolage bei 24%. In der STM-Aufnahme können an dieser Stelle zwei Arten von Molekülen unterschieden werden (Abb. 13.06, *b*). Die Moleküle, welche ein hell hervortretendes Zentrum aufweisen, entsprechen dem *metal-up*-Isomer von Pb(TPP). Die anderen Moleküle besitzen ein dunkles Zentrum und können daher sowohl dem *metal-down*-Isomer des Pb(TPP) als auch den demetallierten Molekülen zugeordnet werden, wobei eine Unterscheidung zwischen diesen Molekülen auf Basis der STM-Aufnahmen nicht möglich ist. Aus Aufnahmen eines größeren Bildausschnitts geht hervor, dass der Anteil des *metal-up*-Isomers von den abgebildeten Molekülen von 29% bei 300 K auf 27% nach Erhitzen auf 450 K leicht abnimmt (siehe Anhang A-13.03, S. 376).

Das Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage auf 550 K führt dem Pb 4f-Spektrum zufolge zu einem vollständigen Umsatz und demnach zu einer Demetallierung aller Pb(TPP)-Moleküle. In den STM-Aufnahmen sind keine Moleküle mit hervortretenden Zentren sichtbar, wodurch die Anwesenheit von *metal-up*-Isomeren des Pb(TPP) ausgeschlossen werden kann (Abb. 13.06, *c*). Zudem ist eine Abnahme der Bedeckung zu beobachten und die Moleküle bilden in einigen Bereichen keine geschlossene Lage. In diesen Bereichen zeichnen sich einige Moleküle durch eine veränderte Struktur aus (*d*, *e*), welche auf verschiedene Cyclodehydrierungsprodukte des TPP-Liganden zurückgeführt werden können.^[528,529] Die Zentren der abgebildeten Moleküle erscheinen entweder leer oder flach, was in Einklang mit der Demetallierungsreaktion ist. Ein Vergleich mit einer H₂(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche zeigt eine hohe Übereinstimmung der Adsorbatstruktur des Produkts der Demetallierungsreaktion mit H₂(TPP) (siehe Anhang A-13.08, S. 380).

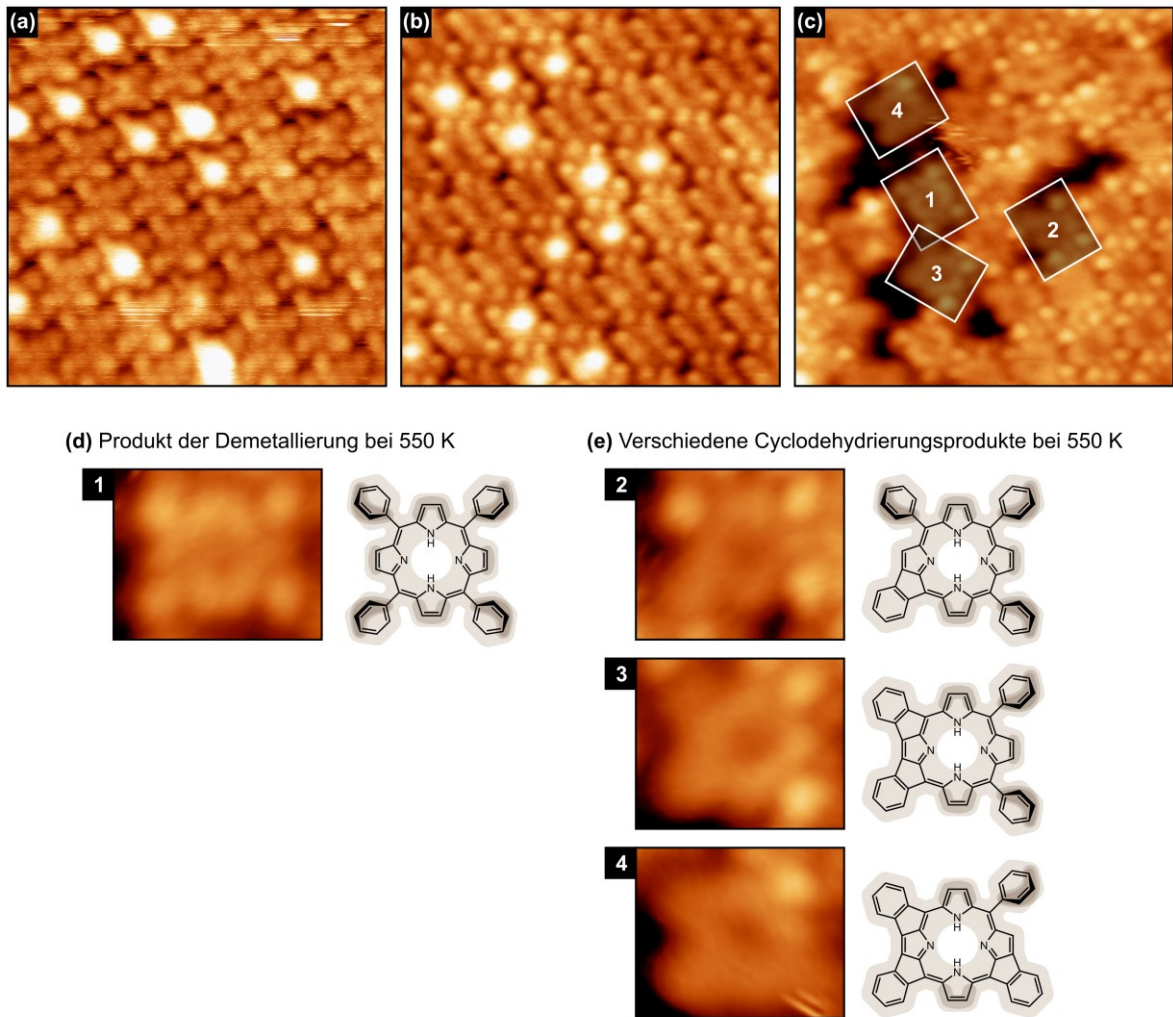


Abb. 13.06: STM-Aufnahmen einer Pb(TPP)-Monolage (a) und nach dem Erhitzen der Probe auf 450 K (b) und 550 K (c). Ausgewählte Moleküle aus (c) werden zudem mit der Molekülstruktur von $H_2(TPP)$ (d) sowie verschiedener Cyclodehydrationsprodukte (e) verglichen. Die ungefähre Topographie der Verbindungen wird dabei anhand der Schattierung der Molekülstruktur dargestellt. Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a) $U = -1.20$ V, $I = -0.14$ nA, 10×10 nm²; (b) $U = -2.15$ V, $I = -0.14$ nA, 10×10 nm²; (c) $U = -1.40$ V, $I = -0.14$ nA, 10×10 nm².

TPD-Studie

Zur Bestätigung der bisherigen Erkenntnisse kann eine TPD-Studie von M. Hutter hinzugezogen werden.^[517] Insgesamt zeigen die STM-Aufnahmen sowie die Verschiebung des C 1s-Signals bei hohen Temperaturen, dass es in der Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche zu einer Cyclodehydrierung des TPP-Liganden kommt (Abb. 13.07, a). Die dabei abgespaltenen Wasserstoffatome können auf der Au(111)-Oberfläche diffundieren und entweder zu H_2 rekombinieren und desorbieren oder mit Pb(TPP) zur freien Porphyrinbase $H_2(TPP)$ reagieren (Abb. 13.07, b). In der TPD-Studie von M. Hutter wurde in zwei Experimenten Pb(TPP) in unterschiedlichen Bedeckungen auf die Au(111)-Oberfläche aufgedampft, die Probe mit einer Heizrate von 1 K/s erhitzt und eine mögliche Desorption von Pb(TPP)

($m/z = 820$), $\text{H}_2(\text{TPP})$ ($m/z = 614$) und $\text{Au}(\text{TPP})$ ($m/z = 809$) betrachtet.^{a)} Bei einer Temperatur von 520 K ist die Desorption der Multilage abgeschlossen. Bei einer Temperatur von 520 K ist die Desorption der Multilage abgeschlossen, wobei die desorbierenden Spezies sowohl $\text{Pb}(\text{TPP})$ als auch $\text{H}_2(\text{TPP})$ zugeordnet werden können. Bei letzterem handelt es sich womöglich um ein Fragment des $\text{Pb}(\text{TPP})$.^{b)} Im Bereich von 520 K bis 650 K kommt es zur partiellen Desorption der Monolage, was in Einklang mit dem XPS/STM-Experiment ist. Es wird ausschließlich $\text{H}_2(\text{TPP})$ als desorbierende Spezies identifiziert und eine Desorption von $\text{Pb}(\text{TPP})$ wurde nicht beobachtet, wodurch die postulierte Reaktion bestätigt werden kann.

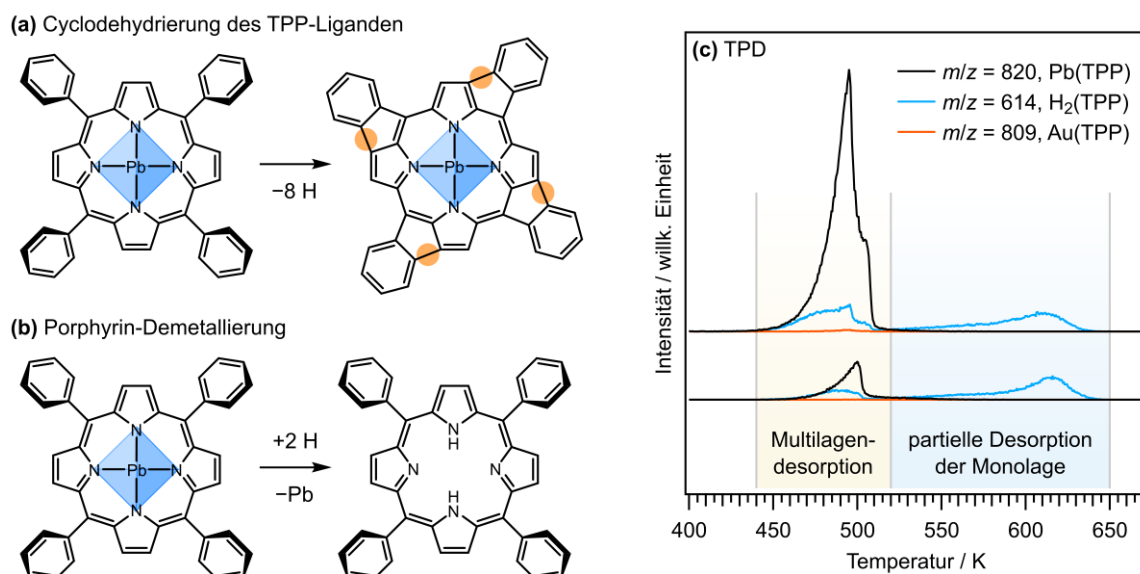


Abb. 13.07: Postulierte Oberflächenreaktionen von $\text{Pb}(\text{TPP})$ auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Bei hohen Temperaturen kann es zu einer Cyclodehydrierung des TPP-Liganden kommen (a). Die dabei freigesetzten Wasserstoffatome können auf der Oberfläche diffundieren und in einer Demetallierungsreaktion von $\text{Pb}(\text{TPP})$ umgesetzt werden (b). TPD-Spektren für verschiedene Bedeckungen auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche (Heizrate $\beta = 1 \text{ K/s}$) von M. Hutter.^[517] Neu ausgebildete Bindungen in (a) sind farblich (orangefarben) hervorgehoben.

Als Alternative zur Demetallierungsreaktion von $\text{Pb}(\text{TPP})$ auf $\text{Au}(111)$ kann eine Transmetallierung in Form eines Pb-Au -Austauschs in Betracht gezogen werden ($\text{Pb}(\text{TPP}) + \text{Au} \rightarrow \text{Au}(\text{TPP}) + \text{Pb}$). Die Bildung eines Gold-Porphyrinkomplexes wurde in der Literatur ausgehend von 5,10,15,20-Tetrakis-(4-fluorphenyl)porphyrin ($\text{H}_2(4\text{FTPP})$) beschrieben, wobei die freie Porphyrinbase auf $\text{Au}(111)$ einer Cyclodehydrierung (bei 500 K) gefolgt von einer Selbstmetallierung (30 min bei 575 K) unterliegt.^[180] Im TPD-Experiment konnte jedoch kein $\text{Au}(\text{TPP})$ als desorbierende Spezies nachgewiesen werden. Eine Folgereaktion der Cyclodehydrierungsprodukte mit der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche unter Bildung von Gold-

^{a)} Aufgrund der unterschiedlichen Heizrate β bzw. -dauer t sind die Temperaturen aus dem TPD- ($\beta = 1 \text{ K/s}$) und dem XPS/STM-Experiment ($t = 3 \text{ min}$) nicht direkt vergleichbar.

^{b)} Das Signal von $\text{H}_2(\text{TPP})$ ($m/z = 614$) in der Multilage ist vermutlich dem Fragment von $\text{Pb}(\text{TPP})$ nach Abspaltung des Pb -Atoms zuzuordnen. $\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{N}_4$; m/z (berechnet): 612.23 (100.0%), 613.23 (49.1%), 614.24 (11.2%), 615.24 (1.9%).

Porphyrinkomplexen kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, da diese unter Umständen nicht thermisch desorbieren.

13.4 Zusammenfassung

Pb(TPP) in einer Monolage auf der Au(111)-Oberfläche kann entweder durch Metallierung einer H₂(TPP)-Monolage nach Aufdampfen von Blei oder durch direktes Aufdampfen von Pb(TPP) erhalten werden. Während die partiell mit Blei metallierte H₂(TPP)-Monolage ausschließlich das *metal-up*-Isomer aufweist, setzt sich die direkt aufgedampfte Pb(TPP)-Monolage sowohl aus dem *metal-up*- als auch aus dem *metal-down*-Isomer zusammen. Die beiden Isomere unterscheiden sich in der lokalen Zustandsdichte des zentralen Bleiatoms und können anhand von STM-Aufnahmen und ihrer Verschiebung im XPS identifiziert werden.

Ab einer Temperatur von 360 K unterliegt Pb(TPP) auf der Au(111)-Oberfläche einer Demetallierungsreaktion. Im Zuge dessen kommt es zu einer Reduktion des Pb²⁺-Ions, wobei die Reaktion anhand des Pb 4f-Signals mittels XPS verfolgt werden kann. Das Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage für 3 min auf 520 K führt zu einem vollständigen Umsatz von Pb²⁺. Als Produkt wurde H₂(TPP) anhand eines TPD-Experiments nachgewiesen, wodurch die Anwesenheit des N 1s-Signals pyrrolischer Stickstofffunktionen im XP-Spektrum erklärt werden kann. Die Wasserstoffatome, welche für die Bildung von H₂(TPP) benötigt werden, stammen aus einer Cyclodehydrierung des TPP-Liganden. Diese Reaktion kann anhand von STM-Aufnahmen sowie einer Veränderung im C 1s-Signal der Pb(TPP)-Monolage verfolgt werden.

Kapitel 14

Pb–Cu-Austausch ausgehend von Blei(II)-5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin auf der Cu(111)-Oberfläche

Porphyrinkomplexe eignen sich als Präkursoren zum Aufbau zweidimensionaler Netzwerke mit regelmäßig verteilten aktiven Metallzentren zur Funktionalisierung von Oberflächen. Die optoelektronischen Eigenschaften sowie die Reaktivität der Oberfläche können substantiell verändert werden, indem das Metallzentrum mit einem Substratatom ausgetauscht wird. Im nachfolgenden Kapitel wird die Transmetallierungsreaktion ($\text{Pb}(\text{TPP}) + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{TPP}) + \text{Pb}$) ausgehend von einer Pb(TPP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche näher untersucht. Wie anhand von XP-Spektren der Pb 4f-Region gezeigt werden kann, kommt es bereits bei einer Temperatur von 380 K zu einem Pb–Cu-Austausch, welcher nach Erhitzen der Probe auf 600 K abgeschlossen ist. Mittels STM-Aufnahmen wird eine sogenannte invertierte Struktur von Pb(TPP) in der Submonolage beobachtet. Die Transmetallierung kann zudem in den STM-Aufnahmen anhand freier Pb(0)-Atome, welche nach Erhitzen auf der Oberfläche vorgefunden werden, nachvollzogen werden. Des Weiteren zeigt sich oberhalb von 425 K eine Cyclodehydrierung des TPP-Liganden unter Bildung verschiedener Reaktionsprodukte.

Die hier vorgestellten Ergebnisse wurden bereits teilweise in einer Fachzeitschrift veröffentlicht:

On-Surface Porphyrin Transmetalation by Pb/Cu Redox Exchange

J. Herritsch, S. R. Kachel, Q. T. Fan, M. Hutter, L. Heuplick, F. Münster, J. M. Gottfried, *Nanoscale*, **2021**, *13*, 13241–13248.

14.1 Einführung

Tetrapyrrolkomplexe bieten für Metallkationen eine definierte Koordinationsumgebung und sind interessant für die Funktionalisierung von Oberflächen. Die optoelektronischen und chemischen Eigenschaften der Komplexe werden maßgeblich durch das jeweilige Zentralatom bestimmt. Die Reaktivität resultiert aus der entsprechenden elektronischen Struktur des Zentralatoms, d.h. aus der Anzahl der besetzten und unbesetzten Zustände, deren energetischer Lage sowie deren räumlicher Ausdehnung. Durch eine Modifikation des Zentralatoms kann die Valenzstruktur und damit die Reaktivität der Komplexe gezielt gesteuert werden. Im Bereich von Monolagen auf einem Substrat sind die Molekül-Substrat-Wechselwirkungen entscheidend. Wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt (vgl. Kapitel 4, S. 87 oder Kapitel 6, S. 113), zählt hierzu beispielsweise der Ladungstransfer vom Substrat auf das adsorbierte Molekül, wodurch die Reaktivität der Monolage substantiell beeinflusst wird.

Eine Oberflächenreaktion, bei der es zu einem Austausch des Zentralatoms kommt, würde sich ebenfalls entscheidend auf die Reaktivität einer Tetrapyrrol-Monolage auswirken. Transmetallierungsreaktionen auf Oberflächen wurden bereits mehrfach postuliert.^[391,532–535] Dabei wurde der Austausch des Zentralatoms mit einem Adatom der Substratoberfläche^[391,532] oder mit einem Metallatom^[533–535], welches nachträglich auf die Tetrapyrrol-Monolage aufgedampft wurde, beschrieben. Es wurden insbesondere Übergangsmetallporphyrin-^[391,534] und -phthalocyaninkomplexe^[532] eingesetzt. Als Indiz der Transmetallierungsreaktion wurde die Änderung des Oxidationszustands $M(\text{II}) \rightarrow M(0)$ des ausgetauschten Zentralatoms anhand von XP und NEXAFS-Spektren hinzugezogen. Einer solchen Änderung der Oxidationsstufe des Zentralatoms könnte auch ein Ladungstransfer von der Oberfläche auf das Molekül zugrunde liegen, wie unter anderem im Rahmen dieser Arbeit gezeigt wurde (vgl. Kapitel 4, S. 87 und Kapitel 6, S. 113). Vor diesem Hintergrund ist die Änderung des Oxidationszustands des Zentralatoms allein kein hinreichender Beweis, dass eine Transmetallierungsreaktion tatsächlich stattfindet.

Pb(II)-Porphyrinkomplexe, welchen im Zusammenhang mit Oberflächen ungleich weniger Aufmerksamkeit zuteil kam als den entsprechenden Übergangsmetallporphyrinen^[33], werden in Lösung häufig in einer Transmetallierungsreaktion bzw. einem Metall–Metall-Austausch eingesetzt.^[506,512,536] Nachfolgend wird der Pb–Cu-Austausch von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche (Abb. 14.01) untersucht. Anhand einer TPD-Studie von M. Hutter und S. R. Kachel konnte Cu(TPP) eindeutig mittels Massenspektrometrie als ein Produkt dieser Reaktion identifiziert werden.^[62,517] Die Reaktion von Pb(TPP) zu Cu(TPP) wird durch die Änderung des Oxidationszustands des Pb^{2+} -Ions anhand von XP-

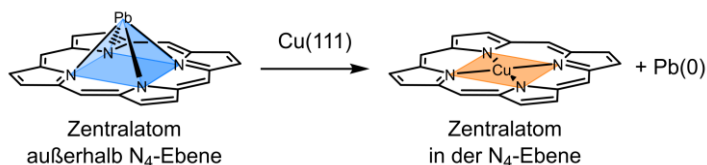


Abb. 14.01: Pb–Cu-Austausch im Zuge einer Transmetallierung eines Pb(II)-Porphyrins auf der Cu(111)-Oberfläche. Die Koordinationsumgebung des Zentralatoms außerhalb der N₄-Ebene (*blau*) und in der N₄-Ebene (*orange*) ist farblich hervorgehoben.

Spektren verfolgt, während die Produkte der Reaktion mittels STM untersucht werden. Als Nebenreaktion konnte eine Cyclodehydrierung des TPP-Liganden beobachtet werden.

14.2 XPS-Studie des Pb–Cu-Austauschs in einer Pb(TPP)-Monolage auf Cu(111)

Eine Pb(TPP)-Monolage auf Cu(111) wird sukzessive erhitzt und nach jedem Heizschritt mittels XPS untersucht. Die Zieltemperatur wurde in jedem Schritt insgesamt 3 min konstant gehalten. Die Spektren der Pb 4f-Region geben Aufschluss über den elektronischen Zustand des zentralen Bleiatoms. In Abb. 14.02 werden die Pb 4f-Spektren der Pb(TPP)-Monolage nach der Deposition bei 300 K und nach Erhitzen auf 450 K bzw. 550 K (a) sowie das Spektrum einer Pb(TPP)-Multilage (4.0 nm) gezeigt, wobei jeweils eine Untergrundkorrektur vorgenommen wurde (siehe Anhang A-14.01, S. 381). Zusätzliche Spektren weiterer Temperaturschritte sowie die N 1s-Region befinden sich im Anhang (A-14.02, S. 382).

Das Spektrum der Pb(TPP)-Monolage (Abb. 14.02, a) weist bei 300 K einen Signalsatz bei 138.3 eV und 143.2 eV auf, welcher im Vergleich zu den Signalen der Multilage bei 138.5 eV und 143.4 eV (b) leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Die Signale entsprechen dabei der Form bekannter Pb(II)-Tetrapyrrolkomplexe.^[523,537–539] Nach Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage auf 450 K kann ein weiterer Signalsatz bei 136.6 eV und 141.5 eV beobachtet werden. Diese Signale sind im Vergleich zur Pb(TPP)-Monolage deutlich zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben und können einer Pb(0)-Spezies zugeordnet werden. Nach dem Erhitzen auf 550 K wird ein nahezu vollständiger Umsatz der Pb(II)-Spezies in der Monolage beobachtet.

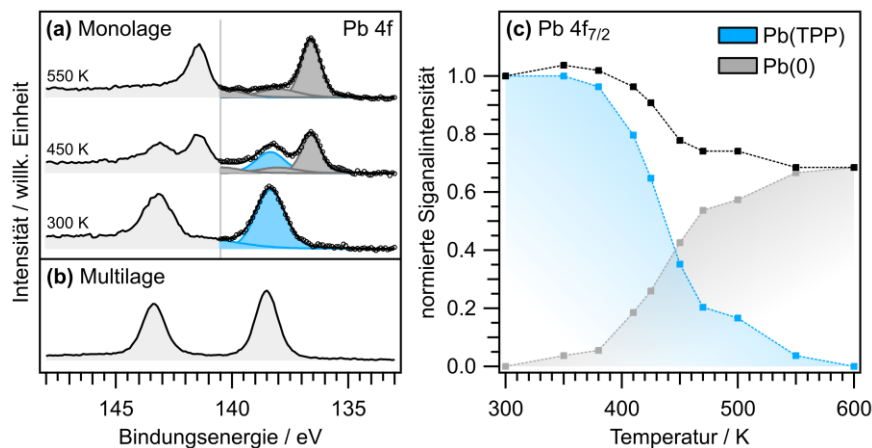


Abb. 14.02: Pb 4f-Spektren einer Pb(TPP)-Monolage nach der Deposition bei 300 K auf der Cu(111)-Oberfläche und nach Erhitzen auf 450 K bzw. 550 K (a) sowie das entsprechende Spektrum einer Multilage (b). Die Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb 140.5 eV) in (a) wird mit dem Pb(II)- (blau) und dem Pb(0)-Signal (grau) beschrieben. Zudem ist die normierte Signalintensität der beiden Komponenten (blau, grau) sowie die Summe beider Komponenten (schwarz) in der Pb 4f_{7/2}-Region in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung weiterer Heizschritte aufgetragen (c). Die Spektren aller Heizschritte befinden sich im Anhang (A-14.02, S. 382). Die Signalintensität in (c) ist jeweils auf die Intensität des Signals bei 300 K normiert.

Die Pb $4f_{7/2}$ -Region wird mit einer Funktion des Signals von Pb(TPP) (*blau*) und des Pb(0)-Signals (*grau*) beschrieben. Der Reaktionsfortschritt kann über die Signalintensität der beiden Spezies in Abhängigkeit der Temperatur nachvollzogen werden (Abb. 14.02, *c*). Nach dem Erhitzen auf 450 K ist die Intensität des Pb(II)-Signals auf 35% der Signalintensität bei 300 K gesunken und das Pb(0)-Signal entspricht bereits 55% des gesamten Pb $4f_{7/2}$ -Signals. Demnach liegt über die Hälfte der Bleiatome reduziert in Form von Pb(0) vor. Darüber hinaus hat die Gesamtintensität des Pb $4f_{7/2}$ -Signals bei 450 K gegenüber der Monolage bei 300 K um 22% abgenommen. Ein Erhitzen auf 550 K führt zu einem nahezu vollständigen Umsatz der Pb(II)-Spezies. Zudem ist die entsprechende Gesamtintensität des Pb $4f_{7/2}$ -Signals auf 68% gesunken. Demnach konnte eine Reaktion der Pb(TPP)-Monolage bestätigt werden, bei der es zur Reduktion der Pb(II)-Zentren zu Pb(0) kommt. Dabei kann es sich um eine Transmetallierungsreaktion handeln, bei der das Zentralatom des Komplexes durch ein Atom der Cu(111)-Oberfläche substituiert wird ($\text{Pb(TPP)} + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu(TPP)} + \text{Pb}$). Gleichzeitig kann mit steigender Temperatur eine Abnahme der absoluten Anzahl der Bleiatome auf der Oberfläche beobachtet werden, was auf eine Desorption bleihaltiger Verbindungen hindeutet.

Weitere Informationen hinsichtlich der Transmetallierungsreaktion können aus den entsprechenden C 1s-Spektren erhalten werden. Das C 1s-Spektrum der Pb(TPP)-Monolage bei 300 K zeigt ein vergleichsweise breites symmetrisches Signal (Abb. 14.03, *a*), welches im Vergleich zur Multilage leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist (*b*). Mit steigender Temperatur ist eine Veränderung des Signals der Monolage zu erkennen, wobei das Signal weiter zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist und die Asymmetrie deutlich zunimmt. Gleichzeitig nimmt die C 1s-Signalintensität oberhalb von 425 K ab, wobei die Intensität nach Erhitzen der Monolage auf 600 K insgesamt 50% des entsprechenden Signals bei 300 K entspricht. Die veränderte C 1s-Signalförmigkeit bei hohen Temperaturen deutet auf eine Cyclodehydrierung der Phenylsubstituenten des TPP-Liganden hin. Eine solche Reaktion führt unter Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen durch C–C-Bindungsknüpfung zu einem

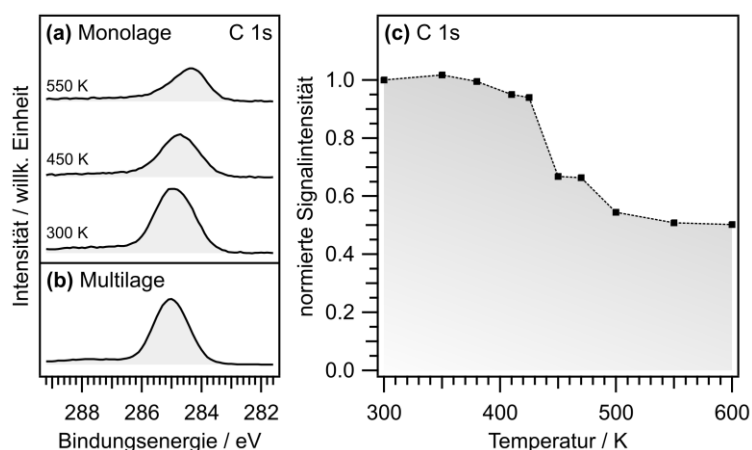


Abb. 14.03: C 1s-Spektren einer Pb(TPP)-Monolage nach der Deposition bei 300 K auf der Cu(111)-Oberfläche und nach Erhitzen auf 450 K bzw. 550 K (*a*) sowie entsprechendes Spektrum einer Multilage (*b*). Zudem ist die normierte Signalintensität in Abhängigkeit der Temperatur unter Berücksichtigung weiterer Heizschritte aufgetragen (*c*). Die Spektren aller Heizschritte befinden sich im Anhang (A-14.02, S. 382). Die Signalintensität in (*c*) ist auf die Intensität des Signals bei 300 K normiert.

intramolekularen Ringschluss zwischen einem Phenylring und der β -Position einer Pyrroleinheit.^[176,180,540–542] Die Reaktion führt schließlich zu einem flachen Molekülgerüst mit einer größeren zweidimensionalen Ausdehnung auf der Oberfläche. Dabei werden attraktive intermolekulare π - π -Wechselwirkungen aufgehoben und die laterale Repulsion der Moleküle innerhalb der Monolage nimmt zu. Es kommt schließlich zu einer Desorption einzelner Moleküle, wodurch der Bedeckungsgrad abnimmt.

Die Abnahme der Signalintensität bei hohen Temperaturen ist in der C 1s-Region mit 50% stärker ausgeprägt als in der Pb 4f-Region mit 32%. Dies kann auf die Desorption des Produkts Cu(TPP) zurückgeführt werden, wobei die dabei freigesetzt Pb(0)-Atome als Nebenprodukt auch bei hohen Temperaturen auf der Oberfläche verbleiben. In einer TPD-Studie von M. Hutter und S. R. Kachel konnte eindeutig Cu(TPP) als desorbierende Spezies mittels Massenspektrometrie identifiziert werden, was den Pb-Cu-Austausch bestätigt.^[62,517]

14.3 STM-Studie der Adsorbatstruktur von Pb(TPP) auf Cu(111)

Mittels STM-Aufnahmen konnten weitere Einblicke in die Adsorbatstruktur von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche erhalten werden. In Abb. 14.04 werden STM-Aufnahmen der Adsorbatstruktur einer Pb(TPP)-Submonolage mit einem niedrigen Bedeckungsgrad der Oberfläche gezeigt (*a, b*). Dieser wird anhand des C 1s-Signals auf 0.25 ML relativ zum Signal einer geschlossenen Pb(TPP)-Monolage (1.00 ML) abgeschätzt. Die Moleküle liegen in der beobachteten Struktur klar getrennt voneinander vor und bilden keine inselförmigen Strukturen in Form aggregierter zweidimensionaler Netzwerke aus. Die einzelnen Moleküle erscheinen insgesamt rechteckig und weisen eine charakteristische Erhebung im Zentrum auf. Für gewöhnlich liegen Porphyrinkomplexe mit einem Zentralatom, welches außerhalb der N_4 -Ebene gebunden ist, auf einer Oberfläche in Form von zwei unterschiedlichen isomeren Strukturen vor.^[521] In dem sogenannten *metal-up*-Isomer liegt nach der Adsorption das Zentralatom oberhalb des Moleküls, während sich im *metal-down*-Isomer das Zentralatom zwischen der Moleküllage und Oberfläche befindet (vgl. Kapitel 13, S. 219). In dem hier vorliegendem Fall können allerdings keine zwei unterschiedlichen Strukturen in der Pb(TPP)-Submonolage beobachtet werden. Zudem weisen die Moleküle nicht das charakteristische Erscheinungsbild der sogenannten Sattelstruktur des TPP-Liganden^[543–545] auf. Dies deutet darauf hin, dass es zu einer starken Verformung der Moleküle infolge der Chemisorption bzw. einer sehr starken Wechselwirkung der Moleküle mit der Cu(111)-Oberfläche kommt.

Die Form der einzelnen Pb(TPP)-Moleküle in den STM-Aufnahmen der Submonolage kann unter Berücksichtigung der Adsorbatstruktur der freien Base $H_2(TPP)$ erklärt werden, da Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche eine ähnliche verzerrte Struktur ausbildet wie $H_2(TPP)$ (Abb. 14.05, *a*). Die Struktur von $H_2(TPP)$ wurde bereits ausführlich in der Literatur beschrieben.^[542,546–548] In dieser sogenannten invertierten Struktur stehen zwei der Pyrrolringe senkrecht zum Substrat, wobei die Stickstoffatome in Richtung Oberfläche zeigen. Die Phenylringe sind hingegen parallel zur Substratoberfläche ausgerichtet. Im Falle des Pb(TPP) führt die Ausbildung einer invertierten Struktur vermutlich dazu, dass dem

zentralen Pb^{2+} -Ion mehr Platz zur Verfügung steht und somit weder ein *metal-up*- noch ein *metal-down*-Isomer beobachtet wird (Abb. 14.05, *b*). Die im Rahmen der DFT berechnete Adsorbatstruktur von $\text{Pb}(\text{TPP})$ bestätigt dies (siehe Anhang A-14.03, S. 383). Durch den größeren Pb-N -Abstand in der invertierten Struktur ist außerdem davon auszugehen, dass eine geschwächte Blei-Ligand-Bindung aufgrund der Adsorbatwechselwirkung vorliegt. Da die peripheren Phenylsubstituenten parallel zur Metalloberfläche ausgerichtet sind, können keine attraktiven π - π -Wechselwirkungen zwischen den Molekülen ausgebildet werden und es kommt zu keiner Aggregation der Moleküle zu inselförmigen Strukturen.

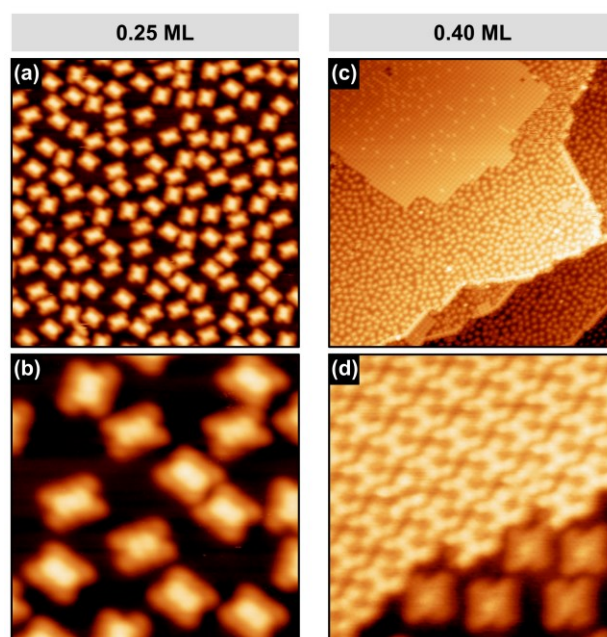


Abb. 14.04: STM-Aufnahmen von $\text{Pb}(\text{TPP})$ -Submonolagen mit unterschiedlicher Bedeckung auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche. Bei niedrigen Bedeckungen von 0.25 ML liegen die Moleküle verteilt auf der Oberfläche vor (*a*, *b*). Ab einer Bedeckung von 0.40 ML bilden die einzelnen Moleküle inselförmigen Koordinationsnetzwerke aus, in denen sie dicht gepackt vorliegen (*c*, *d*). Tunnelparameter und Bildausschnitt: (*a*) $U = -2.75 \text{ V}$, $I = -0.13 \text{ nA}$, $30 \times 30 \text{ nm}^2$; (*b*) $U = -2.75 \text{ V}$, $I = -0.23 \text{ nA}$, $10 \times 10 \text{ nm}^2$; (*c*) $U = -1.79 \text{ V}$, $I = -0.02 \text{ nA}$, $100 \times 100 \text{ nm}^2$; (*d*) $U = -0.27 \text{ V}$, $I = -0.03 \text{ nA}$, $10 \times 10 \text{ nm}^2$.

Bei einem höheren Bedeckungsgrad von $\text{Pb}(\text{TPP})$ von 0.40 ML kommt es hingegen zu der Bildung von supramolekularen inselförmigen Strukturen (Abb. 14.04, *c*, *d*). In diesen zweidimensionalen Koordinationsnetzwerken liegen die einzelnen $\text{Pb}(\text{TPP})$ -Moleküle in einer quadratischen Adsorbatstruktur vor, in der die Phenylsubstituenten hervortreten und deutlich zu erkennen sind (Abb. 14.05, *c*). Dies lässt auf eine sogenannte Sattelstruktur schließen, wie sie bereits für den TPP-Liganden auf verschiedenen Oberflächen beschrieben wurde.^[543–545,547] Durch die Neigung der Phenylsubstituenten relativ zur Oberfläche ermöglicht diese Struktur die Ausbildung von attraktiven intermolekularen π - π -Wechselwirkungen, wodurch die inselförmigen Strukturen auf der Oberfläche stabilisiert werden.^[545,549]

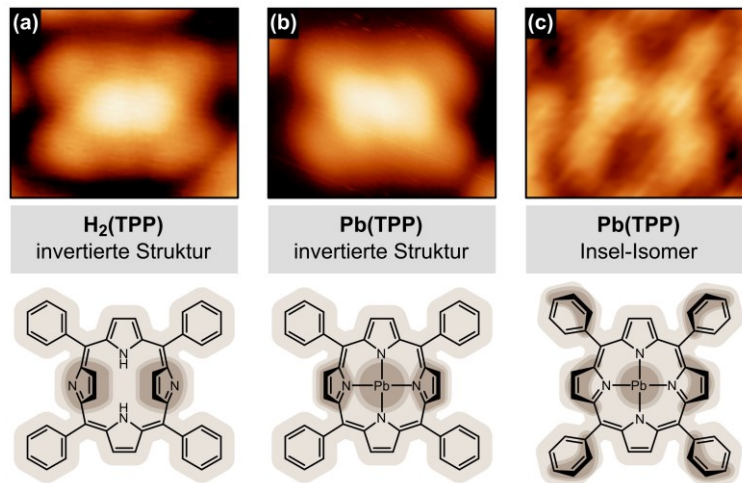


Abb. 14.05: STM-Aufnahmen der invertierten Struktur von H₂(TPP) (a) und Pb(TPP) (b) sowie des Insel-Isomers von Pb(TPP) (c). In den jeweiligen Molekülstrukturen wird durch die Schattierung die Topographie angedeutet. Tunnelparameter: (a) $U = -1.58$ V, $I = -0.08$ nA; (b) $U = -2.75$ V, $I = -0.21$ nA, (c) $U = -0.27$ V, $I = -0.03$ nA.

14.4 STM-Studie der Transmetallierung und Cyclodehydrierung von Pb(TPP)

STM bietet die Möglichkeit, Verbindungen, welche auch bei hohen Temperaturen nicht desorbieren, näher zu charakterisieren. Die thermisch desorbierenden Verbindungen einer Pb(TPP)-Monolage auf Cu(111) konnten durch die TPD-Studie von M. Hutter und S. R. Kachel bereits untersucht werden.^[486,517] Im Folgenden werden weitere Erkenntnisse über die Transmetallierungsreaktion des Pb(TPP) sowie der Nebenreaktion bzw. der Cyclodehydrierung des TPP-Liganden auf Basis von STM-Aufnahmen diskutiert.

Nach Erwärmen einer Pb(TPP)-Submonolage mit einer Bedeckung von 0.40 ML auf der Cu(111)-Oberfläche auf 450 K kommt es zu einer Auflösung der zuvor beobachteten inselförmigen Strukturen, die mit der partiellen Desorption von Pb(TPP) einher geht. Die Moleküle liegen dabei ungeordnet in einer losen Struktur vor (siehe Anhang A-14.04, S. 384). Während die einzelnen Pb(TPP)-Moleküle bei 300 K die invertierte Struktur aufweisen (Abb. 14.06, a), kommt es nach Erwärmen der Probe auf 450 K zu deutlichen Veränderungen der Molekülstruktur. Dies kann auf unterschiedliche Produkte infolge der partiellen Cyclodehydrierung des TPP-Liganden zurückgeführt werden, wobei je nach intramolekularen Verknüpfung verschiedene Strukturen gebildet werden.^[528,529,540] In Abb. 14.06 sind exemplarisch zwei der beobachteten partiell cyclodehydrierten Produkte gezeigt (b, c), bei denen bereits zwei der vier peripheren Phenylsubstituenten mit dem Porphyrinring verknüpft sind und lediglich einer der Pyrrolringe senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet ist. Die beiden Strukturen unterscheiden sich anhand des Molekülzentrums, welches entweder deutlich hervortritt (b) oder insgesamt flach erscheint (c). Dieser Unterschied kann wiederum auf den Pb–Cu-Austausch zurückgeführt werden, wobei der Pb(II)-Porphyrin-Komplex ein helles Zentrum aufweist (b). Das Erhitzen der Pb(TPP)-Submonolage auf 550 K führt zuletzt zu einer vollständigen Cyclodehydrierung des TPP-Liganden und die Moleküle weisen eine insgesamt flache Struktur auf (Abb. 14.06, c). Als Folge der Bindungsknüpfung zwischen den jeweiligen

Phenylsubstituenten und dem Porphyrinring sind letztendlich alle Pyrrolringe parallel zur Oberfläche angeordnet. Die Zentren der Moleküle erscheinen in den STM-Aufnahmen als schwach ausgeprägte Mulden. Dieses Erscheinungsbild ist typisch für Cu(II)-Tetrapyrrole auf Cu(111)^[174–177,263] unter Verwendung negativer Tunnelspannungen bzw. bei der Abbildung der besetzten Zustände. Dies ist darauf zurückzuführen, dass das Zentralatom in diesem Bereich keine lokale Zustandsdichte aufweist (vgl., Kapitel 3, S. 78).

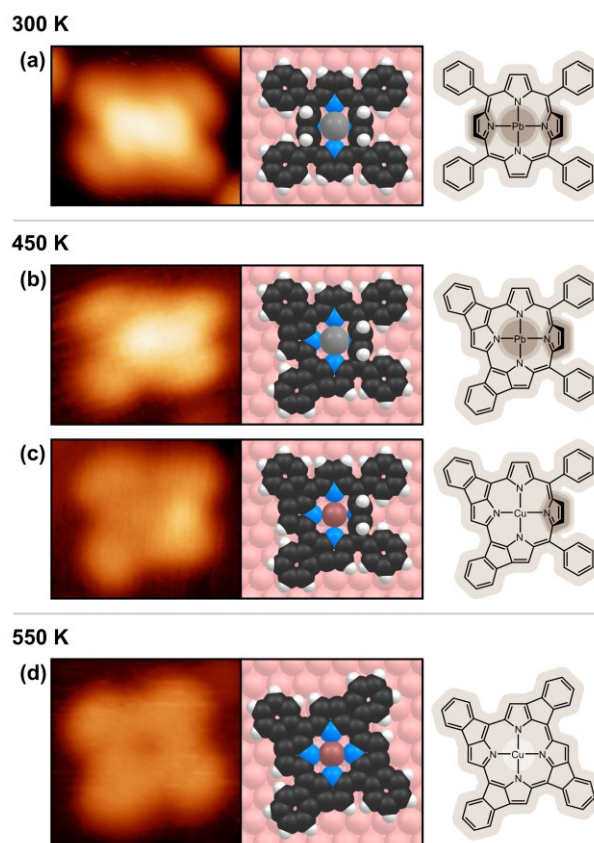


Abb. 14.06: STM-Aufnahmen einzelner Moleküle in einer Pb(TPP)-Submonolage auf der Cu(111)-Oberfläche (*links*), Vorschlag der entsprechenden Adsorbatstruktur (*mittig*) und der entsprechenden Molekülstrukturen (*rechts*), wobei durch die Schattierungen die Topographie angedeutet wird. Nach der Deposition von Pb(TPP) bei 300 K wird die invertierte Struktur (*a*) beobachtet. Das Erhitzen der Submonolage auf 450 K führt zur Bildung partiell dehydrierter Produkte (*b*, *c*). Der Pb–Cu-Austausch und die vollständige Cyclodehydrierung des TPP-Liganden ist bei 550 K abgeschlossen (*d*). Tunnelparameter: (*a*) $U = -2.75$ V, $I = -0.21$ nA; (*b*) $U = -0.69$ V, $I = -0.16$ nA; (*c*) $U = -0.69$ V, $I = -0.14$ nA; (*d*) $U = -0.99$ V, $I = -0.15$ nA.

In Abb. 14.07 sind STM-Aufnahmen eines größeren Bildausschnitts einer Pb(TPP)-Submonolage (0.25 ML) nach der Deposition bei 300 K (*b*) sowie nach Erhitzen auf 450 K (*c*) und 550 K (*d*) gezeigt. Zudem wird anhand der Pb 4f_{7/2}-Region der gezeigten XP-Spektren der Umsatz des Pb–Cu-Austauschs abgeschätzt (*a*). In der STM-Aufnahme der Pb(TPP)-Submonolage können verteilte Pb(TPP)-Moleküle in der invertierten Struktur beobachtet werden (*b*). Nach Erhitzen der Submonolage auf 450 K sind unterschiedliche Produkte der partiellen Cyclodehydrierung des TPP-Liganden sichtbar (*c*). Zudem zeigt sich bei lediglich etwa der Hälfte der Moleküle ein hell hervortretendes Zentrum, das durch das zentrale Bleiatom verursacht wird. Des Weiteren können neben den Molekülen freie Pb(0)-Atome in Form von

kleinen Punkten beobachtet werden, welche als Nebenprodukt der Transmetallierung entstehen. Aus dem Verhältnis der Pb(0)-Atome zu der Gesamtanzahl an Molekülen in dem Bildausschnitt ergibt sich ein Umsatz der Transmetallierungsreaktion von 53%. Dies ist in Einklang mit dem Pb 4f_{7/2}-Signal, aus welchem ein Umsatz von 47% der Pb(II)-Spezies hervorgeht. Das Erhitzen der Submonolage auf 550 K führt schließlich zur nahezu vollständigen Cyclodehydrierung des TPP-Liganden (*a*, *d*). Die Anzahl an freien Pb(0)-Atomen nimmt deutlich zu, woraus sich ein Umsatz der Transmetallierung von 95% ergibt. Durch das Pb 4f_{7/2}-Spektrum wird der fast vollständige Umsatz von 94% anhand des Pb(II)-Signals bestätigt.

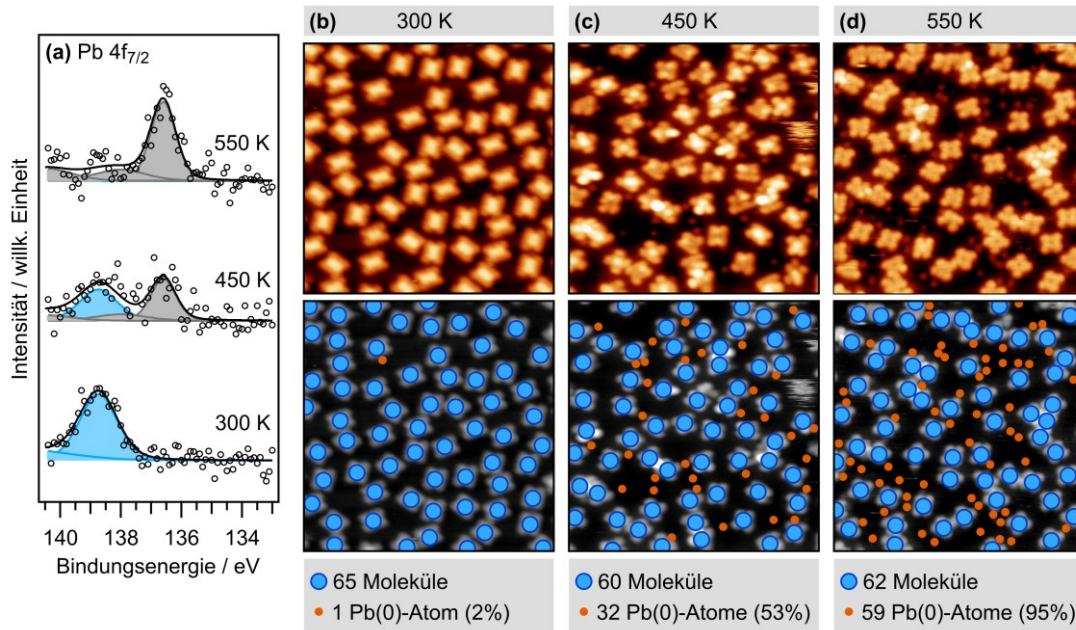


Abb. 14.07: Pb 4f_{7/2}-Spektren einer Pb(TPP)-Submonolage (0.25 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche nach der Deposition bei 300 K und nach Erhitzen auf 450 K bzw. 550 K (*a*). Zudem sind STM-Aufnahmen der Probe gezeigt (*b-d*), wobei in dem jeweils unteren Bild die Moleküle (*blaue Punkte*) und die freien Pb(0)-Atome (*orange farbene Punkte*) markiert sind. Aus der Anzahl der Moleküle sowie der Anzahl der Pb(0)-Atome wurde der Umsatz des Pb-Cu-Austauschs berechnet. Die STM-Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von 20×20 nm² ab. Tunnelparameter: (*b*) $U = -2.75$ V, $I = -0.13$ nA; (*c*) $U = -0.69$ V, $I = -0.16$ nA; (*d*) $U = -0.97$ V, $I = -0.23$ nA.

In Abb. 14.08 werden die Ergebnisse aus den STM-Aufnahmen und der XP-Spektren der Pb(TPP)-Submonolage (0.25 ML) mit denen der bereits gezeigten XP-Spektren der geschlossenen Monolage verglichen. Insgesamt ist eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten aus den STM-Aufnahmen und den XP-Spektren erkennbar. Zudem ist der Umsatz der Transmetallierung weitestgehend unabhängig vom Bedeckungsgrad und für die Pb(TPP)-Submonolage wurde ein analoges Verhalten zur geschlossenen Monolage beobachtet.

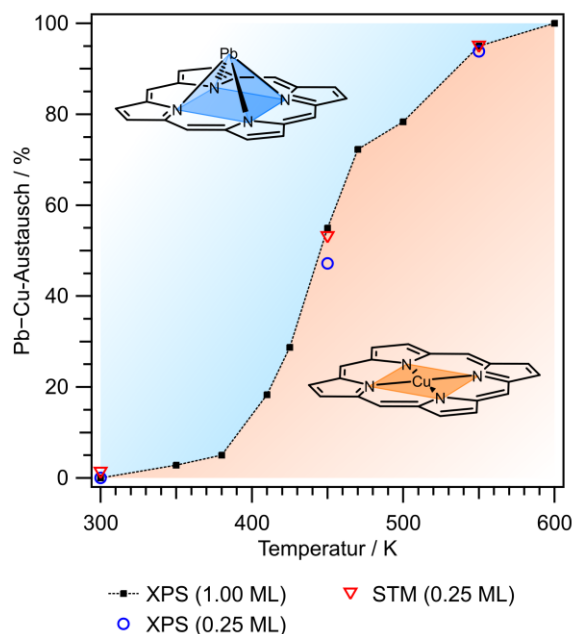


Abb. 14.08: Temperaturabhängigkeit des Pb–Cu-Austauschs von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche auf Basis der XP-Spektren einer Pb(TPP)-Monolage (*schwarzes Quadrat*) und einer Pb(TPP)-Submonolage (0.25 ML) auf Basis des Pb 4f_{7/2}-Signals (*blauer Kreis*) und STM-Aufnahmen (*rotes Dreieck*).

14.5 Zusammenfassung

Pb(TPP) unterliegt auf der Cu(111)-Oberfläche einer Transmetallierungsreaktion, wobei das zentrale Pb²⁺-Ion reduziert und durch ein Substratatom, welches im Zuge der Reaktion oxidiert wird, substituiert wird. Diese Reaktion, bei der Cu(TPP) und freie Pb(0)-Atome als Reaktionsprodukte auftreten, läuft bei Temperaturen oberhalb von 350 K ab. Nach Erhitzen einer Mono- bzw. einer Submonolage wird bei 600 K unabhängig vom Bedeckungsgrad der Cu(111)-Oberfläche ein vollständiger Umsatz von Pb(TPP) erreicht. Die Reaktion wurde anhand der Reduktion des Pb²⁺-Ions mittels XP-Spektren der Pb 4f-Region nachvollzogen. Neben der Transmetallierung wurde eine partielle Desorption der Monolage sowie eine Cyclodehydrierung des TPP-Liganden beobachtet. Mittels STM-Aufnahmen konnte die Adsorbatstruktur von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche näher charakterisiert werden. In der Submonolage liegt eine sogenannte invertierte Struktur des Pb(TPP)-Moleküls vor, bei der zwei der Pyrroleinheiten des Liganden senkrecht zur Substratoberfläche ausgerichtet sind. In dieser Struktur steht dem zentralen Bleiatom mehr Platz zur Verfügung als in der Struktur in der Gasphase, was anhand von periodischen DFT-Rechnungen bestätigt wurde. Nach Erhitzen der Pb(TPP)-Submonolage konnten unterschiedliche partielle Cyclodehydrierungsprodukte sowie freie Pb(0)-Atome als Nebenprodukt der Transmetallierungsreaktion mittels STM identifiziert werden.

Teil IV

Ionenstrahldeposition

1 Einführung und Vorarbeiten

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Konstruktionsarbeiten an einer Apparatur zur Überführung von Molekülen in eine HV-Kammer durchgeführt, welche Teil eines andauernden Forschungsprojekts in der Arbeitsgruppe J. M. Gottfried sind.^[550,551] Der Aufbau der Ionenstrahldeposition durch Elektrosprayionisation (engl. *electrospray ionization ion beam deposition*, ESI-IBD) orientiert sich an Arbeiten von S. Rauschenbach^[552], G. Rinke^[553] aus der Arbeitsgruppe K. Kern^[554-556]. Im nachfolgenden Kapitel werden der Aufbau und die Funktionsweise sowie vorgenommene Änderungen und Testmessungen beschrieben.

Die Präparation von Proben im UHV erfolgt in der Regel durch Molekularstrahlepitaxie, wobei die Moleküle als Reinsubstanz durch thermisches Verdampfen in die Gasphase gebracht und auf dem Substrat abgeschieden werden.^[557,558] Eine solche Probenpräparation ist beschränkt auf sublimierbare und thermisch stabile Präkursormoleküle. Viele interessante Verbindungen zur Funktionalisierung von Oberflächen, wie beispielsweise biologische Makromoleküle, unterliegen jedoch bereits bei moderaten Temperaturen einer thermischen Zersetzung und können nicht in einem solchen Verfahren eingesetzt werden.

Eine Alternative zur Molekularstrahlepitaxie stellt die direkte Überführung einer Substanz aus Lösung in eine UHV-Apparatur dar. Dabei wird eine Lösung des Analyten in einem inerten Trägergas durch ein Pulsventil direkt in das Vakuumsystem gesprüht und auf die Probenoberfläche gebracht. Dieses Verfahren kann beispielsweise mit dem kommerziell erhältlichen ALI-Aufbau (engl. *atomic layer injection*) der Firma BihurCrystal S.L.^[559,560] durchgeführt werden. Nachteile dieser

Methode können aufgrund der schwer kontrollierbaren Sprüheigenschaften, den vergleichsweise hohen Drücken während der Deposition oder Verunreinigungen, die während der Deposition in das UHV-System gebracht werden, entstehen. Die Präparation von hochreinen und geordneten Schichten mittels ALI stellt daher eine große Herausforderung dar, wobei bereits erste erfolgreiche Präparationen von C. K. Krug erzielt werden konnten.^[561,562]

Ein weiterer erfolgreicher Ansatz ist die Ionenstrahldeposition mittels ESI-IBD. Dabei werden Moleküle aus einer Lösung als freie Ionen in die Gasphase überführt und durch eine Kapillare in das Vakuumsystem gebracht. Diese Methode hat sich bereits bei der Deposition von unterschiedlichen Systemen auf Oberflächen bewährt, welche durch gewöhnliche Molekularstrahlepitaxie nicht zugänglich waren – darunter unter anderem Protein(-fragmente)^[554], Goldnanopartikel^[554] und Polythiophen-Ketten^[563]. Durch die Implementierung eines sogenannten *soft-landing* durch ein Bremsfeld konnte eine Vielzahl von weiteren Verbindungen intakt auf eine Oberfläche im UHV gebracht werden. Darunter sind Rhodamin-Farbstoffe^[555], der Reichardt-Farbstoff (2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat)^[564,565], Polyine^[556], ein anorganisches Wolframat ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$)^[566] sowie Polysaccharid-Ketten^[567].

Nach Vorbild der Apparatur von der Arbeitsgruppe K. Kern^[554–556] wurde von N. Bock und B. P. Klein eine ESI-IBD-Apparatur entworfen und installiert.^[550,551] Das Vakuumsystem enthält einen Ionentrichter und zwei Quadrupole sowie ein Einzellinsensystem zur Führung der Ionen durch die verschiedenen differentiellen Pumpstufen. Allerdings wurde die Apparatur nicht fertiggestellt und im Rahmen dieser Arbeit wurden konstruktive Veränderungen vorgenommen, welche im Folgenden beschrieben werden. Dabei wird zunächst lediglich die Apparatur bis nach dem ersten Quadrupol behandelt, hinter dem ein Detektor zur Strommessung für erste Testmessungen angebracht wurde.

2 Aufbau und Funktionsweise sowie vorgenommene Änderungen

2.1 Allgemeiner Aufbau und Beschreibung des Vakuumsystems

Bei dem geplanten Aufbau werden die Ionen unter Normaldruck durch Elektrosprayionisation außerhalb der Vakuumkammer erzeugt und durch vier differentielle Pumpstufen (T1, T2, T3, T4) in eine Hochvakuumkammer überführt (Abb. 2.01, a). Die Pumpstufen, welche durch schmale Blenden miteinander verbunden sind, bilden ein differentielles Pumpsystem.

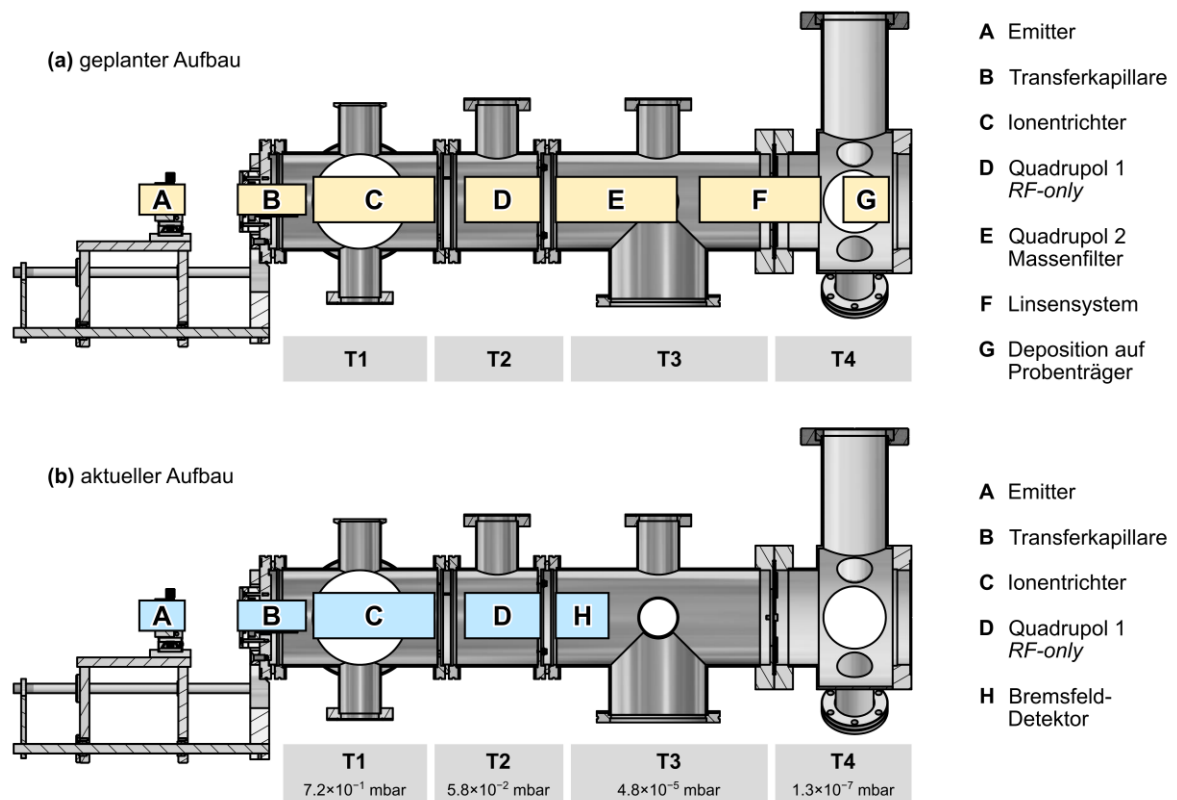


Abb. 2.01: Geplanter Aufbau (a) der Apparatur zur Ionenstrahldeposition durch Elektrosprayionisation und aktueller Aufbau (b) zur Inbetriebnahme des Ionentrichters und des ersten Quadrupols. Maßstab 1:8.

Über die Transferkapillare (B) gelangen die Ionen in die ersten Pumpstufen T1 und T2. Die erste Pumpstufe T1 wird über eine Okta 500 Wälzkolbenpumpe mit vorgeschalteter Duo 65 Drehschieberpumpe der Firma Pfeiffer Vacuum evakuiert. In der zweiten Pumpstufe T2 kommt eine entsprechende Okta 250 Wälzkolbenpumpe und eine Duo 35 Drehschieberpumpe zum Einsatz. Im aktuellen Aufbau (Abb. 2.01, b) wird in Betrieb ein Feinvakuum von 7.2×10^{-1} mbar und 5.8×10^{-2} mbar innerhalb der Pumpstufen T1 und T2 erzeugt (Tabelle 2.01). Die Stufen T3 und T4 werden jeweils über eine Turbomolekularpumpe mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen evakuiert, wobei über eine Turbovac 360C Pumpe der Firma Leybold ein Druck von 4.8×10^{-5} mbar in T3 und über eine HiPace 300 Pumpe der

Firma Pfeiffer Vacuum ein Druck von 1.3×10^{-7} mbar erreicht wird. Die Führung und die Fokussierung der Ionen in T1, T2 und T3 erfolgen durch elektrische Felder eines Ionentrichters (C), zweier elektrischer Quadrupole (D, E) und eines Einzellinsensystems (F). In T4 soll zuletzt die Deposition der Moleküle auf der Probe stattfinden.

Zudem ist geplant, das gesamte System an ein zweites Vakuumsystem anzuschließen, in welchem die Proben transferiert und analysiert (z.B. XPS, STM) werden können. Alternativ ist auch eine Überführung der Proben in einem sogenannten Vakuumkoffer denkbar.

Tabelle 2.01: Erreichte Drücke mit den angegebenen Druckmessgeräten der unterschiedlichen Pumpstufen T1, T2, T3 und T4 im aktuellen Aufbau.

Pumpstufe	Druckmessung	Druck
T1	Pirani	7.2×10^{-1} mbar
T2	Kaltkathode	5.8×10^{-2} mbar
T3	Kaltkathode	4.8×10^{-5} mbar
T4	Heißkathode	1.3×10^{-7} mbar

2.2 Elektrosprayionisation

Die Ionen werden zunächst durch Elektrosprayionisation^[568-570] außerhalb des Vakuumsystems erzeugt, wozu eine Lösung der Moleküle in die Emitterkapillare überführt wird. Diese wird vor der Transferkapillare des Vakuumsystems positioniert, während zwischen Emitter und Transferkapillare eine Hochspannung^{a)} angelegt wird. An der Spitze der schmalen Emitterkapillare wird dadurch ein starkes elektrisches Feld in der Größenordnung von $F_{\text{Emitter}} \approx 10^6$ V/m erzeugt.^[571] Unter Verwendung einer positiven Hochspannung kommt es zur Aufladung des Lösungsmittels und einer Anreicherung positiver Ladungsträger am vorderen Ende des Emitters. Hierbei bildet sich entlang des elektrischen Feldes ein Lösungsmittelkonus an der Öffnung der Emitterkapillare (Abb. 2.02, a). Wenn die Stärke des elektrischen Feldes an der Emitterspitze die Oberflächenspannung übersteigt, wird der sogenannte Taylor-Konus instabil und es bildet sich ein feiner Strahl aus (*stable cone jet*).^[572-574] Daneben kann es in Abhängigkeit der angelegten Spannung^[574] auch zur Ausbildung weiterer Sprühzustände, beispielsweise einem pulsierenden Strahl (*pulsating cone jet*) oder einem Mehrfachstrahl (*multi cone jet*) kommen. Aufgrund der Coulomb-Abstoßung der positiven Ladungsträger innerhalb eines Strahls löst sich dieser unterhalb des sogenannten Rayleigh-Limits in ein Aerosol aus feinen Tröpfchen auf. Durch das Verdampfen des Lösungsmittels nimmt die Größe der Tröpfchen mit der Zeit ab, was wiederum zu einer erhöhten Ladungsdichte führt (Abb. 2.02, b). Übersteigen die repulsiven Coulomb-Kräfte die Oberflächenspannung, lösen sich die Tröpfchen immer weiter auf bis teils freie Ionen in der Gasphase vorliegen.

^{a)} In dem verwendeten Aufbau wird die Hochspannung an die Lösung in der Emitterkapillare angelegt. Die Transferkapillare ist dabei geerdet. Über die Polarität zwischen beiden Bauteilen können entweder positiv geladene ($\varphi_{\text{Emitter}} > \varphi_{\text{Kapillare}}$, $U_{\text{Emitter}} > 0$) oder negativ geladene Ionen ($\varphi_{\text{Kapillare}} > \varphi_{\text{Emitter}}$, $U_{\text{Emitter}} < 0$) erzeugt werden. Nachfolgend wird nur auf die Erzeugung positiv geladener Ionen eingegangen.

Der genaue Mechanismus dieses Vorgangs wird insbesondere für Makromoleküle in der Literatur ausführlich diskutiert.^[571,575] Der gesamte Prozess wird von vielen sich gegenseitig beeinflussenden Faktoren bestimmt. Dazu gehören unter anderem die Flussgeschwindigkeit der Lösung im Emitter, die Wahl des Lösungsmittels, die Konzentration des Analyten, der Abstand des Emitters zur Apparatur und die angelegte Hochspannung.^[571]

In der verwendeten Einstellung wird die Hochspannung direkt an das Lösungsmittel im Emitter angelegt. Der Aufbau und Halterung des Emitters sind von der kommerziell erhältlichen Elektrospray-Apparatur UHV 4 der Firma Molecular Spray Ltd. übernommen. Der Analyt bzw. die Moleküle, welche in das HV-System überführt werden sollen, werden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer Spritze aufgenommen. Typischerweise werden dabei Analyt-Konzentrationen von 10^{-3} mol/L bis 10^{-7} mol/L verwendet.^[571] Die Spritze wird mit einer einstellbaren Spritzenpumpe in definierter Geschwindigkeit in die Emitterkapillare entleert. Gleichzeitig wird mit dem regelbaren Netzteil SHQ 126 der Firma iseg Spezialelektronik GmbH eine Hochspannung an die Lösung im Emitter angelegt. Dabei wird der zum Emitter fließende Strom ausgelesen. Bei dem Emitter handelt es sich um eine PicoTip® TaperTip™ Kapillare^{a)}. Diese Kapillare weist eine kegelförmige Spitze auf, was die Ausbildung eines stabilen Taylor-Konus unterstützt.^[574] Die Halterung des Emitters ist auf einem beweglichen Schlitten befestigt, wodurch der Abstand zwischen Emitter und Öffnung bzw. Transferkapillaren des Vakuumsystems eingestellt werden kann.

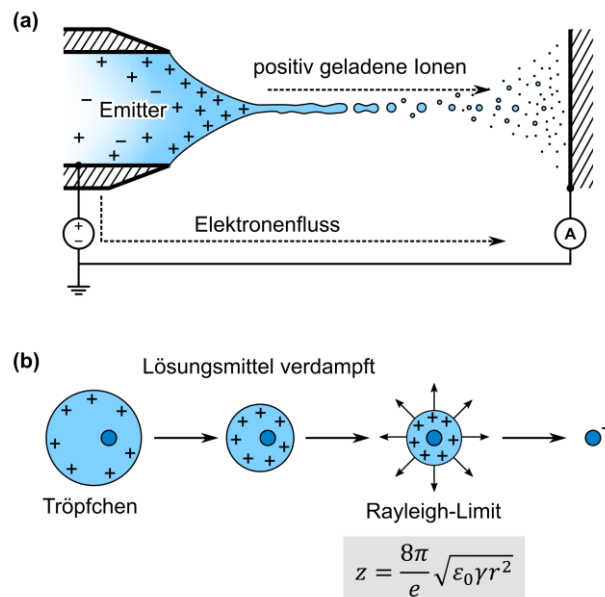


Abb. 2.02: Elektrosprayionisation durch Anlegen einer Spannung an der Lösung in einer Emitterkapillare zur Erzeugung positiv geladener Ionen (a). Adaptierte Darstellung^[570] des Mechanismus zur Ausbildung von Ionen in der Gasphase (b). Beim Unterschreiten der sogenannten Rayleigh-Grenze, ab der ein Tröpfchen stabil vorliegt, kommt es zur Coulomb-Explosion. z = Anzahl der Ladungsträger; e = Elementarladung; ϵ_0 = elektrische Feldkonstante; γ = Oberflächenspannung; r = Radius des Tröpfchens.

^{a)} PicoTip® Nanospray Emitters, New Objective Inc., TaperTip™ Bezeichnung MT320-100-3.5-5; Material = Edelstahl; Außendurchmesser = 320 μm ; Innendurchmesser = 100 μm ; Länge = 3.5 cm.

Die Effizienz der Elektrosprayionisation und die Transmission durch die Transferkapillare wird von den verwendeten Parametern, dem Lösungsmittel und dem Analyten bestimmt. Zur Anpassung der Einstellungen kann der Strom I_{Emitter} , welcher während der Elektrosprayionisation zum Emitter fließt, in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung U_{Emitter} herangezogen werden. Gleichzeitig kann der Strom an verschiedenen Bauteilen der Apparatur durch die auftreffenden Ionen gemessen werden – beispielsweise der Verluststrom an der Transferkapillare $I_{\text{Kapillare}}$, welche sich gegenüber dem Emitter befindet (Abb. 2.03). Anhand dieses Verluststroms kann die Menge an Ionen, welche in das Innere der Apparatur gelangen, abgeschätzt werden.^[576] Der Transmissionsstrom ΔI berechnet sich aus der Differenz $I_{\text{Emitter}} - I_{\text{Kapillare}}$. Zum Auslesen der einzelnen Parameter wurde das Programm *readout_GUI.py* entwickelt, mit dem die Messwerte der unterschiedlichen Geräte erhoben und in Echtzeit graphisch aufgetragen werden können (S. 257).

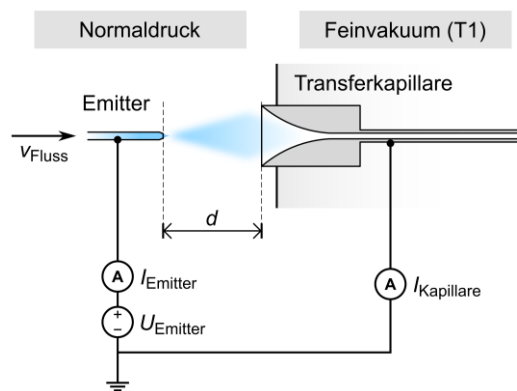


Abb. 2.03: Messaufbau und Schaltung des Emitters für die Elektrosprayionisation. Das Schaltzeichen der Hochspannungsquelle am Emitter bezieht sich auf die Erzeugung positiv geladener Ionen.

Nachfolgend wird exemplarisch auf den Einfluss der Fließgeschwindigkeit v auf den Transmissionsstrom eingegangen. In der Literatur wird üblicherweise eine Geschwindigkeit zwischen $1 \mu\text{L}/\text{min}$ und $20 \mu\text{L}/\text{min}$ verwendet.^[570] In dem hier beschriebenen Experiment wurde ein $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemisch von $3 : 1$ ohne Analyt eingesetzt. Der Emitterstrom I_{Emitter} steigt bis zu einer Geschwindigkeit von $15.0 \mu\text{L}/\text{min}$ stetig an (Abb. 2.04, a). Eine weitere Erhöhung auf $17.5 \mu\text{L}/\text{min}$ führt erneut zu einem Rückgang des Emitterstroms. Ein möglicher Grund ist die Entstehung von größeren und weniger geladenen Tröpfchen bei hohen Fließgeschwindigkeiten.^[577] Der Verluststrom an der Kapillare $I_{\text{Kapillare}}$ zeigt im Allgemeinen einen analogen Verlauf. Der Transmissionsstrom ΔI aus der Differenz der beiden gemessenen Größen macht allerdings deutlich, dass geringere Fließgeschwindigkeiten für die Überführung der Ionen in das Vakuumsystem von Vorteil sind (Abb. 2.04, b). Der Anteil der durchgelassenen Ionen T liegt bei $1.8 \mu\text{L}/\text{min}$ über 50% und nimmt mit steigender Fließgeschwindigkeit rapide ab (Abb. 2.04, c). Dieses Verhalten kann wiederum auf die Größe der Anfangströpfchen, welche sich aus dem Taylor-Konus bilden, zurückgeführt werden. Infolge höhere Fließgeschwindigkeiten entstehen dabei größere Anfangströpfchen.^[574,577] Durch Verdampfen des Lösungsmittels in diesen größeren Tröpfchen können zum einen höhere Raumladungen entstehen als in kleineren Anfangströpfchen, wodurch es zu einer größeren Expansion der Ionenwolke durch Coulomb-Abstoßung auf der Flugbahn zwischen Emitter und Transferkapillare kommt. Zum anderen dauert das Verdampfen des Lösungsmittels bei größeren

Anfangströpfchen wesentlich länger. Beide Effekte – die Expansion der Ionenwolke und die unvollständige Desolvatisierung – werden in der Literatur als Erklärung für das beobachtete Verhalten genannt.^[577]

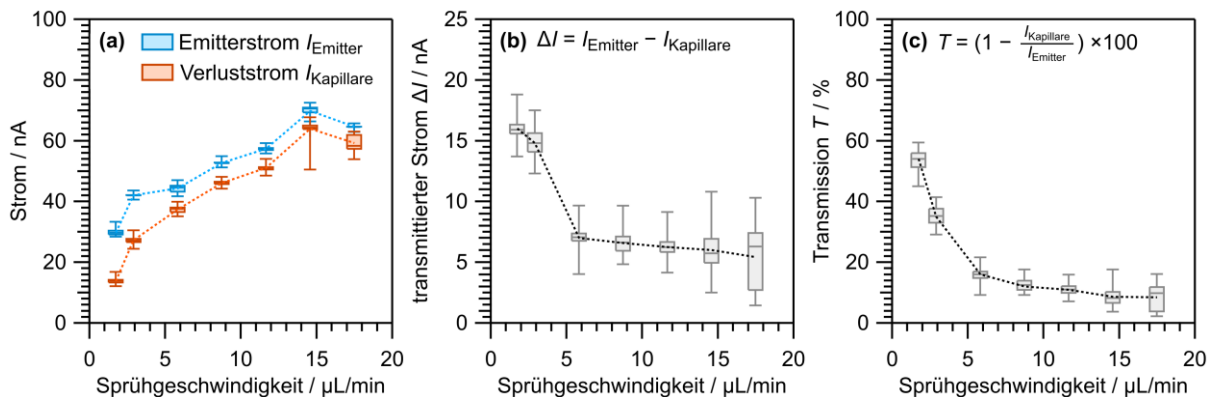


Abb. 2.04: Einfluss der Sprühgeschwindigkeit (a) eines $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ -Gemischs von 3:1 auf den Emitterstrom I_{Emitter} (blau) sowie auf den Verluststrom an der Transferkapillare $I_{\text{Kapillare}}$ (rot). Aus den beiden Größen lässt sich der transmittierte Strom ΔI und die Transmission T in Prozent erhalten. Verwendete Parameter: $d = -2.0$ mm, $U_{\text{Emitter}} = 1900$ V, $T_{\text{Kapillare}} = 115$ °C.

2.3 Transferkapillare

Eine wesentliche Herausforderung bei der Ionenstrahldeposition ist das Erreichen, einer maximalen Transmission der Ionen in das Vakuumsystem.^[576] Die Transferkapillare bildet den Übergang zur ersten differentiellen Pumpstufe und stellt gleichzeitig die Gegenelektrode zum Emitter dar. Die Überführung der Ionen durch die Transferkapillare in das Vakuumsystem ist im Allgemeinen mit hohen Verlusten verbunden.^[576] Diese Verluste können durch eine Expansion der Ionenwolke aufgrund der Coulomb-Abstoßung infolge der hohen Raumladung auftreten.^[576,578] Weitere kritische Faktoren sind die Diffusion der Ionen, deren Transport entlang des elektrischen Feldes sowie turbulente Strömungen.^[576–578] Wie bereits beschrieben können Verluste durch die Einstellung des Emitters, beispielsweise der Flussrate v , verringert werden. Entscheidenden Einfluss haben außerdem der Durchmesser, die Länge sowie die Temperatur der Kapillaren. Zudem wurden verschiedene Formen in der Literatur diskutiert, wie eine trichterförmige Öffnung^[576,579] oder Ausgang^[580] der Kapillaren, welche deutlich höhere Ionentransmissionen zeigen.

Die hier verwendete Kapillare stammt aus der Arbeitsgruppe K. Kern und weist eine trichterförmige Öffnung auf. Die hydrodynamische Form des Bauteils soll die Bewegung der Ionen in das Vakuumsystem beschleunigen und so der Expansion der Ionenwolke entgegenwirken.^[576] Der geschwungene trichterförmige Einlass wurde durch funkenerosives Abtragen aus einem Edelstrahlzylinder in der Arbeitsgruppe K. Kern hergestellt. Dieser ist mit der Kapillare (Innendurchmesser = 0.75 mm, Länge 96 mm) verschweißt (Abb. 2.05).

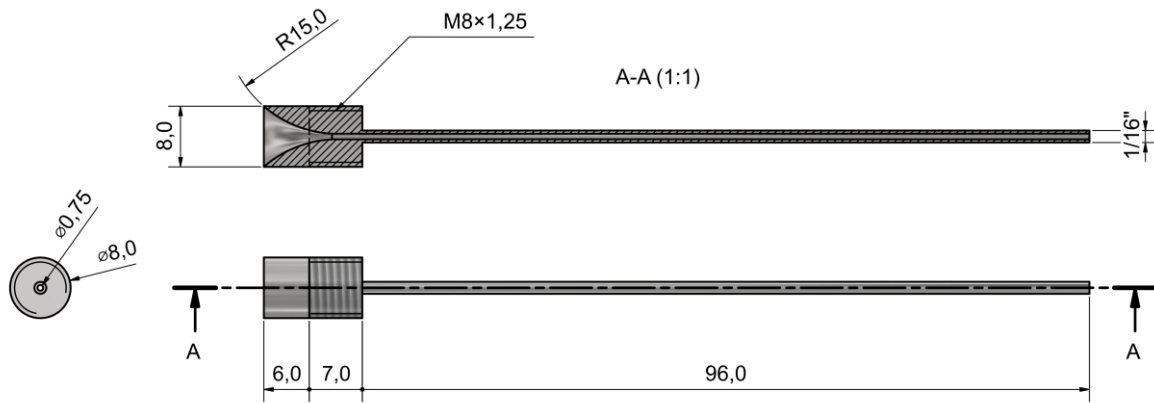


Abb. 2.05: Abmessungen der aktuell verwendeten hydrodynamischen Kapillare aus Edelstahl. Länge der Kapillare 96.0 mm (ohne Trichter); 0.75 mm Innendurchmesser; 1/16" Außendurchmesser (etwa 1.6 mm). Maßstab 1:1.

Die Transferkapillare wird in einen elektrisch isolierten Kupferblock eingeführt und mit einem M8-Gewinde am Zylinder fest verschraubt. Der Kupferblock ist mit einer elektrischen SHV-Durchführung verbunden, worüber die Kapillare geerdet oder der Verluststrom $I_{\text{Kapillare}}$ abgegriffen werden kann. Der Kupferblock kann über sechs Heizpatronen (je 30 W) erwärmt und die Temperatur der Kapillare über ein Thermoelement ausgelesen werden. Im aktuellen Aufbau steht die Kapillare im elektrischen Kontakt mit dem Thermoelement, wodurch es zu einer Beeinflussung der Messung des Verluststroms durch die Bestimmung der Thermospannung kommen kann.

2.4 Ionentrichter

In der ersten Pumpstufe T1 befindet sich hinter der Transferkapillare ein Ionentrichter. In T1 herrschen bei Betrieb der Apparatur mit 7.2×10^{-1} mbar relativ hohe Drücke, wodurch es zu vergleichsweise vielen Stößen der Gasteilchen kommt. Der Ionentrichter dient dazu die Ionenwolke, welche aus der Transferkapillare in T1 strömt, einzufangen. Dabei sollen die Ionen stoßgetrieben fokussiert und in Richtung der nachfolgenden Pumpstufe T2 beschleunigt werden.^[581–583]

Im Allgemeinen besteht der Aufbau eines Ionentrichters (Abb. 2.06) aus mehreren Ringelektroden, deren Innendurchmesser von der ersten bis zur letzten Elektrode (in Richtung des Ionenflusses) abnimmt^[581–585]. An die Elektroden wird eine sinusförmige Wechselspannung im Radiofrequenzbereich angelegt, wobei jeweils benachbarte Ringe eine Phasenverschiebung der Wechselspannung von 180° aufweisen (Abb. 2.06, a). Das daraus resultierende effektive Potential zeigt einen steilen Anstieg nahe der Elektrodenoberfläche und eine fast feldfreie Region entlang der zentralen Achse des Ionentrichters.^[583] Durch das Anlegen der Wechselspannung wird daher die Ionenwolke im Innern des Trichters festgehalten. An den Elektroden wird zudem eine Gleichspannung angelegt (Abb. 2.06, b). Gewöhnlich nimmt die Gleichspannung von der ersten bis zur letzten Elektrode mit einem linearen Gradienten ab, wodurch die Ionen innerhalb des Trichters entlang der zentralen Achse in Richtung der nächsten Pumpstufe bewegt werden.^[583] Insgesamt werden auf diese Weise die Ionen fokussiert und über eine Blende in die nächste Pumpstufe überführt.

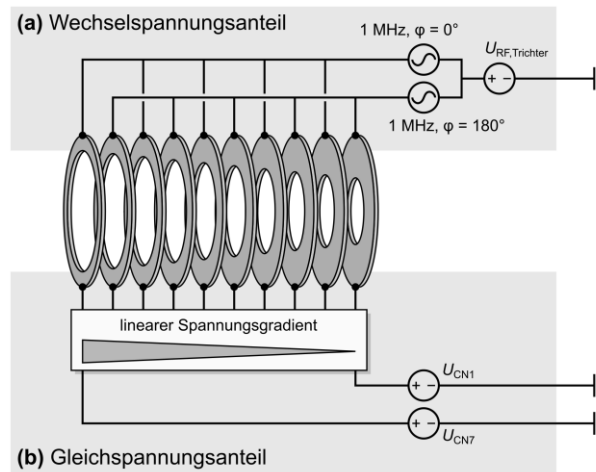


Abb. 2.06: Schematische Darstellung des Aufbaus eines Ionentrichters aus Ringelektroden deren Innendurchmesser kontinuierlich abnimmt. Das Potential der Elektroden setzt sich zum einen aus einem Wechselspannungsanteil (a) zusammen, wobei benachbarte Elektroden jeweils eine Phasenverschiebung der Spannung von 180° aufweisen. Zum anderen wird eine Gleichspannungsanteil (b) an die Elektroden angelegt, deren Wert mit einem linearen Gradienten von U_{CN7} auf U_{CN1} abnimmt. $U_{RF,Trichter}$ bezeichnet die Versorgungsspannung der RF-Generatoren, U_{CN1} und U_{CN7} die Gleichspannungen zur Erzeugung des Spannungsgradienten. Der aktuell verwendete Ionentrichter weicht von dem dargestellten Trichter ab und besteht insgesamt aus 82 Ringelektroden.

Der aktuell verwendete Ionentrichter besteht aus insgesamt 82 Ringelektroden und wurde von B. P. Klein konstruiert^[551] und von N. Bock^[550] im Detail beschrieben. Dabei stellen Elektrode 2 bis 81 den eigentlichen Ionentrichter dar. Die in Ionen-Flugrichtung erste Elektrode ist elektrisch mit der Vakuumkammer und damit mit der Erdung verbunden. Die letzte bzw. 82. Elektrode ist elektrisch isoliert und mit einer SHV-Vakuumdurchführung kontaktiert (Abb. 2.07, b). Somit kann diese Elektrode im Betrieb entweder geerdet oder zur Bestimmung des Verluststroms verwendet werden. Das Anlegen der Spannungen und die Kontaktierung der Ringelektroden erfolgt über eine Platine von CGC Instruments (Abb. 2.07, a). Tabelle 2.02 fasst die Belegung der einzelnen Anschlüsse zusammen. Die Versorgung mit der Gleichspannung besteht über eine elektrische DE-9-Sub-Vakuumdurchführung (c). Der RF-Generator zur Erzeugung der Wechselspannung wird an der SHV-Vakuumdurchführung angeschlossen (b).

Tabelle 2.02: Bezeichnung und Funktion der Anschlüsse auf der Platine von CGC Instruments des Ionentrichters.

PIN	Beschreibung der Funktion
CN1	Endwert des Gleichspannungsgradienten
CN2	Wechselspannung (1 MHz, $\varphi = 0^\circ$)
CN3	Masse/Erdung
CN4	Wechselspannung (1 MHz, $\varphi = 180^\circ$)
CN5	Masse/Erdung
CN6	Nichtlinearer Gleichspannungsgradient (optional)
CN7	Startwert des Gleichspannungsgradienten

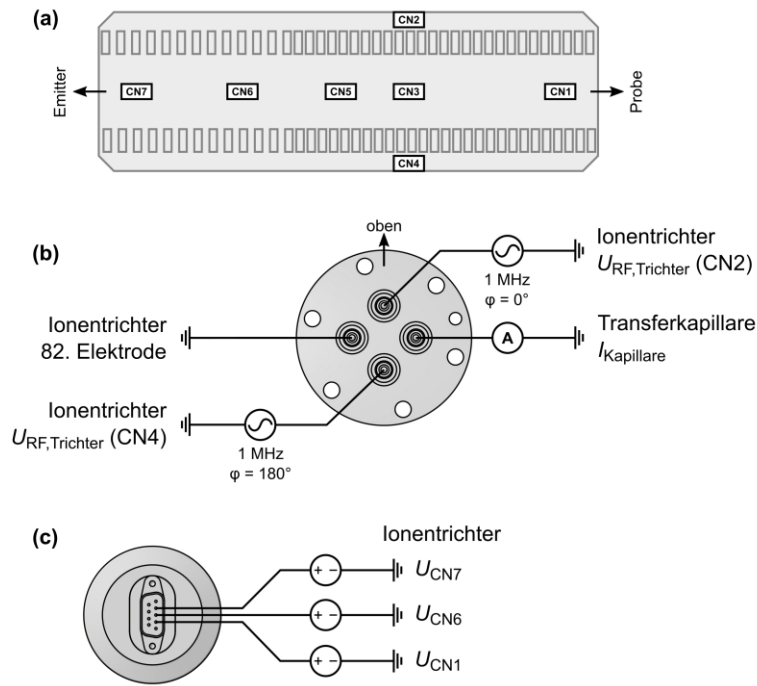


Abb. 2.07: Skizze der Steuerplatine des Ionentrichters von CGC Instruments mit Kennzeichnung relevanter Anschlüsse (a). Belegung der Ausgänge der elektrischen BNC-Vakuumdurchführung der Pumpstufe T2 (b). Belegung der neunpoligen elektrischen DE-9-Sub-Vakuumdurchführung (c). Das Schaltzeichen in (c) der Gleichspannungsquelle an den Anschlüssen U_{CN1} , U_{CN6} und U_{CN7} bezieht sich auf die Ionendeposition positiv geladener Ionen. Zur Deposition negativ geladener Ionen wird das Vorzeichen entsprechend umgekehrt.

Die Kapazität des Ionentrichters wurde vor Verwendung mit dem Kapazitätsmessgerät AE20204 der Firma ASCEL bestimmt um die Abstimmung der RF-Spannungsquelle auf das Bauteil zu gewährleisten. Der Wert weicht nur leicht von der geplanten Kapazität ab (Tabelle 2.03).

Tabelle 2.03: Geplante (nach Herstellerangaben) und tatsächliche Kapazität C des Ionentrichters im aktuellen Aufbau.

	C
geplante Kapazität	1.07 nF
vorherige Kapazität ^{*)}	1.13 nF
aktuelle Kapazität	1.11 nF

^{*)} Vergleichswert aus Vorarbeiten von N. Bock.^[550]

Die Funktion des Ionentrichters wurde mit einem $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemisch von 3 : 1 in Abhängigkeit der Versorgungsspannung des RF-Generators $U_{\text{RF,Trichter}}$ und des Gleichspannungsgradienten überprüft (Abb. 2.08). Die Transmission der Ionen wurde durch Messung des Verluststroms $I_{\text{Quadrupol}}$ an den Stabelektroden des Quadrupols in der nachfolgenden Pumpstufe T2 in Relation zum Emittierstrom I_{Emittier} abgeschätzt. Dabei wurde der Spannungsgradient über die Spannung U_{CN7} , welche den Startwert des Gradienten festlegt, im Bereich zwischen 100 V und 200 V variiert. Der Endwert U_{CN1} wurde konstant auf 20 V gehalten. Die Höhe des Gradienten zeigt keinen Einfluss auf die Transmission der Ionen (Abb. 2.08, a–c). Hingegen hat die Versorgungsspannung des RF-Generators $U_{\text{RF,Trichter}}$ einen hohen Einfluss auf die Transmission (Abb. 2.08, d–f). Zwischen $U_{\text{RF,Trichter}}$ von 2 V und 4 V wird dabei

die höchste Transmission erhalten, was einer Amplitude der Wechselspannung von 10 V bis 30 V entspricht.

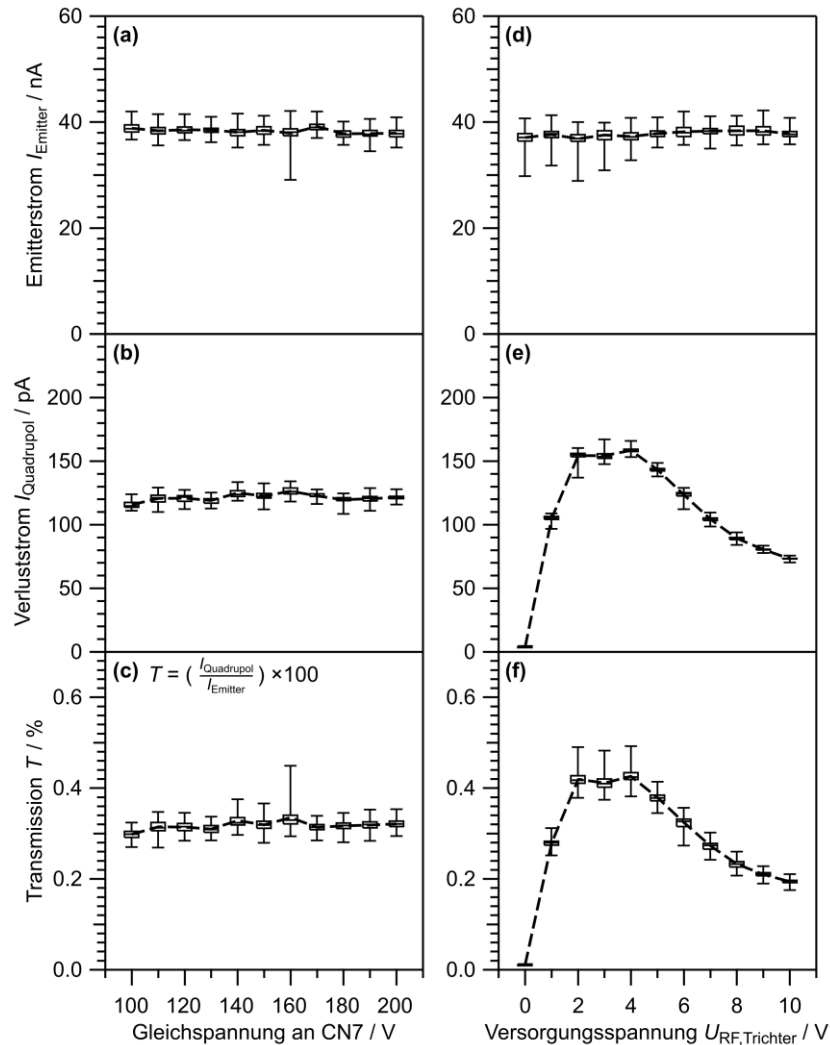


Abb. 2.08: Bestimmung der Transmission eines $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemischs von 3 : 1 aus dem Emittterstrom I_{Emitter} und dem Detektorstrom $I_{\text{Quadrupol}}$ (an den Stabelektroden) in Abhängigkeit des Gleichspannungsgradienten (a–c) und der Versorgungsspannung des RF-Generators vom Ionentrichter (d–f). Verwendete Parameter: $\nu = 3 \mu\text{L}/\text{min}$, $d = -2.0 \text{ mm}$, $U_{\text{Emitter}} = 1900 \text{ V}$, $T_{\text{Kapillare}} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.5 Quadrupole

Im Allgemeinen besteht ein Quadrupol-Massenfilter aus vier Stabelektroden, welche symmetrisch um eine Achse angeordnet sind (Abb. 2.09, a).^[586,587] Die jeweils gegenüberliegenden Elektroden liegen auf gleichem Potential. Die angelegte Spannung $U(t)$ besteht in der Regel aus einem zeitunabhängigen Gleichspannungsanteil (U_0) und einem Wechselspannungsanteil ($V \cdot \cos \omega t$, mit V : Amplitude und ω : Kreisfrequenz $2\pi f$). Bei der Betrachtung positiver Ladungsträger führt ein positives Potential gegenüberliegender Elektroden zu einer Fokussierung der Teilchen in der entsprechenden Ebene (Abb. 2.09, b). Ein negatives Potential in der orthogonalen Ebene führt hingegen zu einer Defokussierung der positiven Ladungsträger (Abb. 2.09, c).^[588] In Abhängigkeit der Masse und Ladung der Ionen (m/z -Verhältnis) wirkt sich dieser Effekt unterschiedlich stark auf die Trajektorie des Teilchens aus.

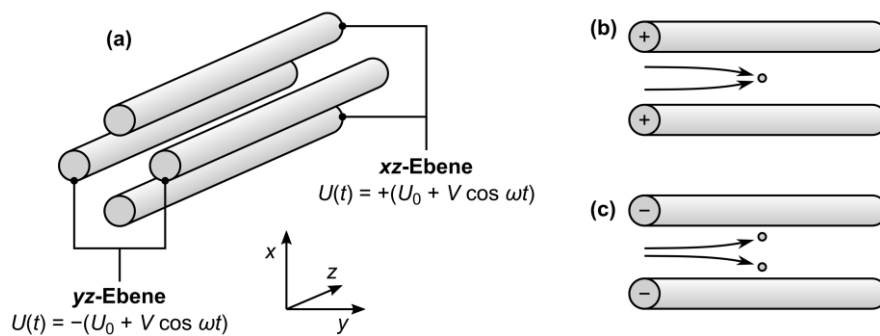


Abb. 2.09: Aufbau eines Quadrupols (a) und Bewegung positiv geladener Ionen entlang der Ebene auf zwei Stabelektroden positiven Potentials (b) und negativen Potentials (c). Das positive Potential an den Stabelektroden wirkt fokussierend und das negative Potential defokussierend auf die positiven Ionen relativ zur zentralen Achse.

Durch die Kombination von Gleichspannungs- und Wechselspannungsanteil lassen sich mit Aufbau der vier Stabelektroden ein Hochpass- und ein Tiefpass-Massenfilter erzeugen (Abb. 2.10). Während die Flugbahn von kleinen oder stark positiv geladenen Ionen durch den Wechselspannungsanteil stark beeinflusst wird, wirkt auf große Ionen lediglich das mittlere Potential. Im Hochpass-Massenfilter werden erstere durch den Wechselspannungsanteil von der zentralen Achse des Quadrupols abgelenkt. Nach Berührung der Stabelektroden auf der xz -Ebene werden die Ionen neutralisiert und somit aus dem Ionenstrahl entfernt. Auf die großen Ionen wirkt hingegen nur die mittlere positive Spannung, welche zu einer Fokussierung auf der zentralen Achse des Quadrupols führt (Abb. 2.10, a). Im Tiefpass-Massenfilter ist die mittlere Spannung negativ und führt zu einer Defokussierung der großen Ionen. Kleine Ionen werden indessen von dem geringen positiven Wechselspannungsanteil auf einer stabilen Trajektorie gehalten (Abb. 2.10, b).

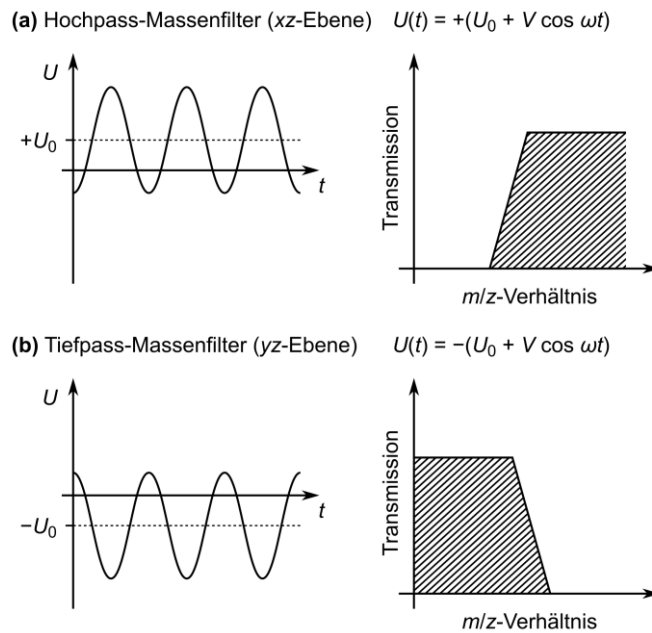


Abb. 2.10: Zeitabhängiges Potential $U(t)$ an den Stabelektroden eines Quadrupols und massenselektive Transmission von positiv geladenen Ionen für den Hochpass-Massenfilter in der xz -Ebene (a) und den Tiefpass-Massenfilter in der yz -Ebene (b).

Ein Ion im Transmissionsbereich beider Filter besitzt eine stabile Trajektorie und passiert den Quadrupol. Eine mathematische Herleitung eines Quadrupol-Massenfilters erfolgt in der Literatur.^[586–589] Daraus geht hervor, dass ein Quadrupol, welcher ausschließlich mit einer Wechselspannung betrieben wird, den weitesten Transmissionsbereich besitzt. Ein solcher sogenannter *RF-only*-Modus wird häufig verwendet, um Ionen ungefiltert über eine Distanz zu führen.^[588] Da der erste Quadrupol die Ionen in die Pumpstufe T3 überführen soll, wird dieser lediglich mit einer Wechselspannung betrieben.

In der geplanten Apparatur sind zwei Quadrupole in T2 und T3 vorgesehen. Im aktuellen Aufbau ist lediglich der erste Quadrupol in T2 enthalten. Dieser besteht aus vier Edelstahl-Stabelektroden (1.4404 Edelstahl) von 6 mm Durchmesser und einer Länge von 100 mm (Abb. 2.11, a). Bei der Kontaktierung der Stabelektroden ergaben sich zuvor Probleme, die zu elektrischen Überschlüssen führten.^[550,551] Mit dem hier vorgestellten Aufbau konnten diese Probleme behoben werden. Die Stäbe sind dabei in einem Abstand r_0 von 5 mm um die zentrale Achse angeordnet. In dieser Position werden die Stäbe von zwei elektrisch isolierenden Ringen aus Polyetheretherketon (PEEK) gehalten (Anhang B-1.01, S. 385). Dazu besitzen die Elektroden je zwei M3-Gewindesacklöcher an denen sie mit den Ringen fest verschraubt sind. Die elektrische Kontaktierung der Elektroden erfolgt über M3-Schrauben des vorderen PEEK-Rings (in Richtung des Emitters). Die M3-Schrauben der jeweils gegenüberliegenden Elektroden sind über zwei Ringkabelschuhe mit zwei Enden eines geteilten versilberten Kupferkabels (Durchmesser = 1 mm) fest verbunden. Die Kabelverbindungen zu den Ringkabelschuhen weisen zueinander die gleiche Länge auf und sind an die elektrische SHV-Vakuumdurchführung der Pumpstufe T3 angeschlossen. Die PEEK-Ringe mit den Stabelektroden sind in ein Edelstahlgehäuse verschraubt, welches über die Kammer elektrisch geerdet ist (Abb. 2.11, b). Der Quadrupol wird mit einem Radiofrequenzgenerator der

Firma CGC Instruments mit einer 1 MHz Wechselspannung versorgt. Die Amplitude kann über die Versorgungsspannung des RF-Generators eingestellt werden.

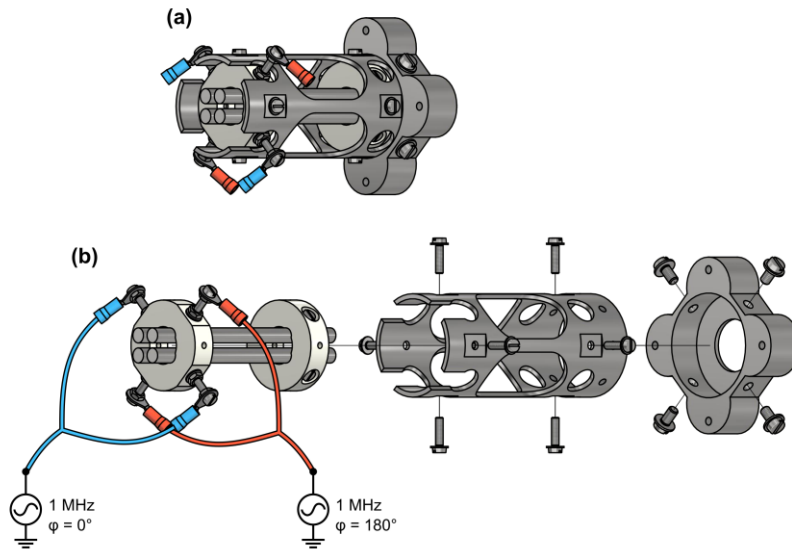


Abb. 2.11: Isometrische Darstellung des Quadrupols (a). Explosionszeichnung und elektronische Kontaktierung der Stabelektroden (b). Die Kontaktierung erfolgt durch zwei gleichlange versilberte Kupferkabel, welche über Ringkabelschuhe an den Elektroden verschraubt sind. Die Stabelektroden werden durch zwei Kunststoffringe (PEEK) gehalten und sind elektrisch voneinander isoliert. Maßstab 1:3.

Die Kapazität des Quadrupols wurde vor Verwendung mit dem Kapazitätsmessgerät AE20204 der Firma ASCEL bestimmt, um die Abstimmung der RF-Spannungsquellen auf das Bauteil zu gewährleisten. Der Wert liegt mit 28 pF im Bereich der geplanten Kapazität und ist deutlich niedriger als die bestimmte Kapazität des vorherigen Aufbaus (Tabelle 2.04).

Tabelle 2.04: Geplante und tatsächliche Kapazität C des ersten Quadrupols im aktuellen Aufbau.

	C
geplante Kapazität	25 pF
vorherige Kapazität ^{*)}	46 pF
aktuelle Kapazität	28 pF

^{*)} Vergleichswert aus Vorarbeiten von N. Bock^[550] mit einer anderen Kontaktierung der Stabelektroden des Quadrupols.

Die Funktion des Quadrupols wurde mit einem $\text{CH}_3\text{OH} : \text{H}_2\text{O}$ -Lösungsmittelgemisch von 3 : 1 in Abhängigkeit der Versorgungsspannung des RF-Generators (Abb. 2.12) erprobt. Zur Bestimmung der Transmission werden an dieser Stelle der Emitterstrom I_{Emitter} und der Strom durch die auftreffenden Ionen auf der Detektorplatte I_{Detektor} herangezogen. Im Bereich einer Versorgungsspannung $U_{\text{RF, Quadrupol}}$ zwischen 0 V und 10 V liegt der Anteil der transmittierten Ionen T bei unter 0.01% des Emitterstroms I_{Emitter} . In diesem Bereich erzeugt der RF-Generator keine stabile Wechselspannung. Bei höheren Versorgungsspannungen steigt die Transmission bis 0.02% an und erreicht ab 14 V ein Plateau.

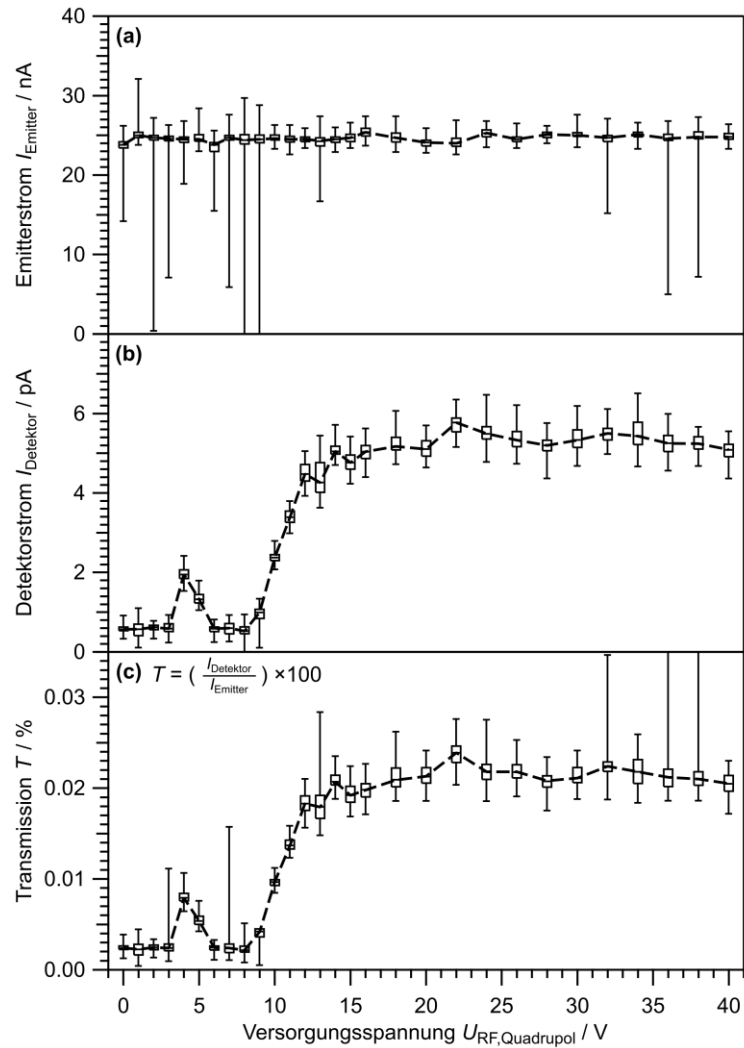


Abb. 2.12: Emittersstrom $I_{Emitter}$ (a) und Detektorstrom $I_{Detektor}$ (b) sowie Transmission (c) eines $CH_3OH : H_2O$ -Lösungsmittelgemischs von 3 : 1 in Abhängigkeit der Versorgungsspannung des RF-Generators $U_{RF,Quadrupol}$ vom ersten Quadrupol. Verwendete Parameter: $\nu = 3 \mu L/min$, $d = -2.0 \text{ mm}$, $U_{Emitter} = 1900 \text{ V}$, $T_{Kapillare} = 140 \text{ }^\circ\text{C}$, $U_{RF,Trichter} = 3 \text{ V}$, $U_{CN1} = 20 \text{ V}$, $U_{CN7} = 160 \text{ V}$.

2.6 Detektor

In dem geplanten Aufbau ist in der Pumpstufe T3 ein zweiter Quadrupol vorgesehen, welcher als Massenfiter betrieben werden soll. Dieser soll die Ionen des Lösungsmittels herausfiltern und den Analyten in die letzte Pumpstufe T4 überführen, wo die Deposition auf die Probe erfolgt. Im aktuellen Aufbau befindet sich in T3 ein Detektor zum Abschätzen der Ionen-Transmission des Ionentrichters und des ersten Quadrupols. Dieser ist eine Abwandlung des von B. P. Klein entworfenen Bremsfeld-Detektors.^[550,551]

Der Detektor (Abb. 2.13) besteht aus drei Elektrodenplatten, welche hintereinander angeordnet sind. Zwischen den Elektroden befinden sich elektrische Isolatoren aus PEEK. Die vorderen beiden Elektroden weisen eine quadratische Öffnung von $1 \times 1 \text{ cm}$ auf. Über der Öffnung der mittleren Elektrode ist ein

Nickel-Netz^{a)} angebracht. An der hinteren durchgehenden Elektrode wird der Strom gemessen, der durch die auftreffenden Ionen erzeugt wird. An der mittleren Elektrode mit dem Nickel-Netz kann eine Spannung zur Erzeugung eines Bremsfeldes angelegt werden, während die vordere Elektrode Kontakt zu Erdung hat und zur Erzeugung eines homogenen Bremsfeldes dient. An dieser Elektrode ist ebenfalls ein Nickel-Netz vorgesehen, um die Homogenität des Feldes zu gewährleisten.^[553] Der Detektor wird durch eine Halterung aus Aluminium (Anhang B-1.02, S. 386) an den Sockel des zweiten Quadrupols befestigt und mit der Blende, welche die Pumpstufen T2 und T3 trennt, fest verschraubt (Abb. 2.14).

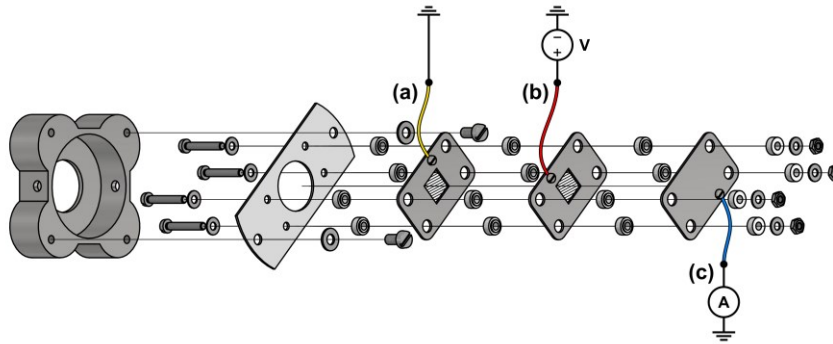


Abb. 2.13: Explosionszeichnung des Ionendetektors inklusive Bremsgitter, welcher hinter dem ersten Quadrupol liegt. Die Blende (a) ist elektrisch geerdet. Um ein gleichmäßiges elektrisches Feld zu generieren ist hier ein Drahtnetz vorgesehen, welches über der Blende liegt (*schraffiert*). An das dahinterliegende Bremsgitter (b) kann eine Spannung angelegt werden. Die Detektion der Ionen erfolgt an der elektrisch isolierten Detektorplatte (c). Maßstab 1:3.

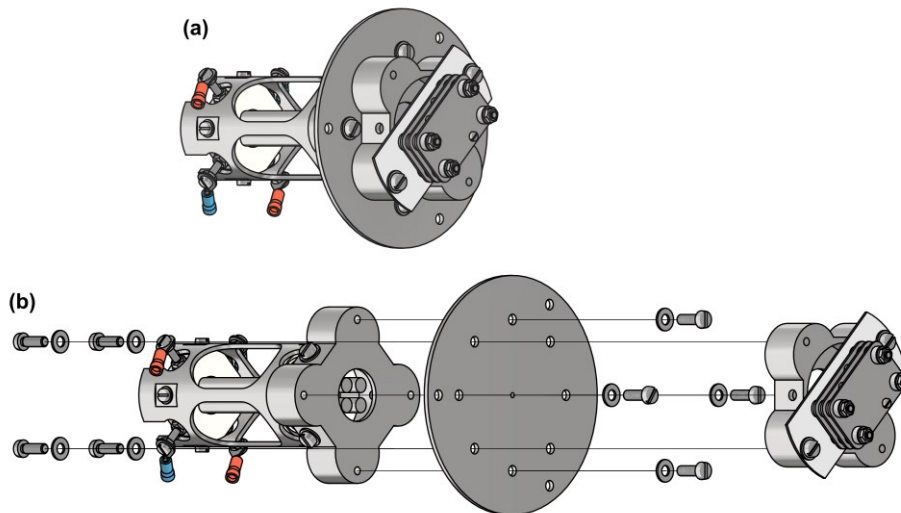


Abb. 2.14: Isometrische Darstellung der Verbindung des ersten Quadrupols mit dem Ionendetektor (a). Beide Bauteile werden durch eine Metallplatte mit einer kleinen Blende (Durchmesser = 2.0 mm) getrennt, welche gleichzeitig den Übergang zwischen Pumpstufe T2 und T3 darstellt. Entsprechende Explosionszeichnung (b). Maßstab 1:3.

^{a)} MicroMesh[®] Nickel-Netz (BM0020 – 1238) der Firma Industrial Netting mit 20 Drähten per Inch und einer offenen Fläche von 95%.

3 Python-Programm zum Auslesen verschiedener Geräte

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Software entwickelt, um verschiedene Messgeräte auszulesen. Diese dient der Unterstützung bei der Optimierung von elektrischen Bauteilen in der ESI-IBD-Apparatur durch eine übersichtliche Darstellung der Messwerte in Echtzeit. Das hier vorgestellte Programm dient insbesondere zum Auslesen von Strommessgeräten der Firma Keithley Instruments Corporation und des Hochspannungsnetzteils SHQ 126 der Firma iseg Spezialelektronik GmbH. Das erstellte Protokoll übernimmt die Kommunikation mit den jeweiligen Geräten über die serielle Schnittstelle RS-232. Der Anschluss an den Computer erfolgt entweder über eine vorhandene RS-232-Buchse oder alternativ über einen Konverter von USB auf RS-232. Die Software kann ohne zusätzlichen Aufwand um zusätzliche Geräte erweitert werden. Als ein Beispiel dafür ist die Kommunikation mit einem programmierbaren Mikrocontroller (z.B. ein 8-Bit Mikrocontroller ATmega32U4 der Firma Atmel) implementiert, mit dem eine Temperaturmessung vorgenommen werden kann.

Das Programm wurde in der Programmiersprache Python 3 in zwei Varianten realisiert. Die Version *readout.py* schreibt die ausgelesenen Werte in die Standardausgabe (stdout), welche im Terminal in Echtzeit verfolgt werden kann und welche parallel in einer Logdatei gespeichert wird. Die Logdatei trägt als Dateinamen den Zeitstempel des Programmstarts (Format: YYYYMMDD_HHMMSS.dat) und wird in das Ausführungsverzeichnis geschrieben. Die Version *readout_GUI.py* bietet zudem eine Benutzeroberfläche mit einer graphischen Echtzeitauftragung der ausgelesenen Werte von bis zu sechs Geräten (Abb. 3.01).

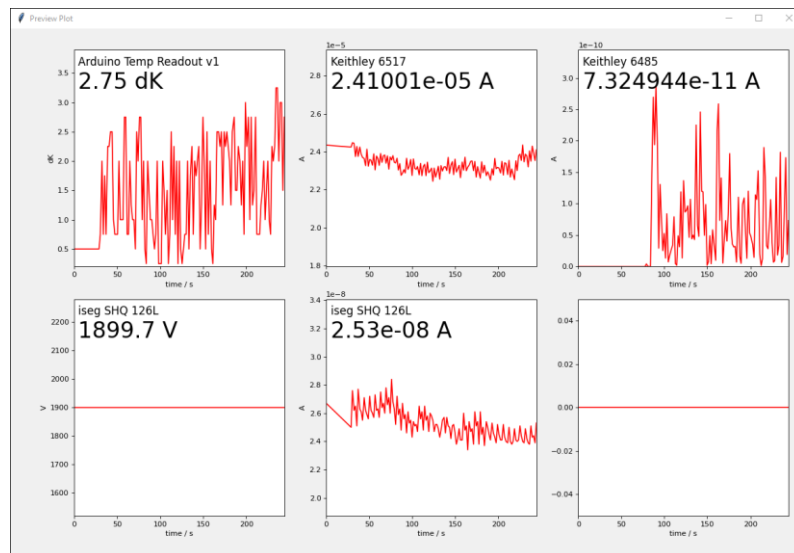


Abb. 3.01: Mit *readout_GUI.py* ist die Auftragung der Messdaten in Echtzeit von bis zu sechs Geräten möglich. Exemplarisch ist hier eine Messung mit fünf Geräten gezeigt: Arduino-Temperaturmessung (*links, oben*), Strommessung mit einem Keithley Modell 6517 (*mittig, oben*) und einem Keithley Modell 6485 (*rechts, oben*) sowie die Spannung (*links, unten*) und der Emissionsstrom (*mittig, unten*) vom SHQ 126L HV-Netzteil des ESI-Emitters.

Die Software folgt einer objektorientierten Programmarchitektur (OOP) und ist dadurch universell einsetzbar. Die Serial-Schnittstellen (COM-Ports) werden automatisch abgefragt und die angeschlossenen Geräte mithilfe des erstellten Protokolls automatisch erkannt. Dadurch ist die Funktion des Programms unabhängig von der Belegung der COM-Ports. Im experimentellen Aufbau muss lediglich das Gerät über einen beliebigen COM-Port mit dem Computer verbunden werden. Die Anzahl der auszulesenden Geräte ist nur durch die maximale Anzahl der COM-Ports des Betriebssystems auf 256 begrenzt. Die OOP-Struktur bietet die Möglichkeit neue Geräte einfach zu implementieren. Zudem kann das Programm leicht verändert und so auf die aktuelle Anwendung angepasst werden. Die Programmarchitektur stellt somit eine Basis für die Entwicklung nachfolgender Software bereit.

3.1 Ablauf des Programms *readout.py* im Detail

Beim Start des Programms *readout.py* werden zunächst benötigte Module und Programmbibliotheken geladen. Zur Kommunikation mit den Geräten über COM-Ports wird die Programmbibliothek *pySerial* verwendet. Falls diese nicht installiert oder beschädigt ist, gibt das Programm eine Anweisung zur Installation bzw. zur Reparatur aus.

```

1  #!/usr/bin/python
2
3
4  import sys
5  import math
6  import random
7  import numpy
8  import time
9  import re
10
11  try:
12  import serial
13  except ModuleNotFoundError:
14  print('\nInstall pySerial from PyPI using:\n\npip install pyserial\n\n')
15  sys.exit()

```

Die Funktion `listSerialPorts()` gibt bei dessen Aufruf eine Liste aller verfügbaren Serial-Ports zurück. Die folgende Funktion `findDevices()` ruft erstere auf und identifiziert die angeschlossenen Geräte durch Abfragen der Funktionen `checkForKeithley()`, `checkForArduino()`, `checkForIseg()`. Bei erfolgreicher Suche gibt `findDevices()` den Wert *True* zurück. Anderenfalls wird der Wert *False* übergeben, was im späteren Programmablauf ermöglicht diese Funktion erneut aufzurufen.

```

20  def listSerialPorts():
21  """
22  returns a list of all serial ports available
23  """
24  if sys.platform.startswith('win'):
25  ports = ['COM%s' % (i + 1) for i in range(256)]
26  elif sys.platform.startswith('linux') or sys.platform.startswith('cygwin'):
27  ports = glob.glob('/dev/ttyUSB*')
28  elif sys.platform.startswith('darwin'):
29  ports = glob.glob('/dev/tty.SLAB_USBtoUART*')
30  else:
31  raise EnvironmentError('Unsupported platform')
32  result = []
33  for port in ports:

```

```

34     try:
35         s = serial.Serial(port)
36         s.close()
37         result.append(port)
38     except serial.SerialException as e:
39         if e.errno == 13:
40             raise e
41         pass
42     except OSError:
43         pass
44     return result

50 def findDevices():
51     """
52     tries to find predefined devices behind each port
53     returns True if a device was found
54     """
55     listOfSerialPorts = listSerialPorts()
56     if not listOfSerialPorts:
57         timeVar = time.localtime(time.time())
58         print("%02d:%02d:%02d" % (timeVar.tm_hour, timeVar.tm_min, timeVar.tm_sec), end='')
59         print(' --- No serial ports available.')
60         time.sleep(0.5)
61         return False
62     else:
63         for x in listOfSerialPorts:
64             print('checking ' + str(x))
65             if checkForKeithley(x):
66                 continue
67             if checkForArduino(x):
68                 continue
69             if checkForIseg(x):
70                 continue
71             time.sleep(0.5)
72             return True

```

Die folgenden Funktionen `checkForArduino(port)`, `checkForKeithley(port)` und `checkForIseg(port)` fragen den COM-Port, der als Argument übergeben wird, nach dem entsprechenden Gerät ab. Dies erfolgt durch ein kurzes Protokoll, welches von dem Gerät eine Identifikation erbittet. Bei erfolgreicher Abfrage wird das Gerät als neue Instanz der Liste `devices` angefügt und der Wert `True` zurückgegeben. Andernfalls wird der Wert `False` übergeben, sodass in der Funktion `findDevices()` das Programm fortfährt.

```

78 def checkForArduino(port):
79     """
80     checks given port for arduino
81     returns True if an arduino was found
82
83     this needs an arduino with the fitting sketch on board
84     and a MAX6675 platine (for thermo-couple readings)
85     """
86     try:
87         ser = serial.Serial(port, 9600, timeout=1)
88         ser.write(bytes("\r\n", 'utf-8'))
89         time.sleep(0.5)
90         line = ser.readline().decode("utf-8")
91         print(line)
92         ser.write(bytes("I" + "\r\n", 'utf-8'))
93         time.sleep(0.5)
94         line = ser.readline().decode("utf-8")
95         print(line)
96         if 'Arduino' in str(line):
97             ser.close()
98             devices.append(arduino(port, 9600))
99             return True

```

```

100     else:
101         ser.close()
102         return False
103     except:
104         return False

108 def checkForKeithley(port):
109     """
110     checks given port for Keithley and model number
111     returns True if a Keithley was found
112     """
113     try:
114         ser = serial.Serial( port,
115                             baudrate = 9600,
116                             parity    = serial.PARITY_NONE,
117                             stopbits  = serial.STOPBITS_ONE,
118                             bytesize  = serial.EIGHTBITS,
119                             timeout   = 1)
120         ser.write(bytes("*IDN?" + "\r\n", 'utf-8'))
121         line = ser.read(43)
122         if 'KEITHLEY INSTRUMENTS INC.,MODEL 6517' in str(line):
123             ser.close()
124             devices.append(keithley6517(port, 9600))
125             return True
126         elif 'KEITHLEY INSTRUMENTS INC.,MODEL 6485' in str(line):
127             ser.close()
128             devices.append(keithley6485(port, 9600))
129             return True
130         else:
131             ser.close()
132             return False
133     except:
134         return False

139 def checkForIseg(port):
140     """
141     check port for iseg HV source
142     returns True if an iseg was found
143
144     the iseg requires a handshake "\r\n" before communication
145     identification "#\r\n" via serial number "484448"
146
147     this function needs an expansion if a iseg with a different serial number is used
148
149     elif 'ENTER NEW SERIAL NUMBER' in line:
150         ser.close()
151         devices.append(iseg(port, 9600))
152         return True
153     """
154     try:
155         ser = serial.Serial(port, 9600, timeout=1)
156         ser.write(bytes("\r\n", 'utf-8'))
157         line = ser.read(50).decode("utf-8")
158         ser.write(bytes("#" + "\r\n", 'utf-8'))
159         line = ser.read(50).decode("utf-8")
160         if '484448;3.14;6000V;1000uA' in line:
161             ser.close()
162             devices.append(iseg(port, 9600))
163             return True
164         else:
165             ser.close()
166             return False
167     except:
168         False

```

Den Funktionen `printHeader(arguments)` und `printOutput(arguments)` werden die Messwerte in Form einer Listen-Variable aus einzelnen sogenannten *Dictionary*-Variablen (in Form von

`arguments = [{key : value, key : value, ...}, {key : value, key : value, ...}]` übergeben. Dabei werden die Messwerte eines Geräts jeweils durch ein *Dictionary* repräsentiert, welches die Messeinheit und den Messwert als *Key/Value*-Paar enthält. Durch dieses Vorgehen kann eine beliebige Anzahl an Messwerten eines Geräts in einem Messschritt behandelt werden. Beispielsweise werden vom SHQ 126L HV-Netzteil des ESI-Emitters sowohl die angelegte Hochspannung als auch der Emissionsstrom ausgelesen. Die Funktion `printHeader(arguments)` schreibt eine passende Kopfzeile in die Standardausgabe und wird einmal zu Beginn der Messung ausgeführt. `printOutput(arguments)` schreibt die Werte für jeden Schritt der Messschleife nachfolgend in Tabellenform in die Standardausgabe.

```

174 def printHeader(arguments):
175     """
176     prints header in stdout
177     """
178     print('timestamp'.rjust(15), end='')
179     print('time'.rjust(20), end='')
180     a = 0
181     for i in arguments:
182         for j in i.values():
183             print((devices[a].label).rjust(20), end='')
184             a += 1
185     print('')
186     print(''.rjust(15), end='')
187     print('[s]'.rjust(20), end='')
188     for i in arguments:
189         for j in i.keys():
190             print([' + str(j) + '].rjust(20), end='')
191     print('')

195 def printOutput(arguments):
196     """
197     prints values in stdout
198     """
199     timeVar1 = numpy.round_(time.time() - startTime, decimals=2, out=None)
200     timeVar2 = time.localtime(time.time())
201     print("%02d:%02d:%02d" % (timeVar2.tm_hour, timeVar2.tm_min, timeVar2.tm_sec)).rjust(15),
202     end='')
203     print(str(timeVar1).rjust(20), end='')
204     for i in arguments:
205         for j in i.values():
206             print(str(j).rjust(20), end='')
207     print('')

```

Für jedes Gerät, welches in der Funktion `findDevices()` identifiziert wurde, wird eine Instanz einer spezifischen Klasse angelegt. Diese ist wiederum eine Unterklasse der Klasse `device(object)`. In dieser können Variablen und Funktionen, welche für alle Geräte im Allgemeinen bestehen, definiert werden. So besitzt jedes Messgerät eine Bezeichnung für den COM-Port und eine Baudrate. Des Weiteren kann die Funktion `readEOL(self)` innerhalb aller Geräte aufgerufen werden, welche den Puffer der Serial-Kommunikation bis zum Abbruch-Zeichen (*end of line* = EOL, `b'\r'`) ausliest und zurückgibt. Durch die Objekthierarchie können die Geräte im Programmcode leicht behandelt werden und es können zudem zusätzliche Geräte ohne größere Änderungen implementiert werden.

```

211 class device(object):
212     """
213     this is the parent class of all devices
214     all individual devices (i.e., keitley6517, ..) are subclasses
215     """

```

```

216 def readEOL(self):
217     eol = b'\r'
218     leneol = len(eol)
219     line = bytearray()
220     while True:
221         c = self.instance.read(1)
222         if c:
223             line += c
224             if line[-leneol:] == eol:
225                 break
226         else:
227             break
228     return line
229 def __init__(self, port, baudrate):
230     self.port = port
231     self.baudrate = baudrate
232     try:
233         self.instance = serial.Serial(port, baudrate, timeout=1)
234     except:
235         pass

```

Jedes Gerät besitzt eine spezifische Unterklasse, welche das Kommunikationsprotokoll zum Auslesen der Messwerte in der Funktion `readValues(self)` enthält. Die Antwort des Geräts enthält in der Regel eine unformatierte Byte-Folge, welche durch die Funktion `formatValue(self, value)` formatiert und in den String-Datentyp umgewandelt wird.

Im Falle des Keithley Modell 6517 wird lediglich das Gerätedisplay durch die Byte-Folge `":DISP:WIND1:DATA?"` abgefragt. Der Messbereich kann daher manuell am Gerät eingestellt werden. Eine solche Abfrage ist für das Keithley Modell 6485 nicht möglich und es wird bei der Initialisierung der Instanz durch die Funktion `__init__(self, port, baudrate)` eine Messprozedur von dem Programm an das Gerät übermittelt.

```

240 class keithley6517(device):
241     '''
242     Keithley 6517 = the old one
243     setting up communication and reading display values
244     '''
245     def formatValue(self, value):
246         value = str(value).replace('mA', 'E-03')
247         value = str(value).replace('\x10A', 'E-06')
248         value = str(value).replace('nA', 'E-09')
249         value = str(value).replace('pA', 'E-12')
250         try:
251             return self.regexPattern.findall(str(value))[0]
252         except:
253             return None
254     def readValues(self):
255         self.instance.write(bytes(":DISP:WIND1:DATA?" + "\r\n", 'utf-8'))
256         line = self.readEOL()
257         return { 'A': self.formatValue(line) }
258     def __init__(self, port, baudrate):
259         self.label = 'keithley6517'
260         device.__init__(self, port, baudrate)
261         self.instance.parity = serial.PARITY_NONE
262         self.instance.stopbits = serial.STOPBITS_ONE
263         self.instance.bytesize = serial.EIGHTBITS
264         self.regexPattern = re.compile('([+|-][0-9]{1,8}\.[0-9]{1,7}E-[0-9]{2})')

270 class keithley6485(device):
271     '''
272     Keithley 6485 = the new one
273     setting up communications and protocol for measurement

```

```

274
275 just reading display values does not work for Keithley 6485
276 '''
277 def formatValue(self, value):
278     try:
279         return self.regexPattern1.findall(str(value))[0]
280     except:
281         return None
282 def readValues(self):
283     self.instance.write(bytes("READ?" + "\r\n", 'utf-8'))
284     line = self.readOEL()
285     return { 'A': self.formatValue(line) }
286 def __init__(self, port, baudrate):
287     self.label = 'keithley6485'
288     device.__init__(self, port, baudrate)
289     self.instance.parity = serial.PARITY_NONE
290     self.instance.stopbits = serial.STOPBITS_ONE
291     self.instance.bytesize = serial.EIGHTBITS
292
293     self.instance.write(bytes("*RST" + "\r\n", 'utf-8'))
294     self.instance.write(bytes("RANG:AUTO ON" + "\r\n", 'utf-8'))
295     self.instance.write(bytes("SYST:ZCH ON" + "\r\n", 'utf-8'))
296     self.instance.write(bytes("SYST:ZCH OFF" + "\r\n", 'utf-8'))
297     self.instance.write(bytes("INIT" + "\r\n", 'utf-8'))
298
299     self.regexPattern1 = re.compile('([+|-][0-9]{1}.[0-9]{6}E-[0-9]{2})')

304 class iseg(device):
305     '''
306     iseg HV source for ESI emitter
307     '''
308     def formatValue(self, value):
309         try:
310             newValue = self.regexPattern1.findall(str(value))[0] + 'E' +
self.regexPattern2.findall(str(value))[-1]
311         except:
312             newValue = None
313         return newValue
314     def readValues(self):
315         self.instance.write(bytes("u1" + "\r\n", 'utf-8'))
316         value1 = self.readOEL()
317         self.instance.write(bytes("i1" + "\r\n", 'utf-8'))
318         value2 = self.readOEL()
319         return { 'V': self.formatValue(value1) , 'A': self.formatValue(value2) }
320     def __init__(self, port, baudrate):
321         self.label = 'iseg'
322         device.__init__(self, port, baudrate)
323         self.regexPattern1 = re.compile(r"\d{5}")
324         self.regexPattern2 = re.compile('([+|-][0-9]{2})')

332 class arduino(device):
333     '''
334     arduino for temperature readout
335
336     this needs an arduino with the fitting sketch on board
337     and a MAX6675 platine (for thermo-couple readings)
338     '''
339     def reconnect(self):
340         try:
341             self.instance = serial.Serial(self.port, self.baudrate, timeout=1)
342         except:
343             pass
344     def readValues(self):
345         try:
346             self.instance.write('T'.encode('utf-8'))
347             value = float(self.instance.readline().decode('utf-8').replace('\r\n',''))
348             return { 'dK': value }
349         except:
350             self.reconnect()
351         return { 'dK': None }

```

```

352 def __init__(self, port, baudrate):
353     self.label = 'arduino'
354     device.__init__(self, port, baudrate)

```

Die Klasse `logOutput(object)` ermöglicht die Ausgabe der Daten in Echtzeit im Terminalfenster und leitet die Standardausgabe gleichzeitig in eine Logdatei weiter. Dazu muss im Programm die Standardausgabe der Klasse `logOutput(object)` mit dem Befehl `sys.stdout = logOutput(filename)` zugeordnet werden (siehe Programmzeile 397).

```

361 class logOutput(object):
362     """
363     workaround: this class writes a copy of stdout into a log file (argument[0])
364     """
365     def __init__(self, file):
366         self.terminal = sys.stdout
367         self.log = open(file, "a")
368
369     def write(self, message):
370         self.terminal.write(message)
371         self.log.write(message)
372
373     def flush(self):
374         pass

```

An dieser Stelle des Codes folgt der eigentliche Programmablauf. Dabei wird zunächst ein Zeitstempel sowie ein Name für die Logdatei erstellt (Programmzeile 386–388). Danach werden die an den COM-Ports angeschlossenen Geräte abgefragt und als Instanz der jeweiligen Klasse in die Liste `devices` geschrieben (Programmzeile 390–392). Vor der Messschleife (Programmzeile 403–408) erfolgt die Ausgabe einer Kopfzeile (Programmzeile 398–402), in der zu allen Werten Gerät und Einheit in die Standardausgabe geschrieben werden.

```

381 #####
382 ### --- PROGRAM START --- ###
383 #####
384
385
386 startStamp = time.localtime(time.time())
387 startTime = time.time()
388 filename = "%4d%02d%02d_%02d%02d%02d.dat" % (startStamp.tm_year, startStamp.tm_mon,
startStamp.tm_mday, startStamp.tm_hour, startStamp.tm_min, startStamp.tm_sec)
389
390 devices = []
391 while not findDevices():
392     findDevices()
393
394 print(devices)
395 print('\n\n')
396
397 sys.stdout = logOutput(filename)
398 outputArray = []
399 for x in devices:
400     outputArray.append(x.readValues())
401 printHeader(outputArray)
402 printOutput(outputArray)
403 while True:
404     outputArray = []
405     for x in devices:
406         outputArray.append(x.readValues())
407     printOutput(outputArray)
408     time.sleep(0.5)

```

3.2 Temperaturmessung mit einem Mikrocontroller

Im Programm ist das Auslesen eines programmierbaren Mikrocontrollers zur Messung der Temperatur mit einem Typ-K Thermoelement implementiert. Die Thermospannung entsteht, wenn zwei unterschiedliche elektrisch leitende Materialien (z.B. zwei Drähte) zu einem Stromkreis verbunden werden. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden resultierenden Kontaktstellen ist proportional zur Temperaturdifferenz beider Punkte. Die Thermospannung an einem Messpunkt wird relativ zur Thermospannung an der zweiten Verbindungsstelle als Referenz gemessen. Um die Temperatur aus der Spannung bestimmen zu können, muss die Temperatur der Referenzstelle bekannt sein. Die Thermospannung kann durch zwei einfache Schaltungen bestimmt werden (Abb. 3.02). In der ersten Schaltung wird die Spannung an einem der Drähte abgenommen (a). Die beiden zusätzlichen Kontaktpunkte zum Messgerät heben sich bei gleicher Temperatur gegenseitig auf und müssen nicht weiter berücksichtigt werden. In der zweiten Schaltung werden die Thermoelemente nur an der Messstelle miteinander verbunden und der Stromkreis wird über das Messgerät geschlossen (b). Die Kontaktpunkte zum Messgerät stellen dabei die Referenzstellen dar. In beiden Fällen muss die Temperatur der Referenzstellen bekannt sein. In der Praxis wird häufig eine Eisbadreferenz verwendet.

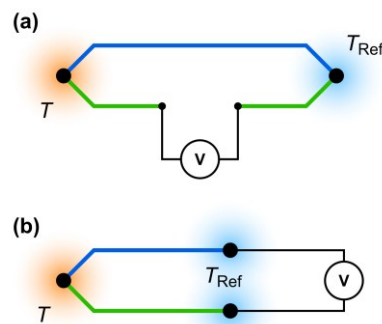


Abb. 3.02: Zwei mögliche Schaltkreise (a, b) zur Messung einer Thermospannung zwischen zwei Metallen (blau, grün). Die Bestimmung der Temperatur T am Kontaktpunkt der beiden Materialien erfolgt unter Berücksichtigung einer bekannten Referenztemperatur T_{Ref} .

Bei der Bestimmung der Temperatur aus der Thermospannung ergibt sich das Problem, dass die Temperatur am Referenzpunkt bekannt sein muss. Zudem ist Thermospannung sehr klein. Im Falle des verwendeten Typ-K Thermoelements aus Chromel (NiCr-Legierung) und Alumel (Ni-Legierung) liegt diese im Bereich zwischen 0 mV und 10 mV. In dem Versuchsaufbau wurde ein Arduino-kompatibles Nano Mega328P CH340g Board mit einem ATmega328P-Au MCU 8-Bit Mikrocontroller der Firma Atmel verwendet. Derart kleine Spannungen im mV-Bereich können von gängigen Mikrocontrollerboards nicht gemessen werden, da diese in einem Spannungsbereich von bis zu 5 V arbeiten. Aus diesem Grund wurde das Modul MAX6675 zum Auslesen der Thermospannung eingesetzt (Abb. 3.03). Dabei handelt es sich um einen Analog-Digital-Umsetzer für Thermospannungen mit Kaltstellenkompensation der Firma Maxim. Die Kaltstellenkompensation erzeugt eine Spannung in Größe der Thermospannung einer Eisbadreferenz, wodurch die Bestimmung der Referenztemperatur entfällt.

Die Stromversorgung und die Kommunikation mit dem Computer wird von dem Arduino-kompatiblen CH340g Mikrocontrollerboard (oder einem Arduino) übernommen. Dazu wurde innerhalb der Arduino-Entwicklungsumgebung ein Programm in der Sprache C/C++ geschrieben und auf das Board geladen.

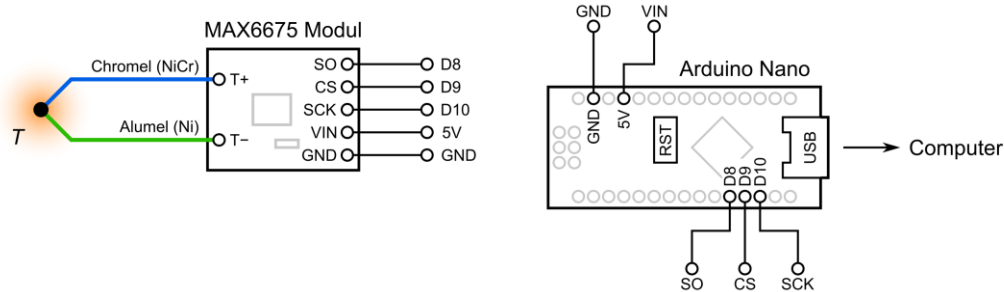


Abb. 3.03: Verwendete Schaltung zum Auslesen der Thermospannung mit dem Modul MAX6675 zur Umsetzung der Thermospannung in ein digitales Signal mit Kaltstellenkompensation. Das digitale Signal wird vom Mikrocontroller (z.B. ein Arduino-kompatibles CH340g Board) ausgelesen, welcher die Kommunikation mit dem Computer übernimmt.

Nachfolgend wird der Ablauf des Programms im Detail erläutert. Zu Beginn wird das MAX6675 Modul initialisiert und verwendete Variablen deklariert (Programmzeile 1–15). In void setup() wird die serielle Verbindung mit dem Computer konfiguriert (Programmzeile 19, 20) und eine Temperaturmessung vorgenommen (Programmzeile 21–24). Diese Temperatur dient als Starttemperatur und alle weiteren gemessenen Werte werden relativ zu dieser Temperatur ausgegeben. Die absoluten Temperaturwerte, welche mit diesem Aufbau gemessen wurden, erwiesen sich als nicht reproduzierbar. Mögliche Gründe können Stromschwankung in der Versorgung des Mikrocontrollers oder der Erdung über USB sein. Die Veränderung der Temperatur relativ zur Starttemperatur konnte zuverlässig ausgegeben werden.

In der eigentlichen Programmschleife void loop() werden eingehende Nachrichten verarbeitet. Wird vom Computer das Zeichen „I“ zur Abfrage der Identifikation des Geräts gesendet, so wird die Nachricht „Arduino TempReadings v1“ als Bytefolge zurückgesendet (Programmzeile 33–35). Bei Erhalt des Zeichens „T“ hingegen wird die aktuelle Temperatur ausgelesen und relativ zur Starttemperatur an den Computer geschrieben (Programmzeile 36–43).

```

1  #include <max6675.h>
2  #include <math.h>
3
4  // PIN assignment and initialization of MAX6675
5  int max6675SO = 8; // serial Output at PIN 8
6  int max6675CS = 9; // chip Select at PIN 9
7  int max6675CLK = 10; // serial Clock at PIN 10
8  MAX6675 ktc(max6675CLK, max6675CS, max6675SO);
9
10 // variables
11 float startT;
12 float rawT;
13 float absT;
14 float relT;
15 int input;
16

```

```

17 void setup()
18 {
19   Serial.begin(9600);
20   Serial.setTimeout(1000);
21   do {
22     delay(100);
23     startT = ktc.readCelsius();
24   } while ( isnan(startT) == true);
25 }
26
27 void loop()
28 {
29   if (Serial.available() > 0) {
30     input = Serial.read();
31     char c = (char)input;
32     if (c == 'I')
33     {
34       Serial.println("Arduino TempReadings v1");
35     }
36     else if (c == 'T')
37     {
38       do {
39         rawT = ktc.readCelsius();
40       } while ( isnan(rawT) == true);
41       relT = rawT - startT;
42       Serial.println(relT);
43     }
44     delay(100);
45   }
46 }

```

Mit dem beschriebenen Aufbau können die Temperaturveränderungen an der Transferkapillare der Apparatur gemessen und mit dem Computer ausgelesen werden. Allerdings besteht bei dem aktuellen Aufbau eine elektrische Verbindung zwischen dem Thermoelement und dem Kupferblock, in welchem die Transferkapillare verschraubt ist. Damit besteht eine Verbindung der Kapillare über den Mikrocontroller und dem Computer zur Erdung. Aus diesem Grund ist es bei einer Temperaturmessung nicht möglich gleichzeitig den Verluststrom an der Transferkapillare zu messen, was einen erheblichen Nachteil darstellt.

3.3 Anwendung der Programme *readout.py* und *readout_GUI.py* bei der Ionenstrahldeposition

Im Experiment kann mit dem Programm *readout.py* und *readout_GUI.py* sowohl die Elektrosprayionisation kontrolliert also auch die Ionentransmission der einzelnen Bauteile in Echtzeit abgeschätzt werden. Beispielsweise kann bei der Ionisation der Emissionsstrom in Abhängigkeit der angelegten Hochspannung des Netzteils SHQ 126 ausgelesen werden. Aus der gleichzeitigen Bestimmung des Emissionsstroms und des Stroms an beliebigen Bauteilen der Apparatur kann zudem die Transmission der vorderen Bauteile abgeschätzt werden. Beispielsweise kann mit einem Keithley 6517 der Verluststrom an der Kapillare $I_{\text{Kapillare}}$ bestimmt werden (Abb. 3.04). Die Menge der durchgelassenen Ionen kann aus der Differenz des Emissionsstroms I_{Emitter} und des Verluststroms $I_{\text{Kapillare}}$ durch $\Delta I = I_{\text{Emitter}} - I_{\text{Kapillare}}$ abgeschätzt werden (hier: $\Delta I = 52 \text{ nA} - 47 \text{ nA} = 5 \text{ nA}$). Aus dem Quotienten von $I_{\text{Kapillare}}$ und I_{Emitter} ergibt sich die Ionentransmission nach $T = (1 - I_{\text{Kapillare}} / I_{\text{Emitter}}) \times 100$ in Prozent (hier: $T \approx 10\%$). Auf diese Weise können die einstellbaren Parameter der einzelnen Komponenten für die Ionenstrahldeposition optimiert werden.

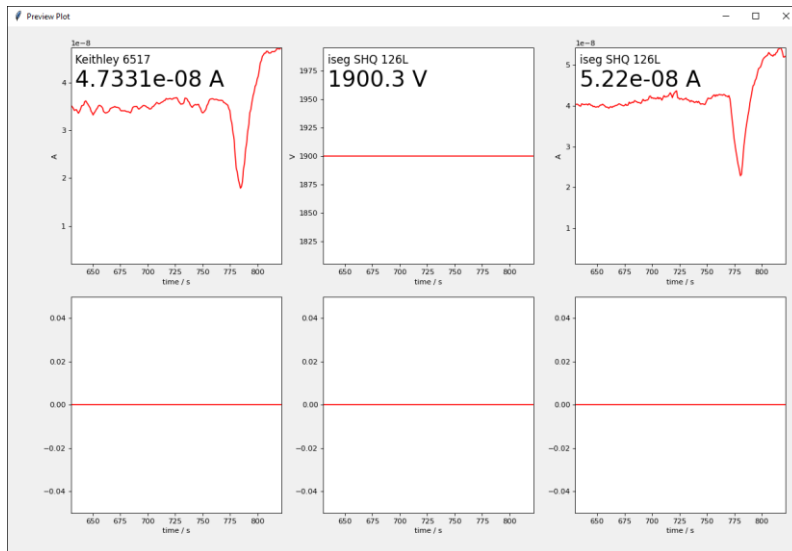


Abb. 3.04: Messung des Kapillaren-Verluststroms $I_{\text{Kapillare}}$ mit einem Keithley 6517 (*links, oben*) sowie der Spannung U_{Emitter} (*mittig, oben*) und des Emissionsstroms I_{Emitter} (*rechts, oben*) vom SHQ 126L HV-Netzteil des Emitters. Aus den Werten ergibt sich ein durchgelassener Ionenstrom ΔI von 5 nA, was einer Transmission T der Transferkapillare von etwa 10% der emittierten Ionen entspricht.

4 Ausblick und Perspektiven für die Ionenstrahldeposition

4.1 Erweiterungen der aktuellen Apparatur

In der weiteren Planung zur Inbetriebnahme der ESI-IBD-Apparatur soll der zweite Quadrupol in T3 nach Vorbild des ersten aufgebaut werden. Hinter dem zweiten Quadrupol befindet sich ein System aus Einzellinsen, mit dem der Ionenstrahl auf die Probe fokussiert werden soll.

Zur Deposition des Ionenstrahls bietet sich eine Halterung an, in der beispielsweise Probenträger der Firma Specs Surface Nano Analysis GmbH eingeführt werden können. Eine Plattform mit Probenaufnahme dieser transferierbaren Probenträger ermöglicht eine einfache Integration der Apparatur an ein zweites Vakuumsystem zur Analyse der präparierten Proben. Ein möglicher Aufbau (Abb. 4.01, Anhang B-1.03, S. 386) besteht aus einer Halterung von Probenträgern, die elektrisch isoliert und über ein Kabel mit einer elektrischen Vakuumdurchführung verbunden ist. Auf diese Weise kann die Menge der auf die Probe aufgebrachten Ionen durch den Ionenstrom abgeschätzt werden. Gleichzeitig kann durch das Anlegen einer positiven Spannung ein Bremsfeld für positive Ladungsträger erzeugt werden, welches eine Stoßfragmentierung der Ionen durch das sogenannte *soft-landing* vermeidet.^[590]

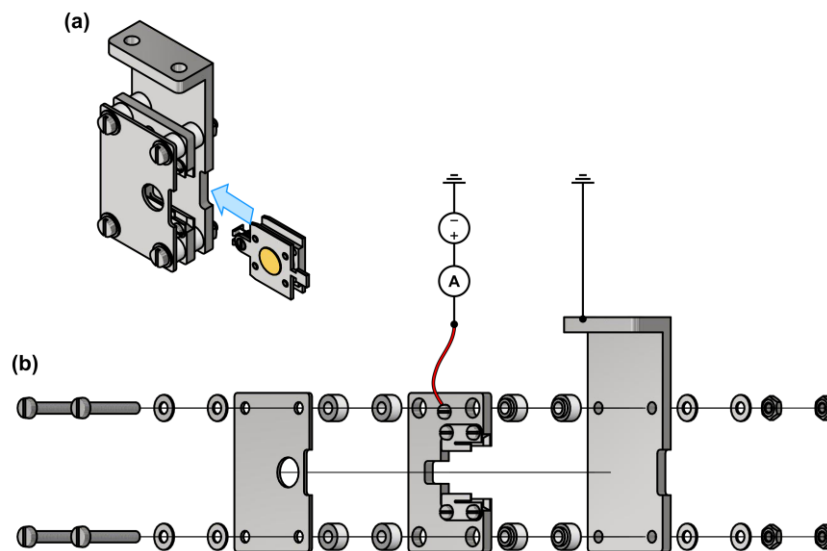


Abb. 4.01: Mögliche Probenträgeraufnahme; kompatibel mit der Bauform der Probenträger von Specs Surface Nano Analysis GmbH (a). Explosionszeichnung der Probenaufnahme unter Kennzeichnung der elektrischen Kontaktierung (b). Die Schaltsymbole beziehen sich auf die Deposition positiv geladener Ionen. Maßstab 1:2.

Die gesamte Apparatur könnte in ein zweites Vakuumsystem implementiert werden, in dem die Proben z.B. über XPS oder STM im UHV charakterisiert werden. Alternativ könnte die Überführung der präparierten Proben auch durch eine mobile Vakuumkammer bzw. einen Vakuumkoffer erfolgen.

4.2 Neue Anwendungsfelder für die Ionenstrahldeposition

Zahlreiche unterschiedliche Beispiele aus der Literatur haben bereits das Potential der Ionenstrahldeposition zur Probenpräparation im UHV herausgestellt.^[554–556,563,565–567,591,592] So konnten Verbindungen, welche nicht thermisch in die Gasphase überführt werden können, unter UHV-Bedingungen auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Zudem konnte gezeigt werden, wie sich der Stoß des Ions mit der Oberfläche während der Ionenstrahldeposition präparativ einsetzen lässt. Dabei wurden in Abhängigkeit der Stoßenergie eines Moleküliions mit einer Metalloberfläche gezielt unterschiedliche Reaktionsprodukte erhalten, welche thermisch nicht zugänglich sind.^[565]

Die Ionenstrahldeposition stellt zudem eine wichtige Verknüpfung zwischen der Lösungsmittelchemie und der Oberflächenkoordinationschemie im UHV dar. Durch die gezielte Deposition von Ionen bildet sie eine komplementäre Methode zur Probenpräparation mittels Neutralspray (ALI-System der Firma Bihur Crystal).^[562]

Sapphyrine gehören zu den zyklischen Pentapyrrolen und besitzen im Gegensatz zu Pentaphyrin eine direkte Verknüpfung zwischen zwei Pyrroleinheiten, wodurch sie eine hohe Ähnlichkeit zu Corrolen aufweisen.^[134,135,593] Sapphyrinkomplexe zeichnen sich durch eine große strukturelle Vielfalt aus, wobei unterschiedliche Koordinationsmodi des Zentralatoms sowie mehrkernige Komplexe in der Literatur beschrieben wurden.^[594,595] Die Molekülstruktur von 5,10,15,20-Tetraphenylsapphyrin $H_3(TPS)$ weist eine invertierte Pyrroleinheit auf.^[594,596] Diese Anordnung, welche durch Kristallstrukturanalyse^[597] bestätigt wurde, kann durch zweifache Protonierung in eine Struktur überführt werden, in der alle NH-Protonen ins Zentrum des Makrozyklus zeigen (Abb. 4.02).^[596]

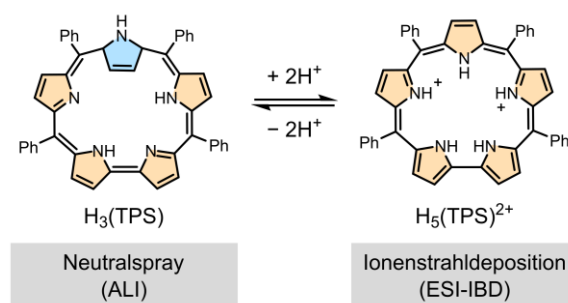


Abb. 4.02: 5,10,15,20-Tetraphenylsapphyrin $H_3(TPS)$ weist eine invertierte Pyrroleinheit auf (*blau*). Durch zweifache Protonierung wird die Pyrrolring-Inversion im $H_5(TPS)^{2+}$ umgekehrt. Während das $H_5(TPS)^{2+}$ -Ion über die Ionenstrahldeposition auf eine Oberfläche abgeschieden werden könnte, ist eine Präparation des neutralen $H_3(TPS)$ mittels Neutralspray möglich.

Unter Verwendung der Ionenstrahldeposition könnte das zweifach protonierte $H_5(TPS)^{2+}$ in der nichtinvertierten Struktur auf eine Oberfläche aufgebracht werden, wobei neuartige Nanostrukturen realisiert werden können. Durch nachträgliches Aufdampfen unterschiedlicher Metallatome kann eine Metallierung der Sapphyrine erfolgen. Durch die größere Kavität der Sapphyrine, verglichen mit den bisher untersuchten Corrolen oder Porphyrinen, könnten Ionen mit großen Radien umgesetzt werden. Eine Metallierung durch Aufdampfen von Blei kann an die bisherigen Ergebnisse von Blei(II)-

Porphyrinen auf den Münzmetalloberflächen anknüpfen. Der Einsatz von Übergangsmetallen könnte zudem zu interessanten mehrkernigen Komplexen führen.^[595] Die Deposition von $H_3(TPS)$ mittels Neutralspray unter Verwendung der ALI-Apparatur bietet des Weiteren die Möglichkeit die invertierte Struktur auf die Oberfläche aufzubringen, welche als Vergleichssystem herangezogen werden kann.

Zusammenfassung

Porphyrinkomplexe stellen vielseitige Bausteine in der Entwicklung neuartiger Materialien und Oberflächenbeschichtungen dar. Die Funktion solcher Materialien steht häufig in engem Bezug zur elektronischen Valenzstruktur des Zentralatoms. Grundlegende Kenntnisse über die Bindung zwischen Porphyrinligand und Zentralatom sowie über die Wechselwirkungen von adsorbierten Komplexen mit einer Substratoberfläche sind Voraussetzung, um Materialien auf Basis von Porphyrinkomplexen mit spezifischen maßgefertigten Eigenschaften zu entwickeln.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Porphyrine und Porphyrinkomplexe auf Münzmetalloberflächen im UHV mithilfe oberflächenempfindlicher Methoden untersucht. Informationen über die elektronische Struktur der adsorbierten Moleküle wurden mittels XPS und UPS sowie mittels NEXAFS-Spektroskopie erhalten. Zudem wurden Adsorbatstrukturen von Monolagen unter Verwendung von STM und LEED aufgeklärt und die experimentellen Ergebnisse durch quantenchemische Rechnungen im Rahmen der DFT ergänzt.

Eine zentrale Fragestellung dieser Arbeit bildet der Zusammenhang zwischen der Ligandenstruktur und den elektronischen Eigenschaften des Zentralatoms sowie der Wechselwirkung der adsorbierten Komplexe mit der darunterliegenden Substratoberfläche. Insbesondere wurde der Einfluss der Ringgröße des Makrozyklus durch den Vergleich von Porphyrinen und Corrolen untersucht. Corrole weisen eine kleinere Ringgröße auf und können als kontrahierte Porphyrine beschrieben werden. Corrole fungieren zudem als trianionische Liganden, während Porphyrine dianionische Liganden darstellen.

Oberflächenreaktionen freier Corrolbasen

Adsorbierte freie Porphyrinbasen dienen als Präkursor-Moleküle zur Funktionalisierung von Oberflächen. Die freie Porphyrinbase 2,3,7,8,12,13,17,18-Oktaethylporphyrin ($H_2(OEP)$) und die freie Corrolbase 2,3,8,12,17,18-Hexaethyl-7,13-dimethylcorrol ($H_3(HEDMC)$) wurden als Adsorbat auf unterschiedlichen Münzmetall(111)-Oberflächen untersucht, um den Einfluss der Kontraktion des Porphyrinrings auf die Wechselwirkung mit dem Substrat näher zu beleuchten. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bindung zwischen Molekül und Metalloberfläche durch die Wahl des Substratmaterials für beide Moleküle unterschiedlich beeinflusst wird.

Sowohl $H_2(OEP)$ als auch $H_3(HEDMC)$ adsorbieren auf $Au(111)$ intakt, wie aus XP-Spektren hervorgeht. Auf der $Ag(111)$ - und der $Cu(111)$ -Oberfläche kommt es im Falle von $H_3(HEDMC)$ zu einer Oberflächenreaktion, die anhand des N 1s-Signals verfolgt werden kann. Dabei wird im Zuge einer NH-Dehydrierung eines der inneren H-Atome abgespalten. Bei dem Produkt der Oberflächenreaktion $H_2(HEDMC)$ handelt es sich formal um ein Radikal, wodurch die Aromatizität des π -Elektronensystems aufgehoben wird. Eine weitere Analyse von $H_2(HEDMC)$ auf $Ag(111)$ mittels UP- und NEXAFS-Spektroskopie zeigt einen Ladungstransfer, bei dem ein Elektron der Metalloberfläche auf das adsorbierte Molekül übertragen wird. Infolgedessen wird das aromatische π -Elektronensystem des Corrolrings zurückgehalten, was anhand von periodischen DFT-Rechnungen von Porphin ($H_2(P)$) und Corrol ($H_3(C)$) als Modellsysteme bestätigt werden konnte. Durch den direkten Vergleich von $H_2(OEP)$ und $H_3(HEDMC)$ auf den verschiedenen Münzmetalloberflächen konnte gezeigt werden, dass die adsorbierten freien Basen deutliche Unterschiede in Bezug auf die Wechselwirkung mit dem Substrat aufweisen.

Darüber hinaus wurde die thermisch induzierte Selbstmetallierung von $H_2(HEDMC)$ auf $Cu(111)$ mittels XPS und STM untersucht. Im Zuge dieser Reaktion der Corrolbase mit einem Adatom der Substratoberfläche kommt es zur Bildung von $Cu(HEDMC)$. Des Weiteren konnte eine Dehydrierung der Alkylsubstituenten des Corrols anhand verschiedener Nebenprodukte mittels STM beobachtet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wird zudem der potentielle Einsatz der beobachteten Reaktion als Molekülschalter in der Spintronik diskutiert (Abb. 1.01).

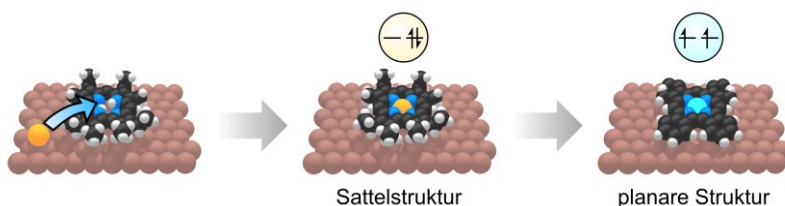


Abb. Z.01: Selbstmetallierung der freien Corrolbase $H_3(HEDMC)$ mit der darunterliegenden $Cu(111)$ -Oberfläche (*links*) unter Bildung von $Cu(HEDMC)$ (*mittig*) und Produkt der nachfolgenden Dehydrierung der Alkylsubstituenten (*rechts*). Anhand des vorgeschlagenen Spinzustands kann eine Anwendung als Molekülschalter diskutiert werden.

Späte Übergangsmetall-Porphyrin- und Corrolkomplexe

Es wurde untersucht, wie sich der Unterschied in der Molekülstruktur eines Porphyrin- und eines Corrolkomplexes der Übergangsmetalle Cobalt und Nickel auf die Moleküleigenschaften und die elektronische Struktur des Zentralatoms auswirkt. Darüber hinaus wurden die adsorbierten Komplexe in der Monolage auf verschiedenen Münzmetalloberflächen bezüglich der Rolle des Substrats näher betrachtet. Ziel dieser Studie ist ein tieferes Verständnis des Zusammenspiels von Zentralatom, Ligandeneigenschaften und der Wechselwirkung der Komplexe mit dem darunterliegenden Metallsubstrat. Die untersuchten Komplexe wurden zunächst durch Abscheiden des jeweiligen Metalls auf eine Lage der entsprechenden freien Base unter UHV-Bedingungen synthetisiert und charakterisiert. Durch dieses Vorgehen können Nebenreaktionen der Komplexe mit Restgastteilchen vermieden werden.

Ein Vergleich von Co(OEP) und Co(HEDMC) anhand der Co 2p-Spektren deutet auf eine ähnliche elektronische Struktur beider Komplexe mit ungepaarten Elektronen in den Co 3d-Zuständen hin. Dies ist in Übereinstimmung mit dem anhand von DFT-Rechnungen berechneten Triplett-Grundzustand von Co(C), welches als Modellsystem herangezogen wurde. Die berechneten Strukturen von Co(C) und Co(P) weisen eine sehr ähnliche Partialladung des Zentralatoms auf.

In der jeweiligen Monolage auf Ag(111) kann sowohl für Co(OEP) als auch für Co(HEDMC) eine Veränderung des elektronischen Zustands des Zentralatoms anhand des Co 2p-Spektrums beobachtet werden. Die Verschiebung des Signals zu niedrigeren Bindungsenergien und die Veränderung der Signalform deuten auf eine Reduktion des zentralen Cobalts infolge der Wechselwirkung mit der Substratoberfläche hin (Abb. Z.02). Beide adsorbierten Komplexe weisen somit die gleiche Oxidationszahl des Zentralatoms auf, was anhand der Valenzspektren mittels UPS bestätigt wird. Allerdings unterscheiden sich die entsprechenden Bindungen zwischen Molekül und Metalloberfläche von Co(OEP) und Co(HEDMC), was anhand der Position der N 1s-Signale sowie der Änderung der Austrittsarbeit und periodischer DFT-Rechnungen der Modellsysteme Co(P) und Co(C) bestätigt wird. Der Corrolkomplex tritt dabei deutlich stärker in Wechselwirkung mit der Ag(111)-Oberfläche, was u.a. zu einer größeren berechneten Adsorptionsenergie führt.

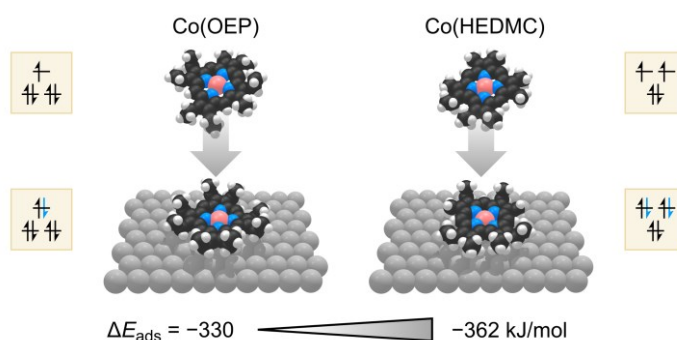


Abb. Z.02: Vergleich der elektronischen Struktur des Zentralatoms zwischen Co(OEP) und Co(HEDMC) sowie die Wechselwirkung beider Komplexe mit der Ag(111)-Oberfläche. Co(HEDMC) weist eine deutlich höhere Adsorptionsenergie auf, wie aus experimentellen Daten (XPS, UPS, Änderung der Austrittsarbeit) und periodischen DFT-Rechnung anhand des Co(C)-Modellsystems hervorgeht.

Der Vergleich von Ni(OEP) und Ni(HEDMC) anhand von XP-Spektren der Ni 2p-Region und von NEXAFS-Spektren der Ni L-Kante bestätigt die *low spin* d^8 -Elektronenkonfiguration und die formale Oxidationsstufe +2. Der Corrolligand liegt formal oxidiert in Form eines π -Radikals vor, was in Einklang mit den experimentellen UP-Spektren ist. Eine Bindungsanalyse im Rahmen der Energiedekompositionanalyse (EDA) legt die Ähnlichkeiten hinsichtlich des Charakters der Metall-Ligand-Bindungen von Porphyrin- und Corrolkomplexen des Nickels offen. Jedoch führt die kleinere Größe des Makrozyklus bei Nickel-Corrolkomplexen zu deutlich stärkeren Wechselwirkungen zwischen Ligand und Zentralatom.

In der Ni(OEP)-Monolage kann der elektronische Zustand des zentralen Nickelatoms durch die Wahl des Substrats gezielt gesteuert werden, wie aus dem Vergleich der entsprechenden Monolagen auf verschiedenen Münzmetallen anhand von Ni 2p-Spektren hervorgeht (Abb. Z.03, a). Während auf Au(111)

der *low spin* Ni^{2+} -Zustand erhalten bleibt, kommt es auf der im Vergleich reaktiveren Ag(111)-Oberfläche zur Ausbildung einer gemischtvalenten Adsorbatstruktur. In dieser wird ein gewisser Anteil der Nickelzentren im Zuge der Wechselwirkungen mit dem Substrat reduziert. Das zentrale Nickel liegt in unterschiedlichen Oxidationszuständen in einer regelmäßig geordneten Adsorbatstruktur vor, wie aus STM-Aufnahmen hervorgeht. Im Vergleich dazu kommt es auf der Cu(111)-Oberfläche zu einer vollständigen Reduktion aller Nickelzentren.

Die gemischtvalente Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf Ag(111) ist eng mit dem Verhältnis zwischen Substratgitter und dem Gitter der adsorbierten Moleküle verknüpft. Ein Vergleich der XP- und UP-Spektren einer Ni(OEP)-Monolage auf Ag(111), Ag(100) und Ag(110) zeigt den Einfluss der Oberflächenterminierung auf den Anteil der reduzierten Nickelspezies. Während auf Ag(111) und Ag(100) eine gemischtvalente Adsorbatstruktur beobachtet wird, liegen auf der Ag(110)-Oberfläche die Nickelzentren fast ausschließlich in der reduzierten Form vor. Anhand des jeweiligen LEED-Beugungsmusters kann die Ausbildung der gemischtvalenten Struktur auf Ag(111) und Ag(100) auf eine inkommensurable Ni(OEP)-Überstruktur zurückgeführt werden. Auf Ag(110) wurde hingegen die kommensurable Ag(110)- $c(8 \times 4)$ -Ni(OEP)-Überstruktur beobachtet. Die gemischtvalenten Strukturen stehen mit der Anwesenheit unterscheidbarer Ni(OEP)-Adsorbatplätze in Zusammenhang. Zudem besteht eine Abhängigkeit der gemischtvalenten Adsorbatstrukturen von der Bedeckung der Oberflächen mit Ni(OEP). Bei einem niedrigen Bedeckungsgrad liegen die Zentralatome bevorzugt im Nickel(II)-Zustand vor, was auf einen energetischen Unterschied zwischen den Adsorbatplätzen deutet.

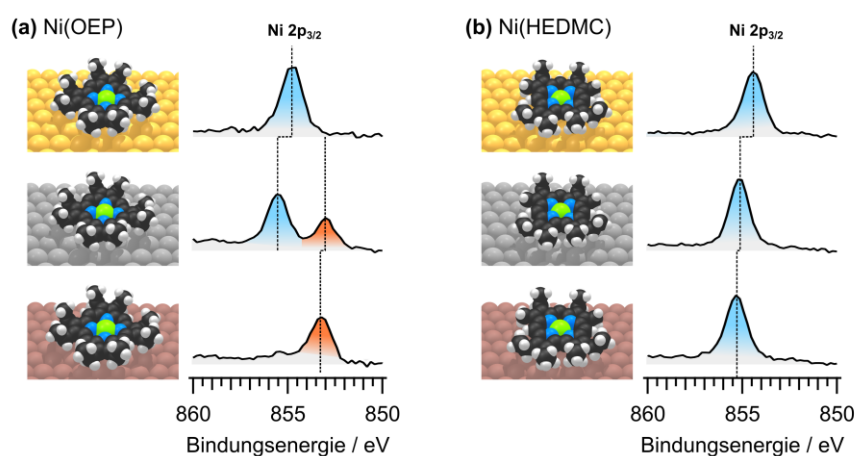


Abb. Z.03: Einfluss des Substrats auf den elektronischen Zustand des zentralen Nickelatoms von Ni(OEP) (a) und Ni(HEDMC) (b) jeweils auf Au(111), Ag(111) und Cu(111). Auf Basis des Ni 2p_{3/2}-Signals kann für die Ni(OEP)-Monolage in Abhängigkeit vom Substrat eine Reduktion des Zentralatoms beobachtet werden (rot), während der Nickel(II)-Zustand (blau) im Falle der Ni(HEDMC)-Monolagen auf allen Oberflächen erhalten bleibt.

Die entsprechenden Corrolkomplexe des Nickels wurden auf verschiedenen Münzmetalloberflächen anhand der Ni 2p- und der N 1s-Region mittels XPS untersucht. Auf Au(111) deuten die Ergebnisse auf die Bildung von NiH(HEDMC) als Produkt der Metallierung ausgehend von einer H₃(HEDMC)-Monolage durch nachträgliches Abscheiden von Nickelatomen hin. Die analoge Reaktion auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche führt zur Bildung von Ni(HEDMC). Alle erhaltenen Corrolkomplexe weisen ein Ni^{2+} -Zentrum in der *low spin*-Elektronenkonfiguration auf. Im Gegensatz zu Ni(OEP) kann im

Fall des Ni(HEDMC) keine Reduktion des Zentralatoms im Zuge der Wechselwirkungen mit dem Metallsubstrat beobachtet werden. Dieses Verhalten ist auf die elektronische Struktur der Corrolkomplexe zurückzuführen. Infolge des formal oxidierten Corrolliganden im Ni(HEDMC) führt ein Elektronenübertrag von der Oberfläche auf das Molekül zu einer Reduktion des Liganden, während die Oxidationsstufe des Zentralatoms unverändert bleibt. Insgesamt konnte gezeigt werden, dass die strukturellen Unterschiede zwischen Porphyrin und Corrol genutzt werden können, um zu kontrollieren, ob ein Elektronenübertrag von einer Metalloberfläche zur Reduktion des Zentralatoms oder des Liganden zyklischer Tetrapyrrolkomplexe führt (Abb. Z.03, b).

Porphyrin- und Corrolkomplexe der s-Block-Metalle

Die Porphyrin- und Corrolkomplexe der Alkali- und Erdalkalimetalle stellen in vielerlei Hinsicht ein hochinteressantes Forschungsgebiet dar. Aufgrund der guten Verfügbarkeit, ihrer hohen Umweltverträglichkeit und ihrer atoxischen Eigenschaften ist eine Substitution herkömmlicher Funktionsmaterialien mit metallorganischen Verbindungen der s-Block-Metalle besonders reizvoll. Zudem stellen die verschiedenen Metall/Porphyrin-Grenzflächen von Alkali- und Erdalkalimetallen Modellsysteme für Prozesse an s-Block-Metallelektroden dar, welche für die Funktion von technischen Bauteilen besonders relevant sind.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Reaktion von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin ($H_2(TPP)$) mit Lithium und Calcium untersucht. Nach sukzessivem Abscheiden von Lithium auf eine $H_2(TPP)$ -Multilage wurde zunächst die Bildung einer einfach lithiierten Spezies $LiH(TPP)$ beobachtet. Weiteres Aufdampfen von Lithium führte anschließend zum dilithiierten Produkt $Li_2(TPP)$. Während das Porphyrin schrittweise lithiiert wurde, konnte durch Abscheiden von Calcium auf eine $H_2(TPP)$ -Multilage die Bildung von $Ca(TPP)$ als Hauptprodukt beobachtet werden. Alle Reaktionsprodukte wurden jeweils mittels Temperatur-programmierter Desorption (engl. *temperature programmed desorption*, TPD) anhand ihres Masse-zu-Ladung-Verhältnisses mit einem Massenspektrometer charakterisiert. Dafür wurde das Programm `ms-analysis.py` zur Auswertung der Massenspektren unter Verwendung der natürlichen Isotopensignatur des Molekülions und möglicher Fragmente entwickelt. Die Reaktion einer $H_3(HEDMC)$ -Multilage mit Lithium führte insgesamt zu einem heterogenen Reaktionsgemisch. Relevante Verbindungen aus dem Reaktionsgemisch wurden anhand quantenchemischer Rechnungen am Modellsystem $H_3(C)$ unter Verwendung der DFT in der Gasphase berechnet und grundlegende Moleküleigenschaften abgeleitet. Wie auf Basis des TPD-Experiments unter Verwendung von `ms-analysis.py` gezeigt werden konnte, sind in dem Gemisch mono-, di-, tri-, und tetralithiierte Corrolkomplexe enthalten. Darüber hinaus werden weitere Nebenprodukte beobachtet, die auf eine Reaktion der Alkylsubstituenten des Liganden hindeuten.

Ausgehend von einer $H_3(HEDMC)$ -Multilage führt das Abscheiden von Magnesium zu einem Produktgemisch, wie aus XP-Spektren hervorgeht. Mithilfe von NEXAFS-Spektren der C K-Kante konnten keine tief liegenden π^* -Zustände beobachtet werden. Die Bildung von $Mg(HEDMC)$ als Produkt wurde somit ausgeschlossen, da der Ligand im $Mg(HEDMC)$ einfach oxidiert in Form eines π -Radikals vorliegt. Mittels TPD konnte als ein Produkt der Metallierung von $H_3(HEDMC)$ mit Magnesium

MgH(HEDMC) nachgewiesen werden. Im Verlauf des Experiments wurden mit zunehmender Menge an abgeschiedenem Magnesium weitere Verbindungen auf der Oberfläche erhalten. Diese thermisch nicht sublimierbaren Spezies konnten nicht näher identifiziert werden. Im Rahmen der DFT wurden potentielle neutrale Produkte der Reaktion anhand des $H_3(C)$ -Modellsystems beschrieben.

Die Metallierung einer H_2 (HEDMC)-Monolage mit Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche führt zur selektiven Bildung von Mg(HEDMC), wie mittels XPS gezeigt wurde. Die Spektren deuten darauf hin, dass das Produkt in starker Wechselwirkung mit der Oberfläche steht und eine geringe Adsorptionshöhe aufweist. Daraus kann auf einen Elektronentransfer von der Metalloberfläche auf das adsorbierte Molekül geschlossen werden. Dabei kommt es zur Neutralisation des π -Radikals und Rückbildung der Aromatizität des π -Elektronensystems, wie anhand durchgeführter Modellrechnungen von Mg(C) im Rahmen der DFT gezeigt wurde. Ein Überschuss an Magnesium führt zu einer weiteren Veränderung der XP-Spektren, was im Zusammenhang mit einer Anreicherung von Magnesium an der Metall/Organik-Grenzfläche stehen könnte. Das Reaktionsprodukt wurde zudem mittels NEXAFS-Spektroskopie untersucht.

Die Reaktion einer H_3 (HEDMC)-Monolage auf Au(111) mit Calcium führt zur Bildung von CaH(HEDMC), wie anhand von XP-Spektren der N 1s-Region gezeigt wurde. Aus der analogen Reaktion auf der Ag(111)-Oberfläche wurde Ca(HEDMC) als Reaktionsprodukt erhalten. Damit kann durch Wahl des Substrats das Produkt der Metallierungsreaktion von H_3 (HEDMC) mit Calcium gezielt beeinflusst werden.

Demetallierungs- und Transmetallierungsreaktionen an der Metall/Porphyrin-Grenzfläche

Viele Anwendungsgebiete für Materialien auf Basis von Porphyrinkomplexen sind eng mit den Eigenschaften des Zentralatoms verknüpft. Chemische Reaktionen an der Metall/Porphyrin-Grenzfläche, welche das eingeschlossene Zentralatom betreffen, haben erheblichen Einfluss auf die Funktion der Materialien. Daher ist ein gutes Verständnis dieser dynamischen Prozesse an Grenzflächen besonders wichtig. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit stellt die Untersuchung von chemischen Reaktionen – wie der Metallierung, der Demetallierung und der Transmetallierung – an der Metall/Porphyrin-Grenzfläche dar. Um grundlegende Erkenntnisse über die Vorgänge an Grenzflächen zu erhalten, wurde im Rahmen dieser Arbeit Pb(TPP) auf der Au(111)-Oberfläche und der Cu(111)-Oberfläche untersucht. Blei-Porphyrinkomplexe gelten in der Regel als labil, da sich das zentrale Bleiatom außerhalb der N_4 -Ebene des Makrozyklus befindet und damit ausgesprochen exponiert vorliegt.

Auf der Au(111)-Oberfläche kommt es im Zuge der Adsorption von Pb(TPP) zur Ausbildung zweier isomerer Strukturen (Abb. Z.04). Bei dem sogenannten *metal-down*-Isomer befindet sich das zentrale Bleiatom zwischen Porphyrin und Substratoberfläche, während sich das Bleiatom im *metal-up*-Isomer oberhalb des Porphyrinrings befindet. Beide Isomere konnten anhand von XP-Spektren und STM-Aufnahmen in einer Pb(TPP)-Monolage identifiziert werden.

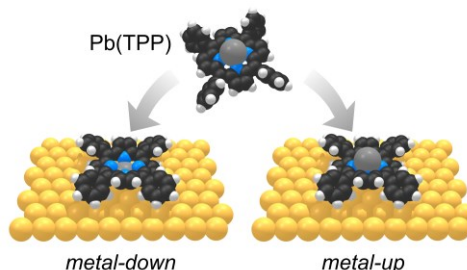


Abb. Z.04: Adsorption von Pb(TPP) auf der Au(111)-Oberfläche unter Bildung des *metal-down*- und des *metal-up*-Isomers.

Die Metallierung einer $\text{H}_2(\text{TPP})$ -Monolage durch Aufdampfen von Blei führt ausschließlich zur Bildung des *metal-up*-Isomers, wie aus einem Vergleich der entsprechenden Pb 4f-Spektren hervorgeht. Die Bildung des *metal-down*-Isomers würde eine Diffusion der aufgedampften Bleiatome zwischen Porphyrinlage und Substratoberfläche voraussetzen, was jedoch aufgrund der Größe des Bleis wahrscheinlich nicht möglich ist. Es wurde lediglich ein unvollständiger Verlauf der Metallierung beobachtet, was mit der eingeschränkten Mobilität der Bleiatome zusammenhängen könnte. Somit stellen die beiden beschriebenen Methoden zur Präparation von Pb(TPP) auf Au(111) eine geeignete Möglichkeit dar, die Adsorbatstruktur gezielt zu beeinflussen.

Ab einer Temperatur von 360 K unterliegt die Pb(TPP)-Monolage einer Demetallierung (Abb. Z.05). Dabei kommt es zu einer Reduktion des zentralen Pb^{2+} -Ions, wobei die Reaktion anhand des Pb 4f-Spektrums nachvollzogen werden kann. Das N 1s-Spektrum zeigt ein Produktsignal, welches anhand der Bindungsenergie einer pyrrolischen Stickstofffunktion ($-\text{NH}-$) zugeordnet wird. Das weitere Erhitzen der Probe auf 520 K führt letztendlich zum vollständigen Umsatz. Durch die partielle Desorption der Monolage konnte in einem TPD-Experiment die freie Base $\text{H}_2(\text{TPP})$ eindeutig nachgewiesen werden. Die gesamte Reaktion benötigt zwei freie Wasserstoffatome, welche durch die Cyclodehydrierung des TPP-Liganden freigesetzt werden.

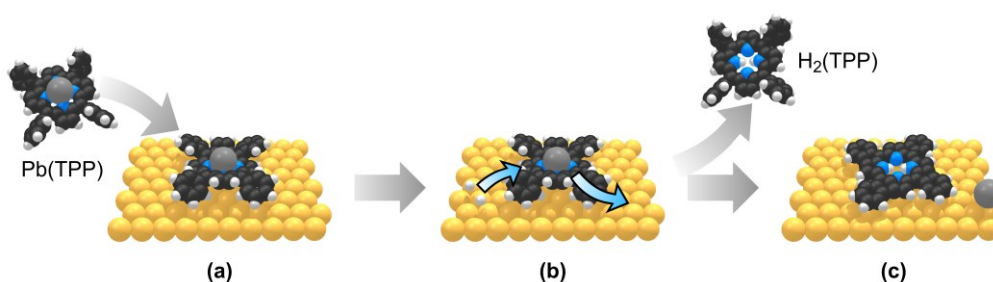


Abb. Z.05: Demetallierung von Pb(TPP) auf der Au(111)-Oberfläche – exemplarisch für das *metal-up*-Isomer gezeigt (a). Nach Erhitzen der Pb(TPP)-Monolage kommt es zur Reaktion (b) unter Bildung der freien Base $\text{H}_2(\text{TPP})$, welche nach partieller Desorption der Monolage *via* Massenspektrometrie nachgewiesen werden konnte. Die Wasserstoffatome, welche in der Demetallierung benötigt werden, werden in der Cyclodehydrierung des TPP-Liganden freigesetzt, welche als Nebenreaktion auftritt (c).

Auf der Cu(111)-Oberfläche wurde nach Erhitzen einer Pb(TPP)-Monolage oberhalb von 350 K eine Transmetallierung beobachtet (Abb. Z.06). Im Zuge dessen kommt es zu einer Reduktion des zentralen Pb^{2+} -Ions, welches durch ein Cu-Substratom substituiert wird. Die Reaktion kann anhand des Pb 4f-

Signals nachvollzogen werden und ist bei einer Temperatur von 600 K abgeschlossen. Es kommt zudem – analog zum Verhalten auf der Au(111)-Oberfläche – zu einer partiellen Desorption der Monolage. Dabei wurde als Produkt der Transmetallierung Cu(TPP) in einem TPD-Experiment nachgewiesen. Die strukturellen Veränderungen der Moleküle im Zuge der Oberflächenreaktion wurden anhand von STM-Aufnahmen einer Submonolage untersucht. Es zeigte sich bereits bei 300 K ein stark deformiertes TPP-Molekülgerüst, in welchem der Ligand eine sogenannten invertierten Adsorbatstruktur annimmt. Durch Erhitzen verändert sich die Struktur, was auf die Transmetallierung und eine Cyclodehydrierung des TPP-Liganden zurückzuführen ist. Zwischen den Molekülen können zudem einzelne Pb-Atome auf der Oberfläche beobachtet werden, wodurch der Fortschritt der Transmetallierung im STM sichtbar wird.

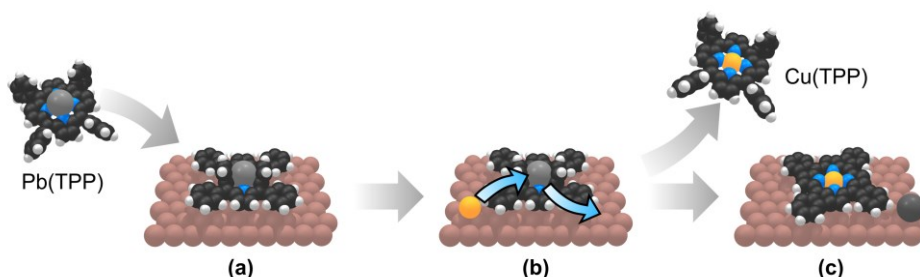


Abb. Z.06: Transmetallierung von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche. Das Molekül zeigt nach Adsorption in der Submonolage eine sogenannte invertierte Struktur (a). Es kommt zum thermisch induzierten Metallaustausch des Bleiatoms mit einem Adatom des Kupfersubstrats (b). Der Metallaustausch unter Bildung von Cu(TPP) konnte anhand der partiellen Desorption einer Monolage bei hohen Temperaturen *via* Massenspektrometrie verifiziert werden. Die auf der Oberfläche verbleibenden Moleküle unterliegen zudem einer Cyclodehydrierung (c).

Ionenstrahldeposition

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Konstruktionsarbeiten an einer Apparatur zur Ionenstrahldeposition durch Elektrosprayionisation (engl. *electrospray ionization ion beam deposition*, ESI-IBD). Die Apparatur dient der Überführung empfindlicher Moleküle aus Lösung in eine HV-Kammer zur Deposition auf einer wohldefinierten Oberfläche. An dem Aufbau wurden insbesondere an dem ersten Quadrupol Veränderungen vorgenommen. Hinter dem ersten Quadrupol wurde zudem ein Bremsfelddetektor installiert. Mit dem Aufbau wurden einige Testmessungen durchgeführt, mit denen die Funktion der ersten Bauteile (Elektrosprayionisation, Ionentrichter, erster Quadrupol) überprüft werden konnte. Darüber hinaus wurde ein Programm entwickelt, mit dem verschiedene Messgeräte in Echtzeit an einem Computer ausgelesen werden können.

Im Allgemeineren ermöglicht ESI-IBD die Präparation von funktionalisierten Oberflächen auf Basis thermisch labiler Tetrapyrrolkomplexe, welche nicht über Molekularstrahlepitaxie auf einer Substratoberfläche abgeschieden werden können. Mit der Methode wäre somit eine Vielzahl an neuartigen Oberflächenmaterialien zugänglich.

Anhang

Anhang zu Kapitel 1

A-1.01: *Harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA)*

Das sogenannte *harmonic oscillator model of aromaticity* (HOMA)^[111,113,123] stellt einen Index dar, der der Bewertung der Delokalisierung von π -Elektronen innerhalb eines Ringsystems und somit der Bewertung des aromatischen Charakters einer Verbindung dient. Es beruht darauf, dass in einem System aus lokalisierten Doppel- und Einfachbindungen eine ausgeprägte Bindungslängenalternanz vorherrscht, während sich in einem ideal delokalisierten System alle Bindungslängen gleichen.^[112,598,599] Um die Delokalisierung in einem π -Elektronensystem zu bewerten, werden die Bindungslängen eines „idealen“ delokalisierten π -Elektronensystems R_{opt} als Referenz hinzugezogen. Anschließend wird die Summe der Abweichungsquadrate der einzelnen Bindungslängen R_i von R_{opt} gebildet. Das Ergebnis wird durch Einführen der Konstante α und der Anzahl der Bindungen n normiert, sodass der Wert HOMA = 1.000 ein „ideal“ delokalisiertes und der Wert 0.000 ein vollständig lokalisiertes π -Elektronensystem beschreibt (Gleichung A-1.01). Die Konstante α errechnet sich aus der Bindungslänge einer Einfachbindung R_s und einer Doppelbindung R_d eines entsprechenden Referenzsystems (Gleichung A-1.02).

$$\text{HOMA} = 1 - \frac{\alpha}{n} \sum_{i=1}^n (R_{\text{opt}} - R_i)^2 \quad (\text{A-1.01})$$

$$\alpha = 2 \left((R_{\text{opt}} - R_s)^2 + (R_{\text{opt}} - R_d)^2 \right)^{-1} \quad (\text{A-1.02})$$

Werden heteroaromatische Systeme betrachtet, muss berücksichtigt werden, dass unterschiedliche Bindungen vorliegen. Wenn der HOMA-Index auf Porphyrine angewendet werden soll, müssen zunächst getrennt Werte für CC- und CN-Bindungen eingeführt werden (Gleichung A-1.03).

$$\text{HOMA} = 1 - \left(\frac{\alpha(\text{CC})}{n(\text{CC})} \sum (R(\text{CC})_{\text{opt}} - R_i)^2 + \frac{\alpha(\text{CN})}{n(\text{CN})} \sum (R(\text{CN})_{\text{opt}} - R_i)^2 \right) \quad (\text{A-1.03})$$

Die Wahl des Referenzsystems für ein delokalisiertes bzw. lokalisiertes π -Elektronensystem hat einen deutlichen Einfluss auf die HOMA-Werte. In der Literatur wurden bisher sehr verschiedene Systeme zur Bestimmung von R_s und R_d verwendet^[111,113,600], was eine Vergleichbarkeit häufig erschwert. In dem hier verwendeten Ansatz werden Benzol und 1,3,5-Triazen für R_{opt} und 1,3-Butadien sowie *N*-Vinylmethanimin für R_s und R_d herangezogen (Tabelle A-1.01). Diese Referenzsysteme bestehen jeweils aus formal sp^2 -hybridisierten Atomen, wodurch eine gewisse chemische Vergleichbarkeit resultiert.

Um eine bessere Vergleichbarkeit der Werte für verschiedene Verbindungen zu gewährleisten, sind die HOMA-Werte für die jeweiligen Pyrrolringe und das sogenannte innere Kreuz des Porphyrins einzeln berechnet.

Tabelle A-1.01: Verwendete Parameter, welche aus Gasphasenrechnungen der angegebenen Referenzmoleküle erhalten wurden. Die Bindungslängen R_{opt} , R_{s} und R_{d} sind in Å und die Konstante α ist in Å⁻² angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP und PBE0/def2-TZVPP.

Parameter	Referenzsystem	PBE	PBE0
$R(\text{CC})_{\text{opt}}$	Benzol	1.39736	1.38776
$R(\text{CC})_{\text{s}}$	1,3-Butadien	1.45132	1.44886
$R(\text{CC})_{\text{d}}$	1,3-Butadien	1.34434	1.33246
$\alpha(\text{CC})$		349.4	294.5
$R(\text{CN})_{\text{opt}}$	1,3,5-Triazen	1.33965	1.32653
$R(\text{CN})_{\text{s}}$	<i>N</i> -Vinylmethanimin	1.39780	1.39293
$R(\text{CN})_{\text{d}}$	<i>N</i> -Vinylmethanimin	1.27973	1.26588
$\alpha(\text{CN})$		286.9	247.3

A-1.02: *Nucleus-independent chemical shift* (NICS)

Die Methode des *nucleus-independent chemical shift* (NICS) beruht auf dem Ringstrom innerhalb eines Aromaten, welcher durch ein äußeres magnetisches Feld induziert wird, welches senkrecht zur Ebene des π -Elektronensystems angelegt wird. Der induzierte diamagnetische Ringstrom eines Aromaten erzeugt wiederum ein eigenes Magnetfeld. Dieses Magnetfeld führt zur magnetischen Abschirmung im inneren Bereich des Rings und zu einer Entschirmung im äußeren Bereich. Ein solcher Effekt tritt in der Kernspinresonanzspektroskopie (engl. *nuclear magnetic resonance*, NMR) auf und kann dort beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum anhand der chemischen Verschiebung beobachtet werden. Dabei werden die Signale von Protonen, welche sich im Ring eines Aromaten befinden, zu höheren und Signale von Protonen, welche außerhalb des Rings liegen, zu tieferen Feldstärken verschoben. Bei anti-aromatischen $4n$ π -Elektronensystemen wird in gleicher Weise ein paramagnetischer Ringstrom induziert, wodurch die Signale im ¹H-NMR-Spektrum eine entgegengesetzte Verschiebung erfahren. Um jedoch unabhängig von der Konstitution des betrachteten Ringsystems die Aromatizität zu quantifizieren, kann mittels quantenchemischer Rechnungen die Abschirmung an einer charakteristischen Raumkoordinate berechnet werden. Dazu wird an diesem charakteristischen Punkt ein „Geister“-Atom ohne Basissatz eingefügt und die, per Konvention, negative magnetische Abschirmung als Maß für die Aromatizität erhalten. Ein signifikant negativer NICS-Wert weist auf eine starke Abschirmung des äußeren Magnetfeldes an diesem Punkt hin. Bei einer aromatischen Verbindung werden demnach negative NICS-Werte innerhalb des Ringsystems erhalten, während positive Werte innerhalb des Ringsystems ein anti-aromatisches System aufzeigen.

Gelegentlich werden die Punkte zur Erhebung der NICS-Werte im geometrischen Zentrum der Ringe (NICS(0)) oder 1 Å darüber (NICS(1)) berechnet. Aufgrund der nicht-planaren Struktur einiger Verbindungen wurden hier NICS(0)-Werte angegeben. Die Punkte befinden sich im Zentrum der Pyrrolringe, im N₄-Zentrum der inneren Stickstoffatome und zwischen den Pyrrolringen. Eine solche Abschätzung anhand dieser Punkte ist eine etablierte Methode und wurde bereits für eine Vielzahl an zyklischen Tetrapyrrolen veröffentlicht.^[120,124–126,601]

A-1.03: Molekülstruktur des Porphins und Corrols im Vergleich inklusive aller protonierter und deprotonierter Formen sowie aller Tautomere

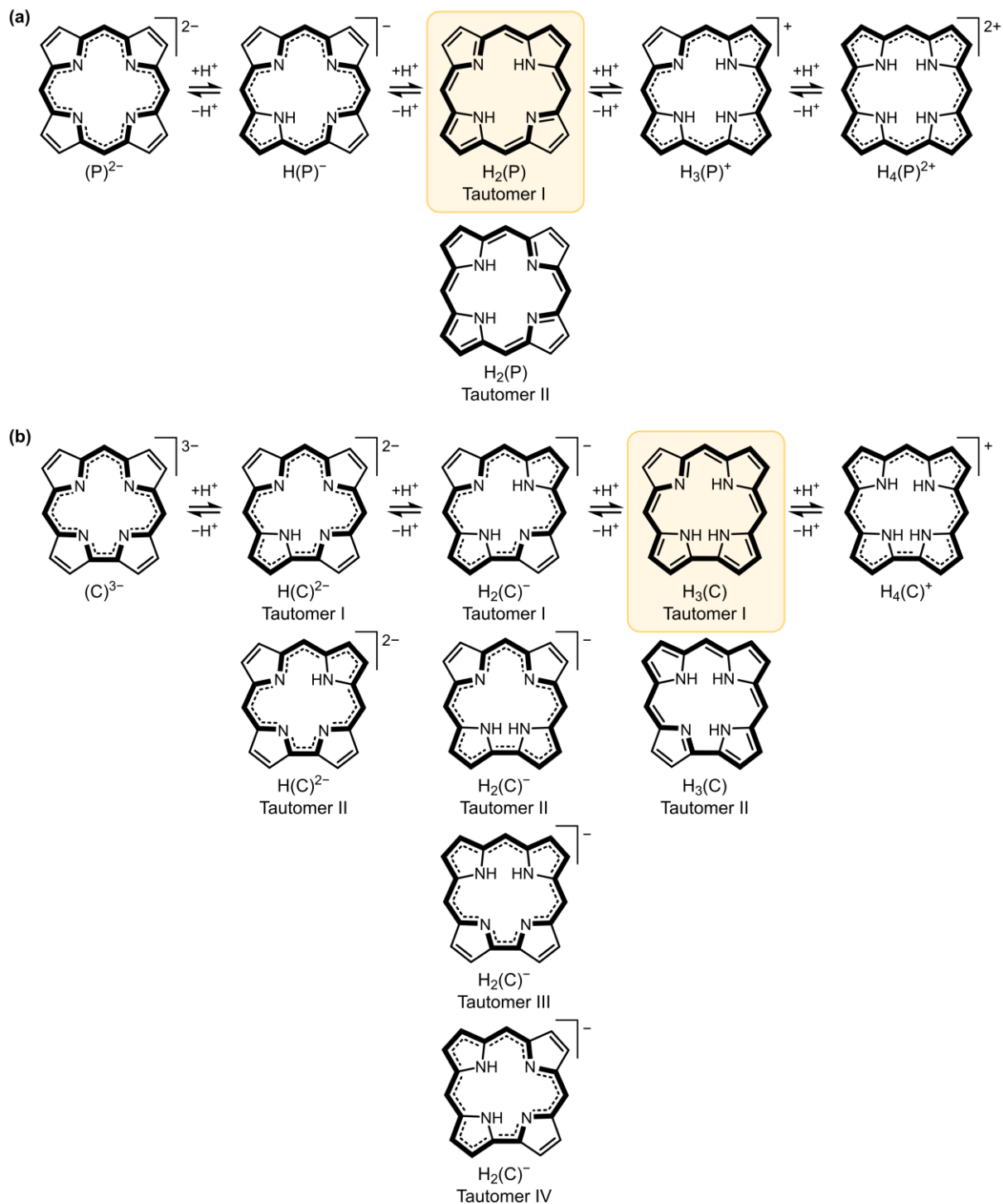


Abb. A-1.01: Deprotonierung sowie Protonierung des Porphins $H_2(P)$ (a) und des Corrols $H_3(C)$ (b) inklusive aller unterscheidbaren Tautomere. Das heteroaromatische 18 π -Elektronensystem ist hervorgehoben. Lediglich für die neutralen Spezies ist die Formulierung einer Valenzstrichformel innerhalb des 18 π -Elektronensystems möglich.

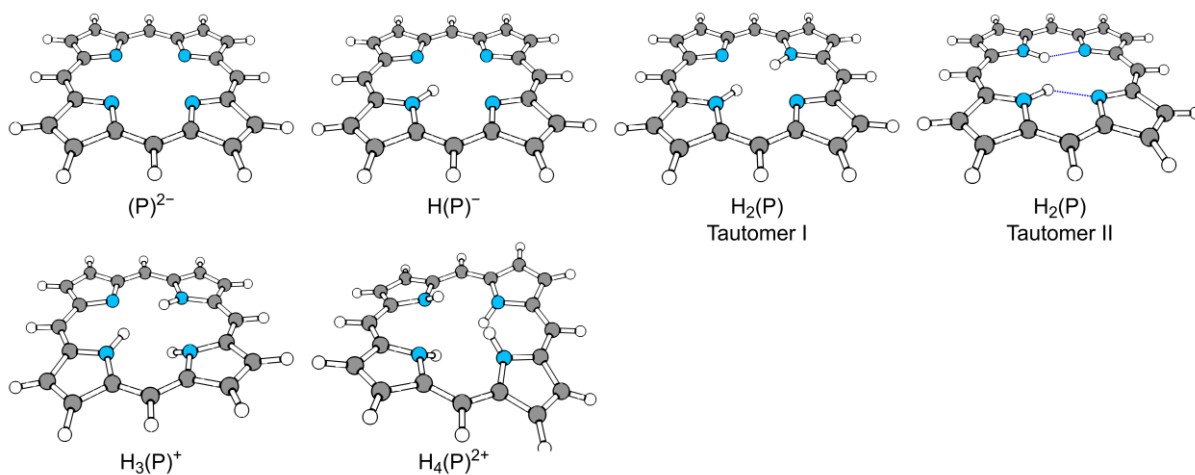


Abb. A-1.02: Optimierte Strukturen des Porphins $H_2(P)$ sowie der protonierten und deprotonierten Spezies in der Gasphase inklusive aller unterscheidbaren Tautomere. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

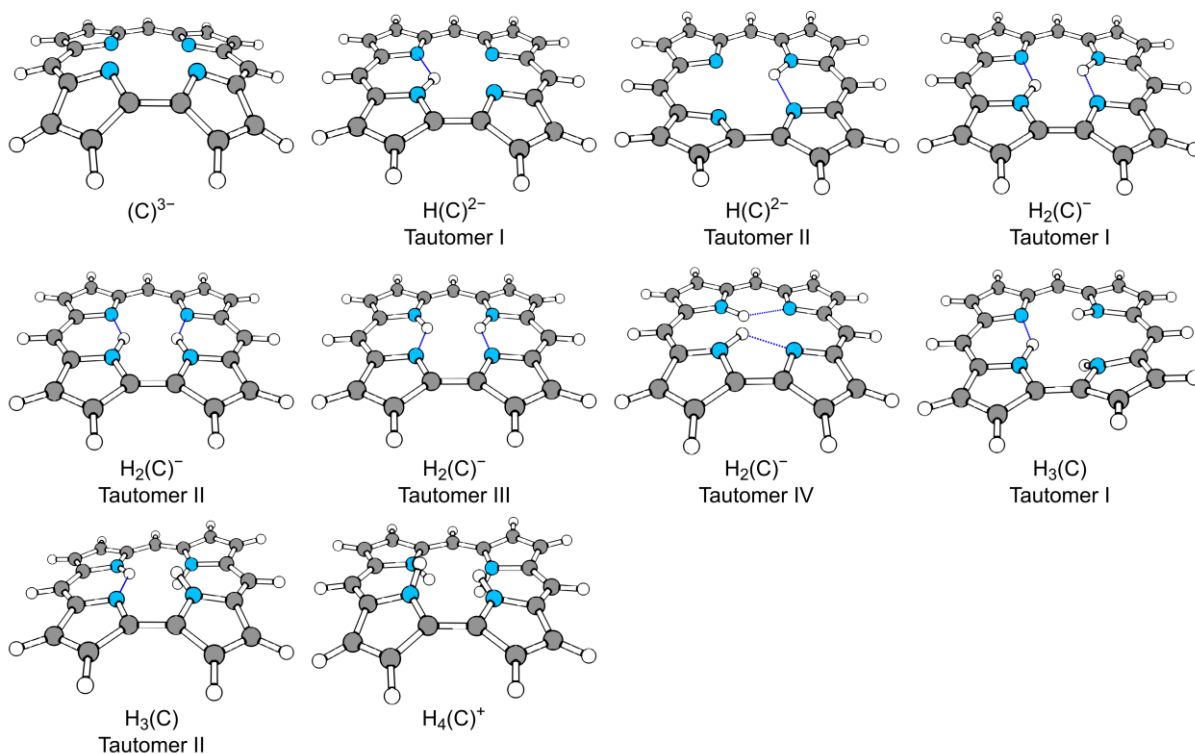


Abb. A-1.03: Optimierte Strukturen des Corrols $H_3(C)$ sowie der protonierten und deprotonierten Spezies in der Gasphase inklusive aller unterscheidbaren Tautomere. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-1.04: Vergleich verschiedener Parameter des Porphins und des Corrols inklusive aller protonierter und deprotonierter Formen sowie aller Tautomere

Tabelle A-1.02: Übersicht verschiedener Parameter des Porphins $H_2(P)$ und des Corrols $H_3(C)$ sowie aller deprotonierter und protonierter Spezies. Die relative Energie ΔE ist in Bezug zum stabilsten Tautomer und die Energiedifferenz zwischen HOMO und LUMO $\Delta E_{HOMO-LUMO}$ angegeben. Der Parameter R beschreibt die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülgeometrie. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

	Tautomer	ΔE in kJ/mol	$\Delta E_{HOMO-LUMO}$ in eV	Planarität R
$(P)^{2-}$	-	-	1.58	0.000
$H(P)^-$	-	-	1.79	0.000
$H_2(P)$	I	+0	1.94	0.000
	II	+29	1.92	0.000
$H_3(P)^+$	-	-	2.02	0.261
$H_4(P)^{2+}$	-	-	2.00	0.613
$(C)^{3-}$	-	-	1.24	0.538
$H(C)^{2-}$	I	+0	1.37	0.143
	II	+4	1.47	0.266
$H_2(C)^-$	I	+0	1.64	0.000
	II	+17	1.59	0.000
	III	+22	1.70	0.000
	IV	+65	1.65	0.186
$H_3(C)$	I	+0	1.77	0.277
	II	+1	1.80	0.290
$H_4(C)^+$	-	-	1.86	0.355

A-1.05: Vergleich der HOMA- und NICS(0)-Werte des Porphins und des Corrols inklusive aller protonierter und deprotonierter Formen sowie aller Tautomere

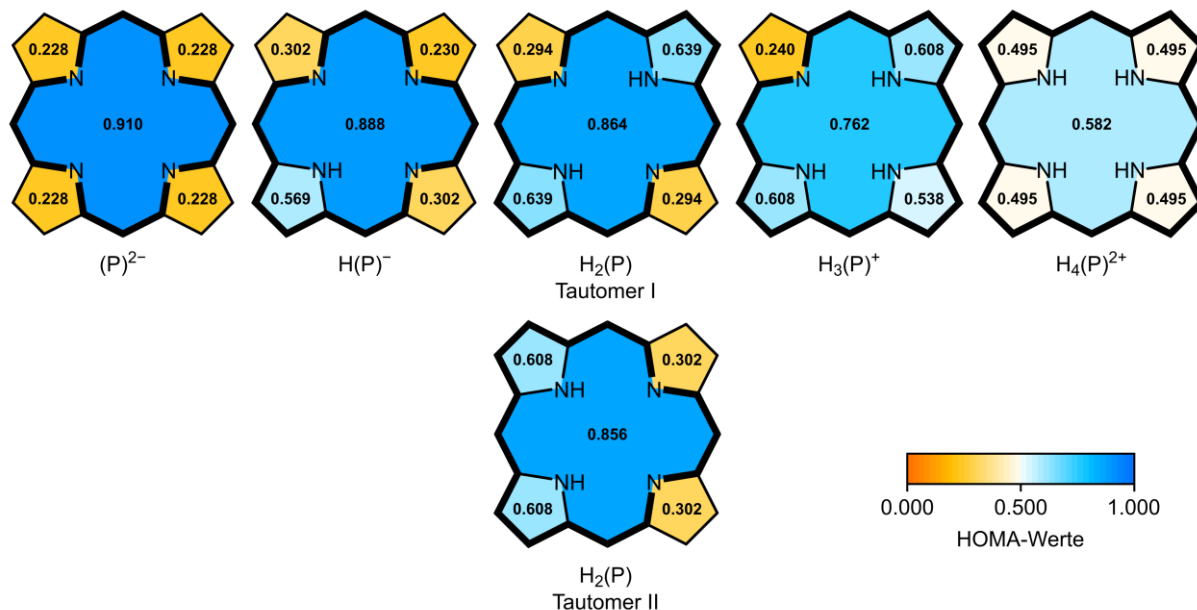


Abb. A-1.04: HOMA-Werte des Porphins H₂(P) sowie für die protonierten und deprotonierten Spezies inklusive aller unterscheidbarer Tautomere. Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

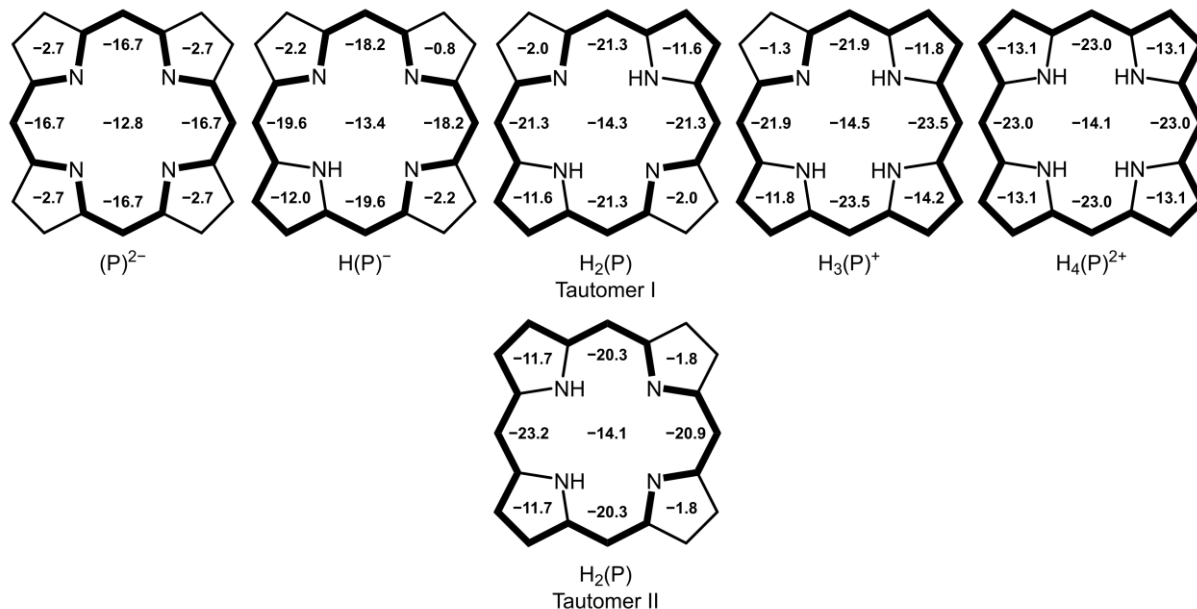


Abb. A-1.05: NICS(0)-Werte des Porphins H₂(P) sowie für die protonierten und deprotonierten Spezies inklusive aller unterscheidbarer Tautomere. Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

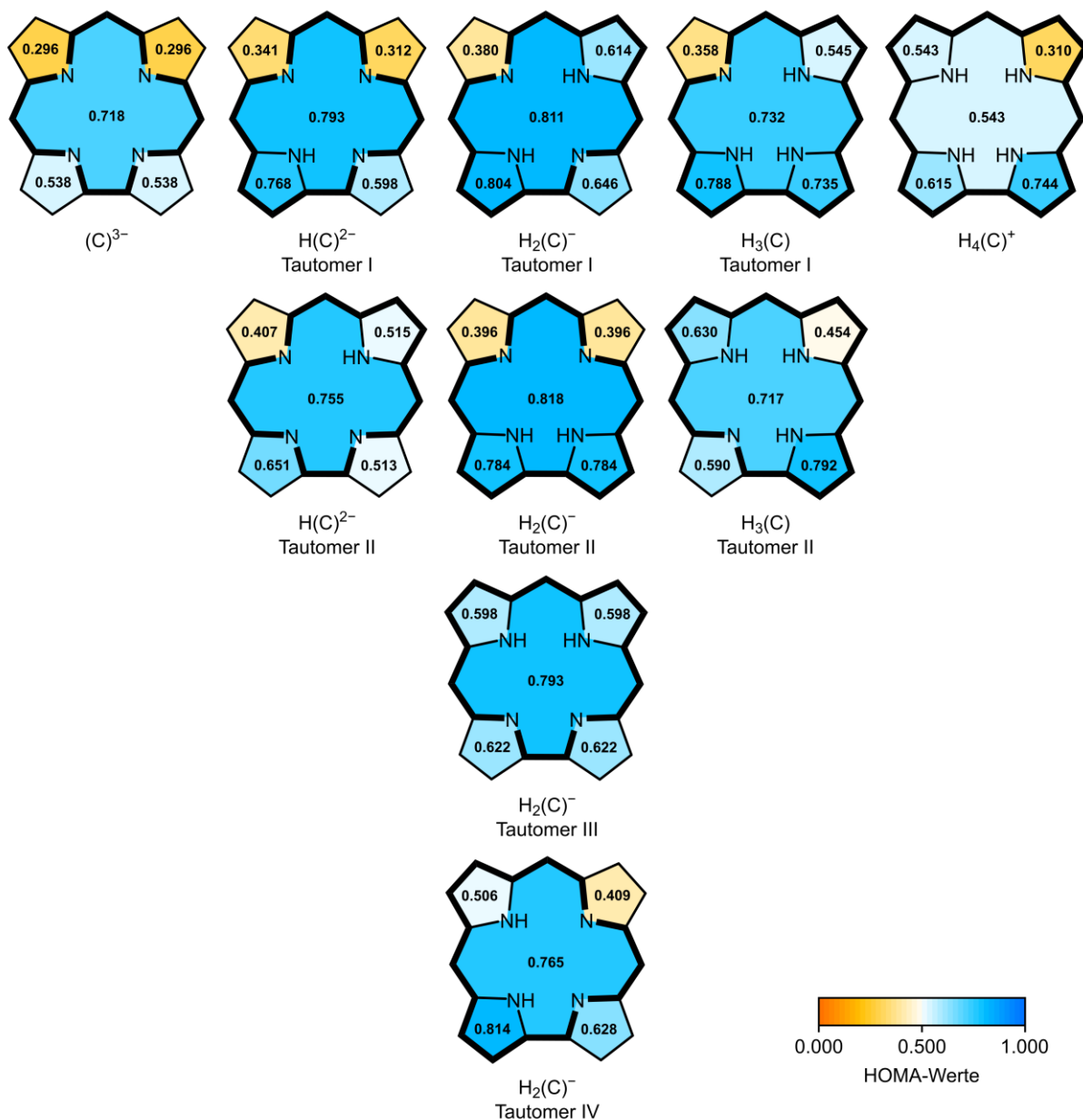


Abb. A-1.06: HOMA-Werte des Corrols $H_3(C)$ sowie für die protonierten und deprotonierten Spezies inklusive aller unterscheidbarer Tautomere. Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

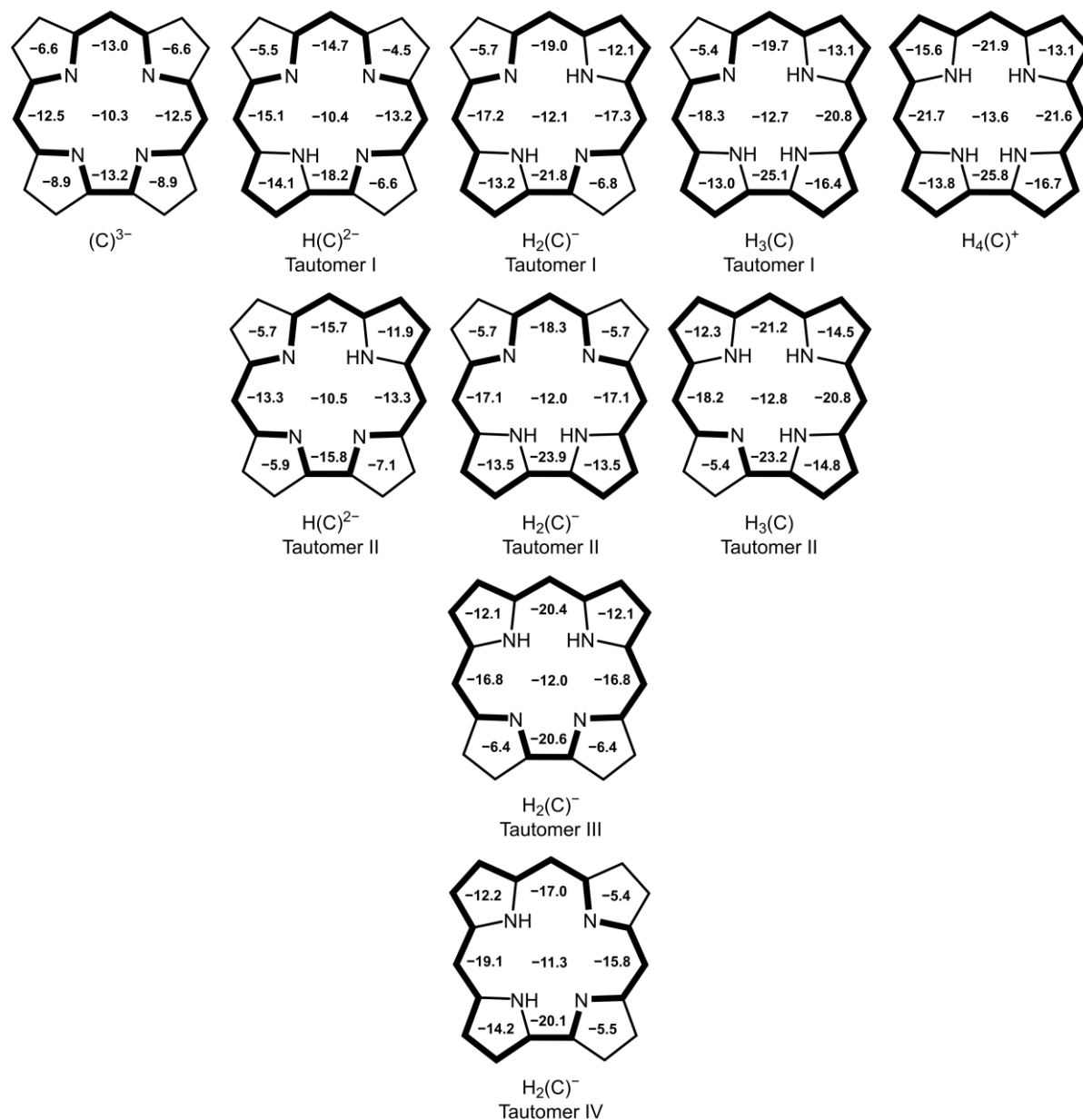


Abb. A-1.07: NICS(0)-Werte des Corrols $H_3(C)$ sowie für die protonierten und deprotonierten Spezies inklusive aller unterscheidbarer Tautomere. Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Anhang zu Kapitel 2

A-2.01: Untergrundkorrektur der N 1s-Region

Während zur Auswertung der N 1s-Region auf der Au(111)- und der Cu(111)-Oberfläche lediglich ein linearer Hintergrund abgezogen wird, ist die Untergrundkorrektur für die Ag(111)-Oberfläche ungleich aufwendiger. Innerhalb der N 1s-Region liegt ein Satellitensignal des Ag 3d-Substratsignals. Es handelt sich dabei um Plasmonen-Anregungen.^[602] Auf Basis eines Spektrums der sauberen Oberfläche kann dieses Satellitensignal durch Funktionen angenähert werden. Das Flächenverhältnis zwischen diesen Funktionen sowie ihre Position und Breite werden festgehalten und zur Untergrundkorrektur an das gemessene Spektrum angepasst und anschließend von diesem abgezogen. Diese Prozedur ist exemplarisch für eine H₂(OEP)-Monolage gezeigt (Abb. A-2.01).

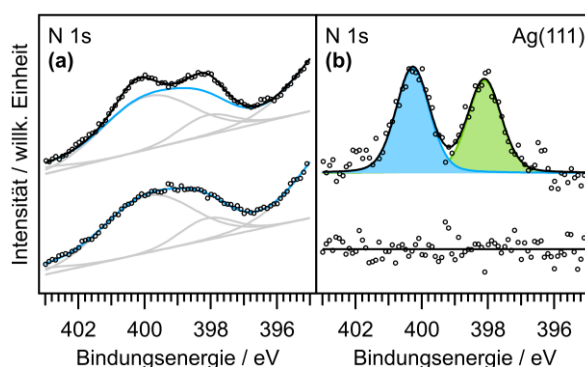


Abb. A-2.01: Untergrundkorrektur (a) auf der Ag(111)-Oberfläche am Beispiel einer Monolage H₂(OEP). Das untere Spektrum zeigt jeweils eine Messung der sauberen Oberfläche. Der Untergrund wird zunächst durch vier einzelne Funktionen (*hellgrau*) beschrieben. Dabei wird das Flächenverhältnis zwischen diesen Funktionen sowie deren Breite und Position festgehalten. Die Summe dieser Funktionen (*blau*) wird nach Anpassung an die experimentellen Daten von diesen abgezogen. Anhand dieser Prozedur wird das korrigierte Spektrum (b) erhalten.

A-2.02: Experiment zur Temperaturstabilität von H₃(HEDMC) auf der Au(111)-Oberfläche

Die Temperaturstabilität in Bezug auf die NH-Reaktivität einer H₃(HEDMC)-Monolage auf Au(111) wurde anhand einer XPS-Heizreihe untersucht (Abb. A-2.02). Die Probe wurde dafür auf die angegebenen Temperaturen bis maximal 500 K erhitzt und insgesamt 3 min konstant gehalten. Die Spektren wurden anschließend bei RT gemessen. Die N 1s-Region wird dabei durch zwei Funktionen beschrieben, welche das Signal der iminischen (–N=) und aminischen Stickstoffatome (–NH–) der Probe vor dem Erhitzen beschreiben. Selbst nach dem letzten Heizschritt auf 500 K bleibt das Signal der aminischen Stickstoffatome (–NH–) bei 399.4 eV unverändert. Es ist lediglich eine Verschiebung des gesamten Spektrums um 0.1 eV zu höheren Bindungsenergien zu beobachten. Darüber hinaus verändert sich die Form des iminischen Stickstoffsignals geringfügig. Zusammenfassend lässt sich daraus schließen, dass

auch bei hohen Temperaturen alle drei inneren Wasserstoffatome der freien Corrolbase gebunden bleiben. Damit unterscheidet sich das Verhalten von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ auf der Au(111)-Oberfläche von dem auf den anderen untersuchten Oberflächen.

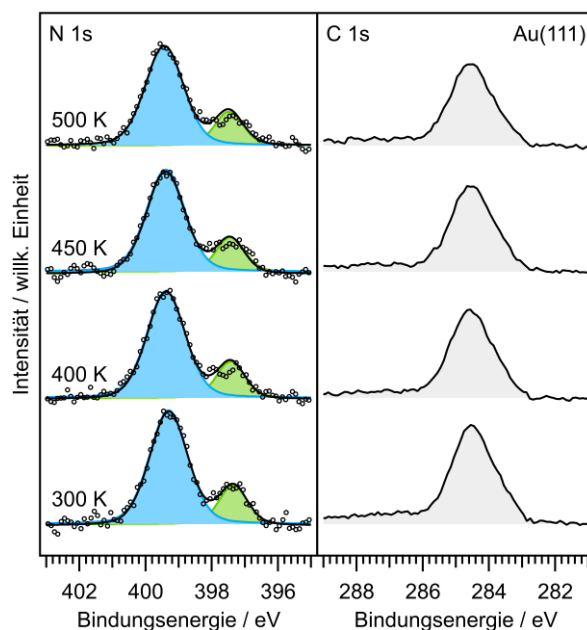


Abb. A-2.02: N 1s-Region (*links*) und C 1s-Region (*rechts*) in einer XPS-Heizreihe einer $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ -Monolage auf der Au(111)-Oberfläche. Es wurde jeweils die Monolage nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen bei 300 K gemessen.

A-2.03: Grenzorbitale (HOMO-1, HOMO, LUMO, LUMO+1) von $\text{H}_2(\text{P})$ und $\text{H}_3(\text{C})$

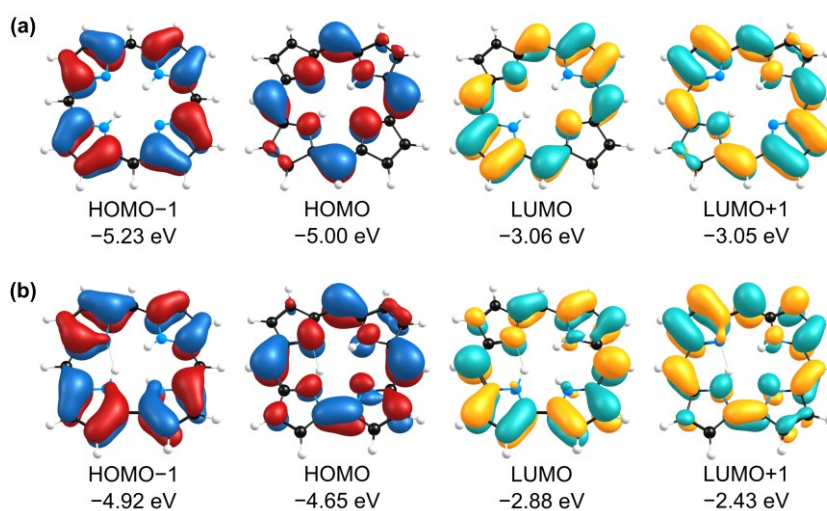


Abb. A-2.03: Visualisierte Molekülorbitale (Isowert = 0.03) unter Angabe der Energieeigenwerte von $\text{H}_2(\text{P})$ (a) und $\text{H}_3(\text{C})$ (b). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-2.04: Valenzspektren der untersuchten Multi- und Monolagen sowie der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche

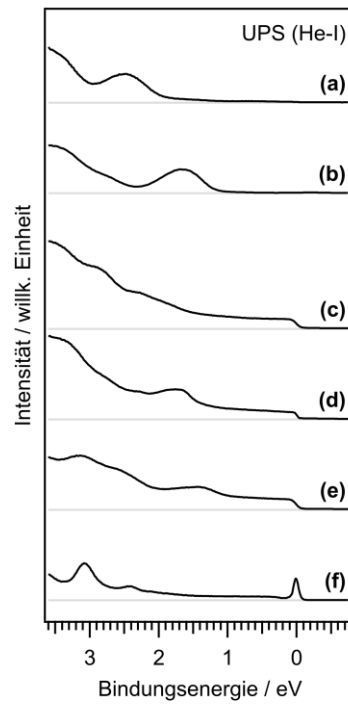


Abb. A-2.04: Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) der H₂(OEP)- (a) und H₃(HEDMC)-Multilagen (b), sowie der H₂(OEP)- (c), H₃(HEDMC)- (d) und H₂(HEDMC)-Monolagen (e) auf der Ag(111)-Oberfläche verglichen mit einem Spektrum der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche (f).

A-2.05: Zustandsdichte von $\text{H}_2(\text{C})^-$ und $\text{H}_2(\text{C})$ in der Gasphase sowie von $\text{H}_2(\text{C})$ auf der Ag(111)-Oberfläche (spinpolarisiert)

In Abbildung A-2.05 wird die berechnete elektronische Valenzstruktur des $\text{H}_2(\text{C})^-$ -Anions und des $\text{H}_2(\text{C})$ -Radikals in der Gasphase der Zustandsdichte der $\text{H}_2(\text{C})$ -Adsorbatstruktur auf Ag(111) gegenübergestellt. Dabei wird die partielle Zustandsdichte des Moleküls mit einer spinpolarisierten Rechnung verglichen. Die spinpolarisierte Rechnung der Adsorbatstruktur (d) weist eine identische Zustandsdichte in beiden Spinkanälen auf und es sind keine signifikanten Unterschiede zur einfachen partiellen Zustandsdichte (c) erkennbar. Dies deutet darauf hin, dass der molekulare Spin von $\text{H}_2(\text{C})$ durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche gänzlich neutralisiert wird.

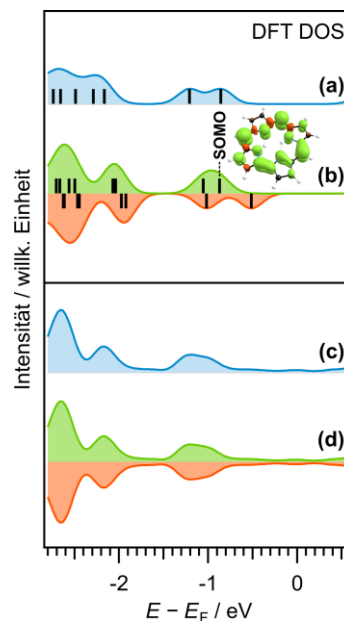


Abb. A-2.05: Berechnete Energieeigenwerte des $\text{H}_2(\text{C})^-$ -Anions (a) und des $\text{H}_2(\text{C})$ -Radikals (b) in der Gasphase. Um die Form des Spektrums nachzubilden, werden die diskreten Werte (*schwarze Balken*) mit einer Gauß-Verteilung (0.3 eV Halbwertsbreite) beschrieben. Die Werte wurden an dem energetisch tiefsten Zustand der partiellen Zustandsdichte von $\text{H}_2(\text{C})$ als Adsorbat (c) auf der Ag(111)-Oberfläche ausgerichtet. Eine spinpolarisierte Rechnung zeigt eine identische partielle Zustandsdichte (d) für beide Spinkanäle. Zusätzlich ist die berechnete Spindichte von $\text{H}_2(\text{C})$ in der Gasphase (Isowert = 0.0015) gezeigt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP (Gasphase); PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV (Adsorbatstruktur).

A-2.06: Bestimmung der Austrittsarbeitänderung von H₂(OEP), H₃(HEDMC) und H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche

Die Änderung der Austrittsarbeit wurde anhand der UP-Spektren (Abb. A-2.06) der sauberen Ag(111)-Oberfläche und der Monolagenspektren von H₂(OEP), H₃(HEDMC) und H₂(HEDMC) bestimmt. Die Austrittsarbeit ϕ kann mithilfe der Breite des jeweiligen Spektrums bestimmt werden, d.h. durch die Differenz zwischen dem Einsatz der Sekundärelektronenkante und der Fermi-Kante. Um den Einsatz der Sekundärelektronenkante E_{sek} möglichst einheitlich und reproduzierbar zu bestimmen, wurden die Spektren mit einer identischen Prozedur ausgewertet. Dazu wurde die Kante mit einer Sigmoidfunktion beschrieben und eine Hilfslinie konstruiert, welche die Sigmoidfunktion mit gleicher Steigung am Wendepunkt schneidet. Der Wert für E_{sek} ergibt sich aus dem Schnittpunkt der Hilfslinie mit der Achse der Bindungsenergie. Die Austrittsarbeit wird nach $\phi = E_{\text{sek}} - h\nu$ erhalten. Diese Auswertung der Spektren basiert auf vorangegangene Studien^[231,603] und wurde mit einem Programm-Skript von B. P. Klein und K. K. Greulich durchgeführt.

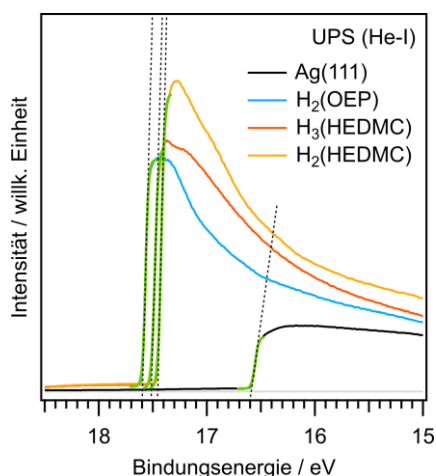


Abb. A-2.06: Bestimmung des Einsatzes der Sekundärelektronenkante in den Monolagenspektren (He-I, 21.22 eV) von H₂(OEP), H₃(HEDMC) und H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche.

Tabelle 2.01: Änderung der Austrittsarbeit $\Delta\phi$ in eV erhalten aus den Monolagenspektren von H₂(OEP), H₃(HEDMC) und H₂(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche verglichen mit berechneten Werten der unsubstituierten Moleküle H₃(C) und H₂(C). Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	Experiment		Theorie	
	ϕ	$\Delta\phi$	ϕ	$\Delta\phi$
Ag(111)	4.61	±0.00	4.27	±0.00
H ₂ (OEP) ^{*)}	3.62	-0.99		
H ₃ (HEDMC)	3.69	-0.92	3.77	-0.50
H ₂ (HEDMC)	3.75	-0.86	3.98	-0.29

^{*)} theoretische Werte für H₂(P) wurden nicht berechnet.

A-2.07: Winkelabhängige NEXAFS-Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage

Winkelabhängige NEXAFS-Spektren der untersuchten H₃(HEDMC)-Multilage weisen keinen signifikanten Dichroismus auf (Abb. A-2.07). Demnach sind die Moleküle weder gänzlich parallel noch senkrecht relativ zum Substrat orientiert. Daher kann angenommen werden, dass die Moleküle entweder in Form von ungeordneten Kristalliten oder komplett ungeordnet vorliegen. Bei der untersuchten Probe handelt es sich somit um eine Multilage mit hinreichender Schichtdicke, sodass die untersuchten Moleküle vollständig entkoppelt vom Substrat vorliegen.

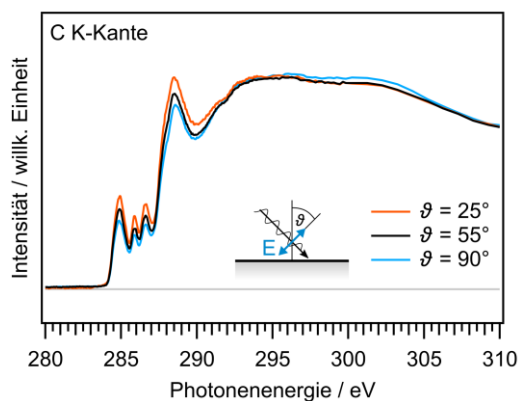


Abb. A-2.07: NEXAFS-Spektren einer H₃(HEDMC)-Multilage in Abhängigkeit des Winkels ϑ zwischen dem Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen. Messmethode: *Partial electron yield* (–150 V Gegenspannung, 2,3 kV Detektorspannung).

A-2.08: Δ IP-TP-Verfahren zur Simulation von XP- und NEXAFS-Spektren

Die gezeigten Simulationen der XP- und NEXAFS-Spektren wurden von B. P. Klein aus der Arbeitsgruppe von R. J. Maurer an der University of Warwick berechnet und in enger Zusammenarbeit mit ihm ausgewertet. Der verwendete Ansatz, das sogenannte Δ IP-TP-Verfahren (engl. *ionization-potential-corrected transition-potential method*), wird im Detail in der Literatur vorgestellt.^[234] An dieser Stelle folgt eine kurze Beschreibung des Vorgangs.

Zunächst wird die Bindungsenergie der Rumpfelektronen unter Verwendung der Δ SCF-Methode^[236] beschrieben, um daraus die Simulation eines XP-Spektrums zu erhalten. Dazu wird das Molekül im elektronischen Grundzustand berechnet (E_{initial}). Um Relaxationseffekte zu berücksichtigen, werden darüber hinaus *singlepoint*-Rechnungen durchgeführt, in denen ein Rumpfelektron entfernt wird ($E_{\text{core-hole}}$). Aus der Differenz der beiden Terme ergibt sich die Bindungsenergie (E_B) (Gleichung A-2.01). Dieser Vorgang erfolgt jeweils für jedes entsprechende Atom. Um die Form eines Spektrums zu erhalten, werden die diskreten Energieniveaus dann mit einem Pseudo-Voigt-Profil beschrieben (in dieser Arbeit: Signalbreite = 0,9 eV, Gauß/Lorentz-Verhältnis = 0,3). Mit der gewählten Methode werden keine absoluten Bindungsenergien erhalten und die berechneten Spektren wurden durch eine Verschiebung der Bindungsenergie (C 1s: –10,0 eV; N 1s: –11,4 eV) an die experimentellen XP-Spektren angepasst.

$$E_B = E_{\text{core-hole}} - E_{\text{initial}} \quad (\text{A-2.01})$$

Die NEXAFS-Simulationen werden anhand einer Variante der *transition-potential*-Methode^[237,238] erhalten. Bei dem hier gewählten Ansatz wird dabei in einer *singlepoint*-Rechnung das entsprechende Rumpfniveau mit einem halben Elektron besetzt. Die elektronischen Übergänge (ΔE), aus denen sich die Absorptionskante zusammensetzt, werden dann aus den Energieeigenwerten der unbesetzten Orbitale ($\varepsilon_{i,j}$) und der zuvor berechneten Bindungsenergie ($E_{B,i}$) erhalten (Gleichung A-2.02). Diese Prozedur wird für jedes entsprechende Atom durchgeführt und das simulierte Spektrum anschließend aus der Summe der Übergänge erhalten. Um die Form eines Spektrums zu erhalten, werden die diskreten Übergänge mit einem Pseudo-Voigt-Profil beschrieben. Dabei wurden die Signalbreite und das Gauß/Lorentz-Verhältnis abhängig von der Photonenenergie auf die Form der experimentellen Spektren angepasst, um die Energieabhängigkeit der Lebensdauer der angeregten Zustände zu berücksichtigen.

$$\Delta E_{i,j} = \varepsilon_{i,j} - E_{B,i} \quad (\text{A-2.02})$$

mit $i = \text{Atome}$ und $j = \text{Valenzzustände}$

In der C K-Region wurde dabei bis 289 eV eine Halbwertsbreite von 0.5 eV und ein Gauß/Lorentz-Verhältnis von 4 und oberhalb von 299 eV eine Halbwertsbreite von 2.0 eV und ein Gauß/Lorentz-Verhältnis von 0.25 verwendet. In der Region zwischen 289 eV und 299 eV wurde die Halbwertsbreite und das Gauß/Lorentz-Verhältnis linear interpoliert. Die N K-Region wurde unter Verwendung einer Halbwertsbreite von 0.75 eV und einem Gauß/Lorentz-Verhältnis von 2 beschrieben.

A-2.09: Vergleich der inneren NH-Protonen von H₂(P) mit H₃(C), H₂(C) und H₂(C)⁻ in der Gasphase. Stabilisierung der N–H-Bindung durch Hyperkonjugation und N–H...N-Wasserstoffbrückenbindungen

Die Ringkontraktion einer freien Porphyrinbase hin zum Corrol hat Einfluss auf die Anzahl der inneren NH-Protonen sowie auf die Eigenschaften der einzelnen N–H-Bindungen. Zur Veranschaulichung werden im Folgenden die Bindungen der inneren NH-Protonen der freien Porphyrinbase H₂(P) denen der relevanten Corrole H₃(C), H₂(C) und H₂(C)⁻ anhand von quantenchemischen Rechnungen der Moleküle in der Gasphase gegenübergestellt. Um die Stärke der jeweiligen N–H-Bindungen abzuschätzen, wird neben der Bindungslänge die Wellenzahl der N–H-Streckschwingung hinzugezogen. Mit steigender Bindungsstärke nimmt dabei der Wert der Wellenzahl zu (Tabelle A-2.02). Das Porphin H₂(P) (Abb. A-2.08, *a*) weist an den Ringen A und C zwei gleich lange N–H-Bindungen mit 1.021 Å und symmetriebedingt zwei N–H-Streckschwingung (symmetrisch: 3458 cm⁻¹; asymmetrisch: 3424 cm⁻¹) auf.

Die freie Corrolbase H₃(C) (Abb. A-2.08, *b*) besitzt drei innere NH-Protonen an den Ringen A, C und D. Es lässt sich eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen Ring A und B formulieren. Daraus resultiert eine Streckung der N–H-Bindung von Ring A auf 1.043 Å und einer vergleichsweise niedrigen Wellenzahl (3008 cm⁻¹). Die Protonen von Ring C und D liegen außerhalb der N₄-Ebene. Allerdings weisen sie mit 1.016 Å bzw. 1.014 Å verkürzte N–H-Bindungen auf. Auch die Wellenzahlen der

entsprechenden Streckschwingungen sind wesentlich höher (3496 cm^{-1} bzw. 3525 cm^{-1}) und deuten auf eine Stabilisierung dieser Bindungen hin. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit dem Modell der Hyperkonjugation erfolgen. Da die NH-Protonen von Ring C und D außerhalb der N_4 -Ebene liegen, kann es zu einer Wechselwirkung der jeweiligen σ -Bindung mit dem π -Elektronensystem kommen. Dabei kommt es zu einer Kombination der σ -Bindung mit einem unbesetzten π^* -Zustand, was eine Stabilisierung der Bindung zur Folge hat. Der Effekt der Hyperkonjugation wäre umso stärker, desto ausgeprägter die Verschiebung der NH-Protonen aus der N_4 -Ebene und damit die Überlappung der beteiligten Zustände ist. Damit in Einklang ist die höhere Wellenzahl (3525 cm^{-1}) und kürzere Bindung (1.014 \AA), die für das am weitesten verschobene NH-Proton berechnet wurde. Hinweise auf die Hyperkonjugation können auch in der Form der berechneten Molekülorbitale gefunden werden. Im Falle der intakten freien Base $H_3(C)$ finden sich Orbitale, die eine deutliche Mischung der σ -Bindung mit dem delokalisierten π -Elektronensystem aufweisen (Abb. A-2.09). Ein solcher Effekt kann nicht in den entsprechenden Orbitalen von $H_2(C)$ oder $H_2(C)^-$ beobachtet werden. Sowohl im $H_2(C)$ als auch im $H_2(C)^-$ -Anion kommt es zur Ausbildung von zwei Wasserstoffbrückenbindungen. Dies hat zur Folge, dass die N–H-Bindungslängen relativ zum $H_2(P)$ entsprechend zunehmen und die Wellenzahlen der Streckschwingungen abnehmen.

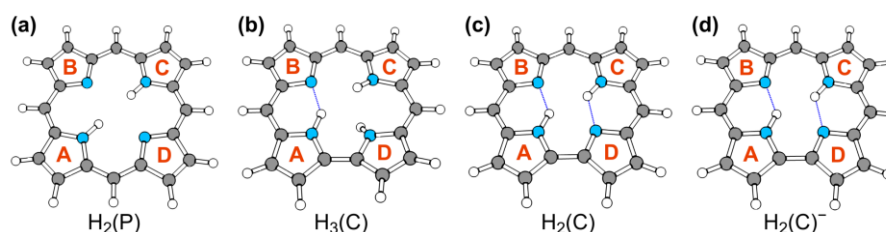


Abb. A-2.09: Optimierte Strukturen von $H_2(P)$, $H_3(C)$, $H_2(C)$ und $H_2(C)^-$. Einzelne Pyrroleinheiten sind mit Großbuchstaben (A, B, C, D) gekennzeichnet und Wasserstoffbrückenbindungen (N–H \cdots N) sind in blau dargestellt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Tabelle A-2.02: Vergleich der inneren N–H-Bindungen von $H_2(P)$ mit $H_3(C)$, $H_2(C)$ und $H_2(C)^-$ anhand berechneter Moleküle in der Gasphase. Die Bindungslängen sind in \AA und die Wellenzahlen der N–H-Streckschwingung der jeweiligen Pyrrolringe in cm^{-1} angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Molekül	$d(N_A-H)$	$d(N_C-H)$	$d(N_D-H)$	$\tilde{\nu}(N_A-H)$	$\tilde{\nu}(N_C-H)$	$\tilde{\nu}(N_D-H)$
$H_2(P)$	1.021	1.021	-	3458, 3424	3458, 3424	-
$H_3(C)$	1.043	1.016	1.014	3008	3496	3525
$H_2(C)$	1.035	1.031	-	3125	3240	-
$H_2(C)^-$	1.036	1.031	-	3152	3249	-

Damit unterscheiden sich die freien Corrolbasen wesentlich von den Porphyrinen. Die Ausbildung einer Hyperkonjugation oder Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den NH-Protonen und den iminischen Stickstofffunktionen wurde nur für die Corrolspezies beobachtet. Beide Effekte zeigen, dass in den berechneten Strukturen in der Gasphase die N–H-Bindungen der Corrole keineswegs labiler sein müssen. Des Weiteren zeigt es, dass bei der Stärke der Deformation der planaren Struktur nicht nur die sterisch-repulsiven Wechselwirkungen der inneren Protonen eine Rolle spielen, sondern auch die

Hyperkonjugation einen Einfluss hat. Die Beobachtungen wirken entgegengesetzt der häufig beobachteten Reaktivität der Corrole. Diese sind bekannt durch ihre hohe NH-Azidität^[142] oder die geringe thermische Stabilität^[160] der NH-Bindungen.

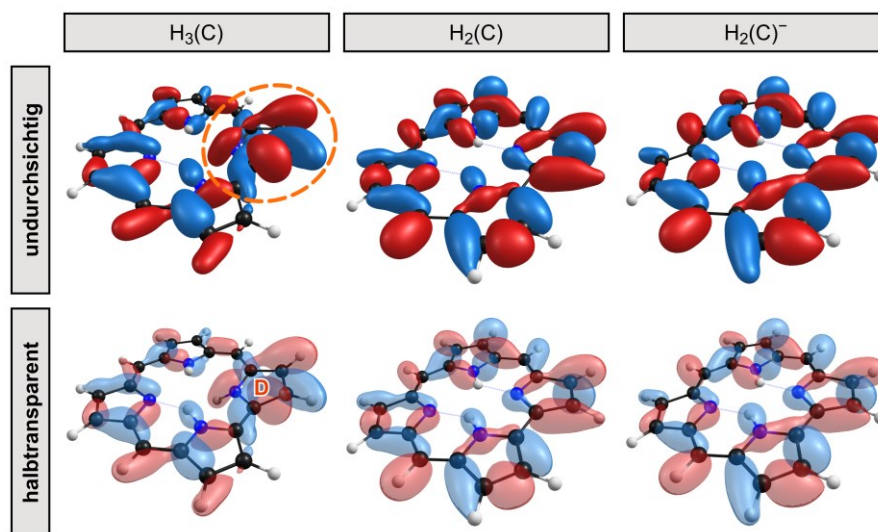


Abb. A-2.09: Die gezeigten Molekülorbitale (Isowert = 0.03) von H₃(C), H₂(C) und H₂(C)⁻ geben einen Hinweis auf eine mögliche Hyperkonjugation (*orangener Kreis*). Hier kommt es zur Mischung der N_D-H σ -Bindung mit dem delokalisierten π -Elektronensystem. Ein solches Verhalten wird in den entsprechenden planaren Verbindungen H₂(C) und H₂(C)⁻ nicht beobachtet. Die Molekülorbitale sind sowohl undurchsichtig (*oben*), als auch halbtransparent (*unten*) dargestellt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-2.10: Vergleich der NICS(0)-Werte von $H_3(C)$ und $H_2(C)$ mit dem $H_2(C)^-$ -Anion in der Gasphase

Die freie Corrolbase $H_3(C)$ besitzt ein heteroaromatisches π -Elektronensystem, das sich über 18 Atome erstreckt (vgl. Kapitel 1.2, S. 38). Berechnete NICS(0)-Werte des Moleküls in der Gasphase sind in Einklang mit dieser Betrachtung (Abb. A-2.10, *a*). Die Entfernung eines der inneren Wasserstoffatome unter Bildung eines neutralen $H_2(C)$ -Moleküls hat einen Einfluss auf die Aromatizität der Verbindung. $H_2(C)$ besitzt ein ungepaartes Elektron und ist damit ein Radikal. Folglich lässt sich unter der Voraussetzung, dass das ungepaarte Elektron im π -Elektronensystem delokalisiert vorliegt, kein heteroaromatisches Ringsystem formulieren. Diese Annahme wird durch die berechneten NICS(0)-Werte von $H_2(C)$ in der Gasphase gestützt (Abb. A-2.10, *b*). Im Gegensatz zum $H_3(C)$ wurden positive NICS(0)-Werte für das innere Kreuz von $H_2(C)$ erhalten. Die quantenchemischen Rechnungen weisen somit auf eine Entschirmung eines externen magnetischen Feldes hin. Dieser Effekt kann zum einen durch den Verlust des aromatischen Charakters und zum anderen durch das ungepaarte Elektron und das damit verbundene paramagnetische Verhalten erklärt werden. Den NICS(0)-Werten zufolge ist das ungepaarte Elektron demnach hauptsächlich im inneren Kreuz lokalisiert, was in Einklang mit der berechneten Spindichte von $H_2(C)$ (Abb. A-2.10, *d*) und der Form des einfach besetzten Molekülorbitals ist. Nach Aufnahme eines Elektrons unter Bildung der anionischen Spezies $H_2(C)^-$ bildet sich erneut ein heteroaromatisches π -Elektronensystem aus, das über 17 Atome delokalisiert vorliegt (Abb. A-2.10, *c*).

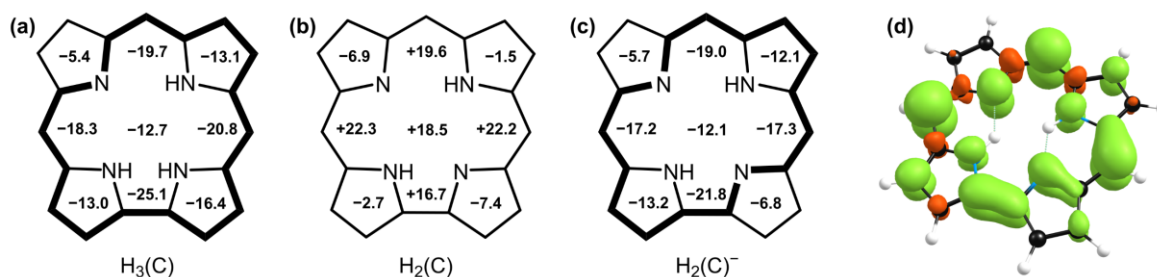


Abb. A-2.10: NICS(0)-Werte für Corrol $H_3(C)$ (*a*) und das neutrale $H_2(C)$ (*b*) sowie das $H_2(C)^-$ -Anion (*c*). Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt und der heteroaromatische Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Berechnete Spindichte (*d*) von $H_2(C)$ in der Gasphase (Isowert = 0.0015). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-2.11: Strukturoptimierung und Adsorbatstrukturen von H₂(P), H₃(C) und H₂(C) auf der Au(111)-, der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche

H₃(C) auf Ag(111)

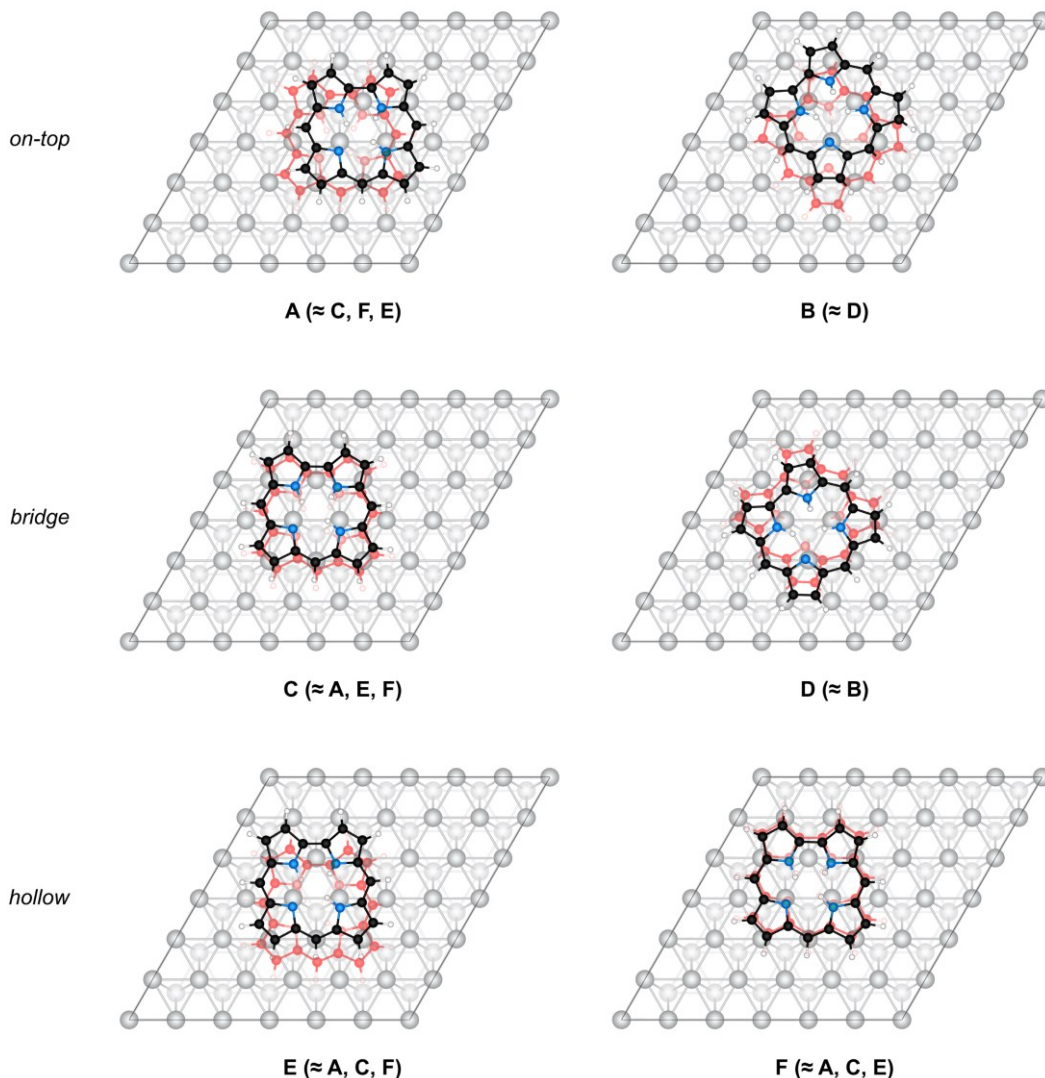


Abb. A-2.11: Optimierte Strukturen und Startstrukturen (*rot*) für H₃(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ag(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die leere Koordinationsstelle im Zentrum der N₄-Ebene der freien Base in der Startstruktur.

Tabelle A-2.03: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von H₃(C) auf der Ag(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-249	-249	-249	-249	-249	-250
ΔE_{elektr}	+17	+15	+16	+17	+17	+17
ΔE_{disp}	-266	-264	-265	-266	-266	-267

Der energetische Unterschied zwischen den Adsorptionsplätzen ist sehr gering. Adsorptionsplatz **F** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

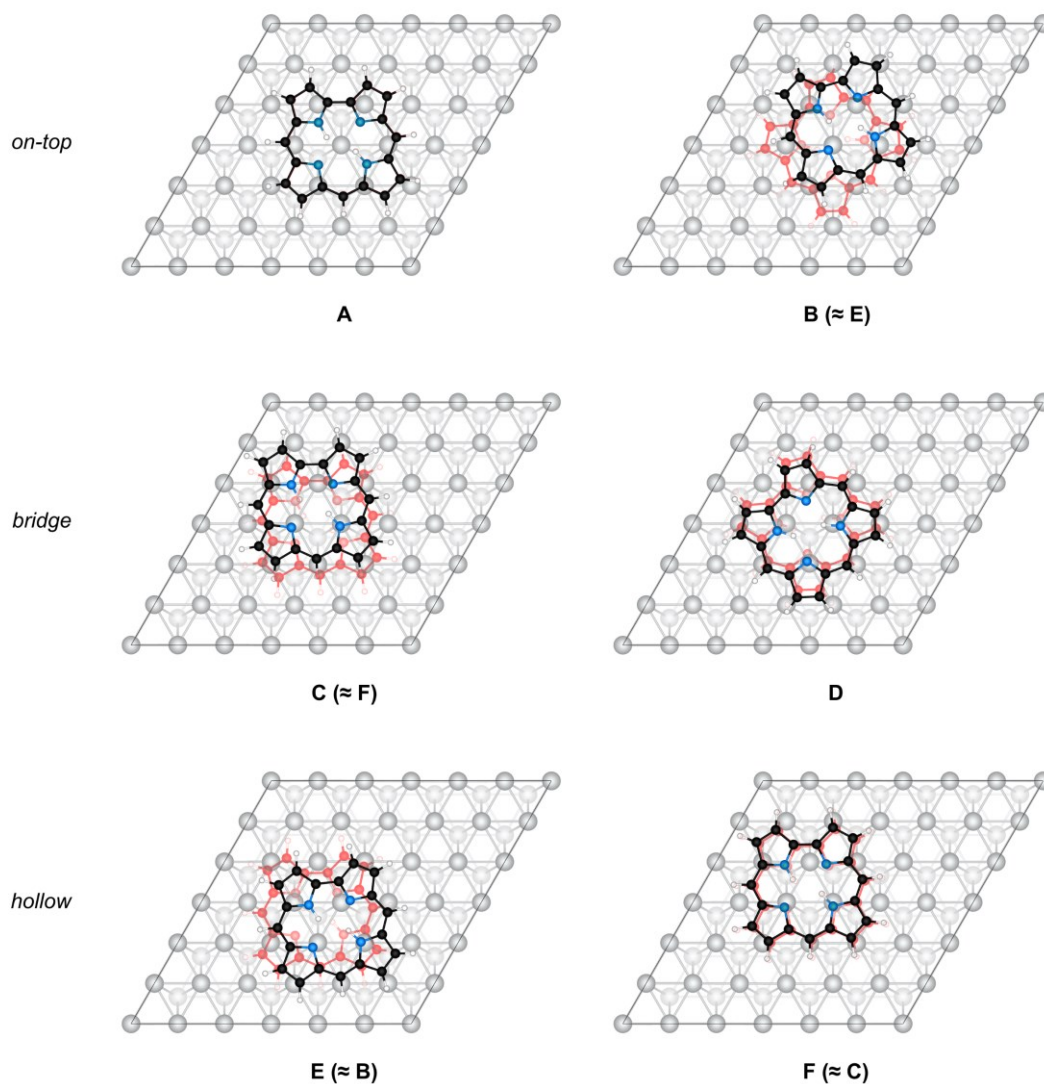
H₂(C) auf Ag(111)

Abb. A-2.12: Optimierte Strukturen und Startstrukturen (*rot*) für H₂(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ag(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die leere Koordinationsstelle im Zentrum der N₄-Ebene der freien Base in der Startstruktur.

Tabelle A-2.04: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von H₂(C) auf der Ag(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-304	-330	-336	-328	-337	-335
ΔE_{elektr}	-12	-34	-37	-32	-38	-38
ΔE_{disp}	-292	-296	-299	-296	-299	-297

Adsorptionsplatz **E** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

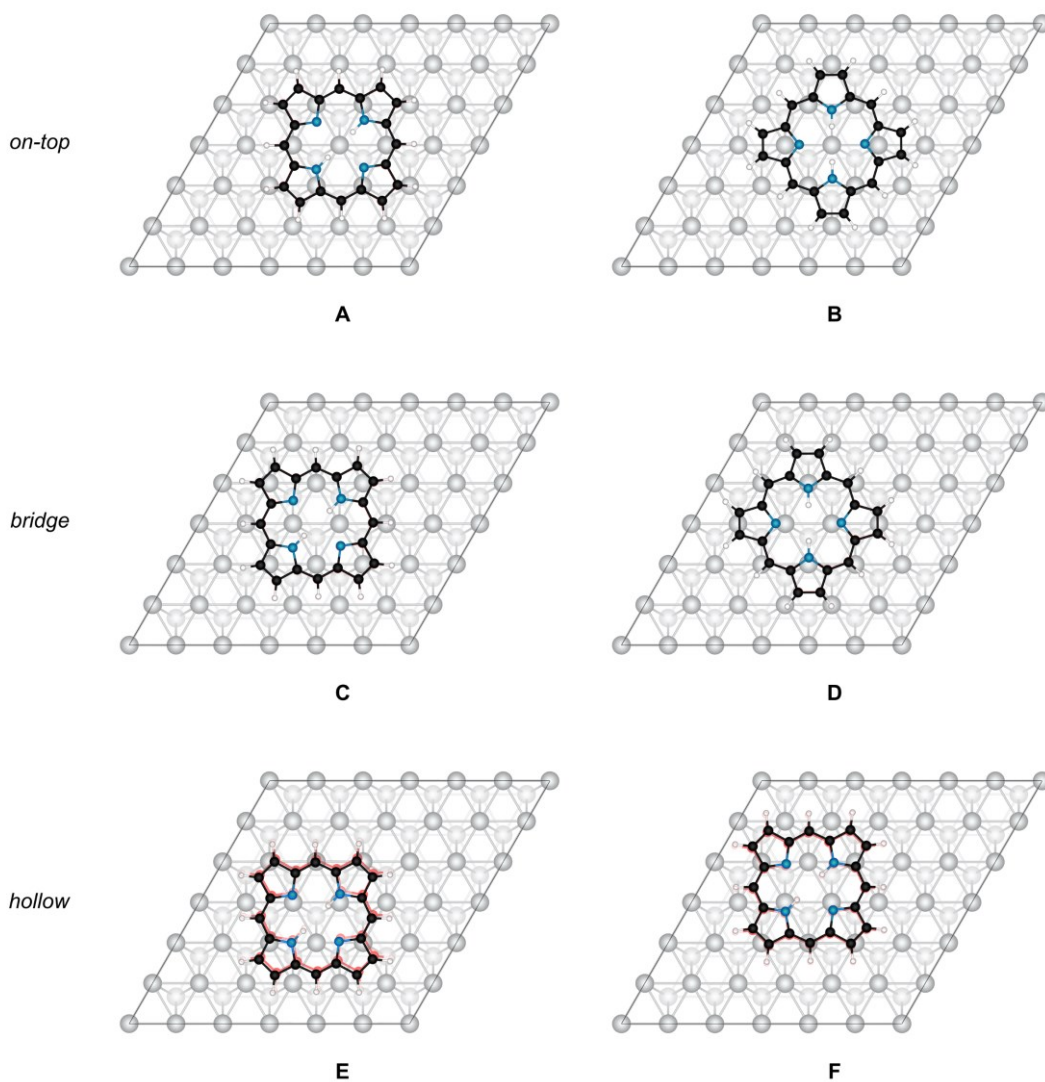
H₂(P) auf Ag(111)

Abb. A-2.13: Optimierte Strukturen und Startstrukturen (*rot*) für H₂(P) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ag(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die leere Koordinationsstelle im Zentrum der N₄-Ebene der freien Base in der Startstruktur.

Tabelle A-2.05: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von H₂(P) auf der Ag(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-243	-243	-246	-261	-253	-253
ΔE_{elektr}	+28	+30	+27	+36	+20	+26
ΔE_{disp}	-271	-272	-273	-297	-273	-278

Adsorptionsplatz **D** zeigt die höchste Adsorptionsenergie, was in Einklang mit der Literatur ist.^[163] Adsorptionsplatz **D** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

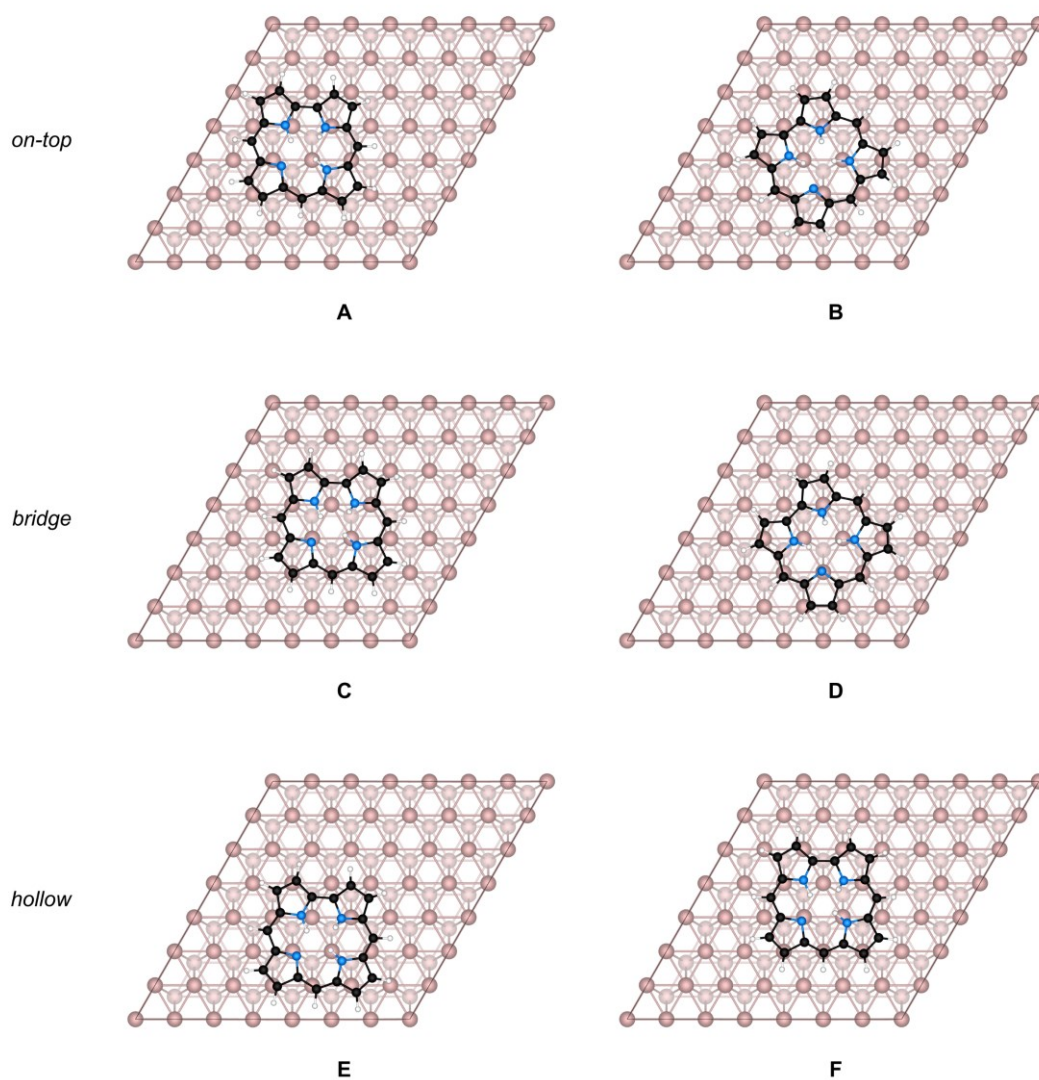
H₃(C) auf Cu(111)

Abb. A-2.14: Optimierte Strukturen für H₃(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Cu(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die leere Koordinationsstelle im Zentrum der N₄-Ebene der freien Base in der Startstruktur.

Tabelle A-2.06: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von H₃(C) auf der Cu(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-298	-300	-300	-301	-300	-300
ΔE_{elektr}	+23	+25	+23	+24	+23	+23
ΔE_{disp}	-321	-325	-323	-325	-323	-323

Der energetische Unterschied zwischen den Adsorptionsplätzen ist sehr gering. Adsorptionsplatz **D** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

H₂(C) auf Cu(111)

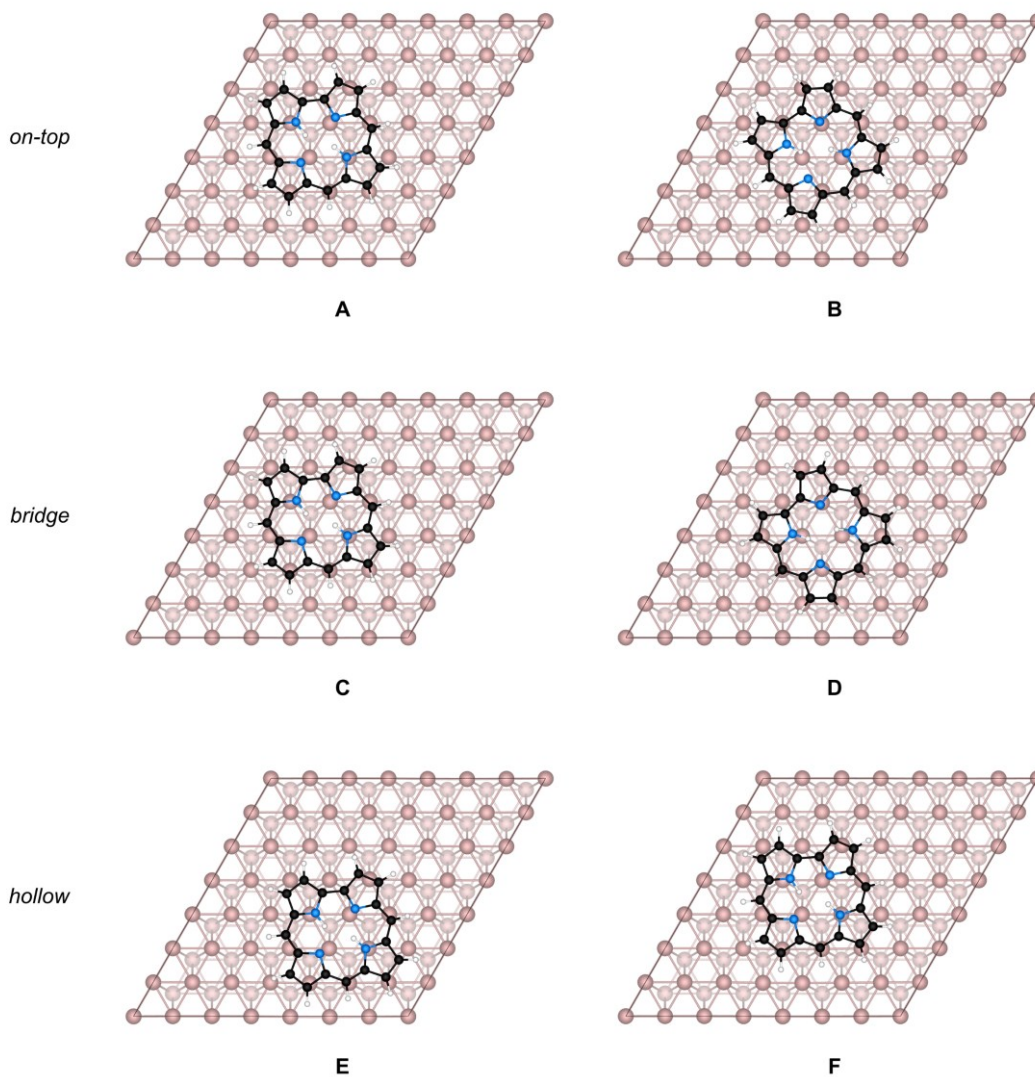


Abb. A-2.15: Optimierte Strukturen für H₂(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Cu(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die leere Koordinationsstelle im Zentrum der N₄-Ebene der freien Base in der Startstruktur.

Tabelle A-2.07: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von H₂(C) auf der Cu(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-396	-384	-393	-383	-393	-393
ΔE_{elektr}	-30	-26	-31	-19	-28	-27
ΔE_{disp}	-366	-358	-363	-364	-365	-366

Adsorptionsplatz A wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

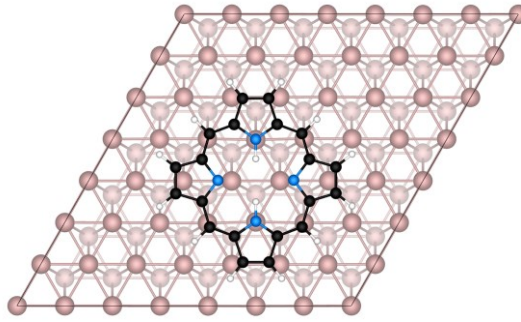
H₂(P) auf Cu(111)

Abb. A-2.16: Optimierte Adsorbatstruktur von H₂(P) auf der Cu(111)-Oberfläche. In Anlehnung an vorangegangene Untersuchungen dieses Systems in der Literatur^[163] wurde der gezeigte *bridge*-Adsorptionsplatz verwendet.

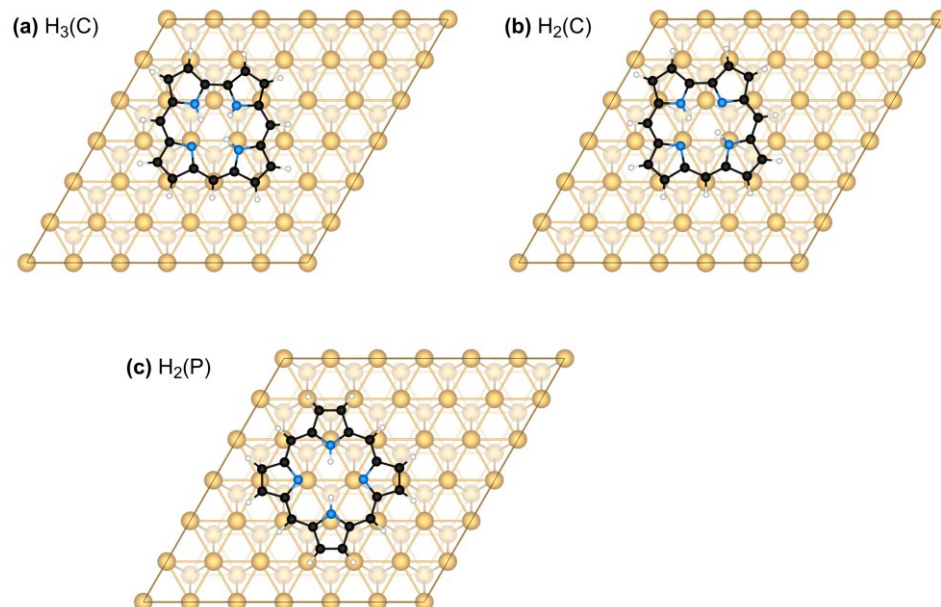
Freie Basen auf Au(111)

Abb. A-2.17: Als Startpunkt für die Strukturoptimierung wurde jeweils der Adsorptionsplatz gewählt, für den auf der Ag(111)-Oberfläche die höchste Adsorptionsenergie erhalten wurde.

A-2.12: Ladungsdichtedifferenz von $H_2(P)$ auf der Ag(111)-Oberfläche

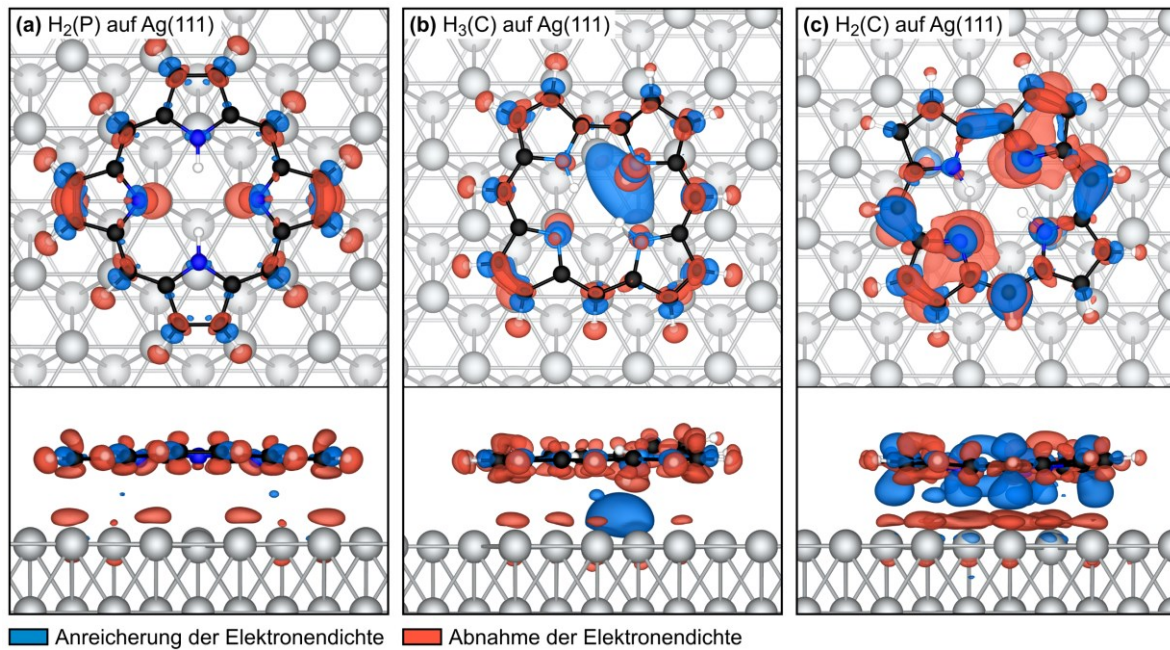


Abb. A-2.18: Vergleich der Ladungsdichtedifferenz (Isowert = $0.001 \text{ e}/\text{\AA}^3$) der freien Porphyrinbase $H_2(P)$ (a) mit der freien Corrolbase $H_3(C)$ (b) sowie dem Produkts der Oberflächenreaktion $H_2(C)$ (c) jeweils auf der Ag(111)-Oberfläche. Positive Werte (*blau*) weisen auf eine Anreicherung, negative Werte (*rot*) auf eine Abnahme der Ladungsdichte im Zuge der Adsorption hin. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Anhang zu Kapitel 3

A-3.01: Strukturoptimierung und Adsorbatstrukturen von Cu(C) auf der Cu(111)-Oberfläche

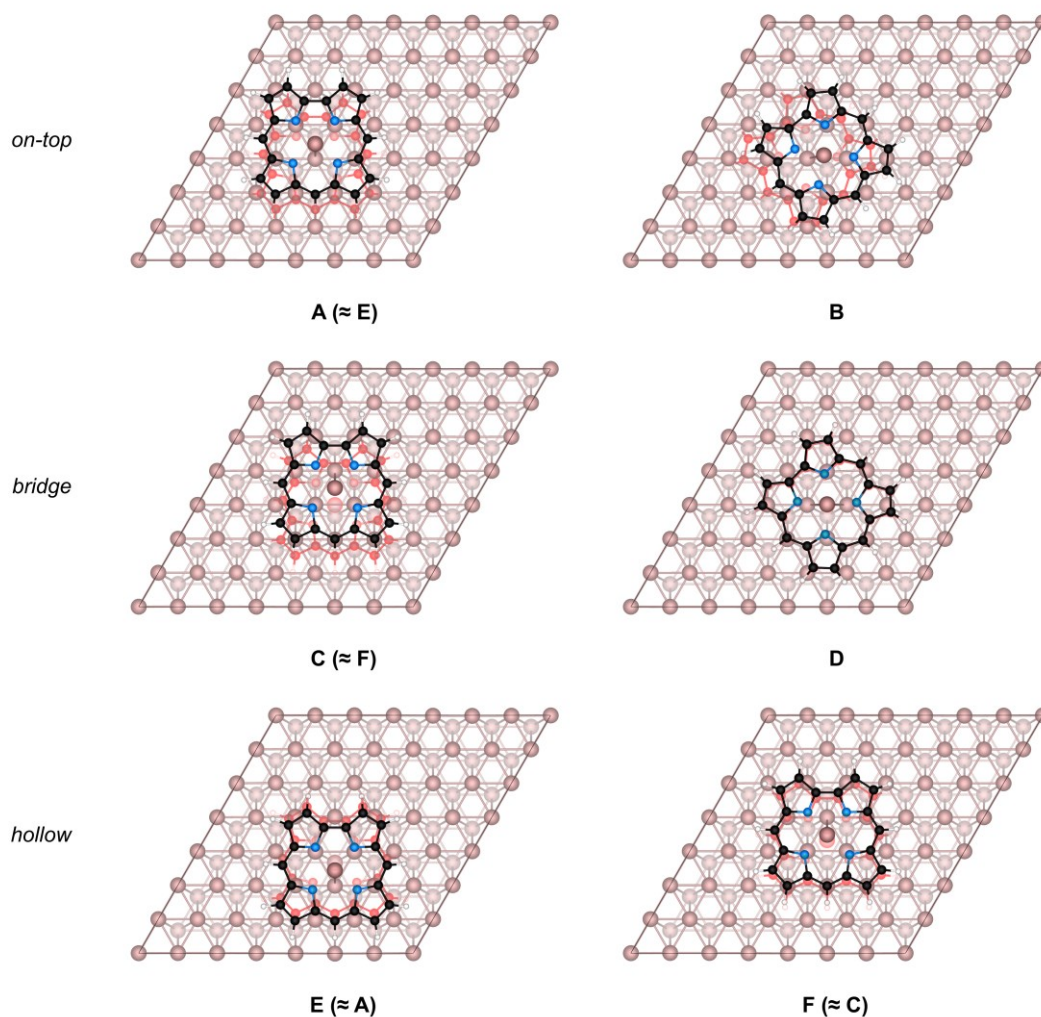


Abb. A-3.01: Optimierte Strukturen und Startstrukturen (*rot*) für Cu(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Cu(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die Position des Zentralatoms relativ zum Substratgitter in der Startstruktur.

Tabelle A-3.01: Elektronische (ΔE_{elektr}) und dispersive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von Cu(C) auf der Cu(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-361	-368	-363	-369	-361	-363
ΔE_{elektr}	+24	+22	+27	+21	+23	+26
ΔE_{disp}	-384	-390	-390	-390	-384	-389

Adsorptionsplatz **D** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

Anhang zu Kapitel 4

A-4.01: Untergrundkorrektur der Co 2p Region

Um die Co 2p-Spektren der unterschiedlich präparierten Multilagen besser zu vergleichen, wurde eine Untergrundkorrektur der Co 2p-Region vorgenommen. Zur Beschreibung des ungefähren Verlaufs durch die Emission von Sekundärelektronen, wurde zunächst ein linearer Untergrund in der Region verwendet und von den Spektren abgezogen (Abb. A-4.01, *a*). Durch die Verwendung von Al K_{α} -Strahlung befindet sich in der Co 2p-Region zudem das Co LMV-Auger-Signal.^[317] Das Signal wurde von den Spektren abgezogen, wobei zusätzlich ein Shirley-Untergrund berücksichtigt wurde (Abb. A-4.01, *b*).

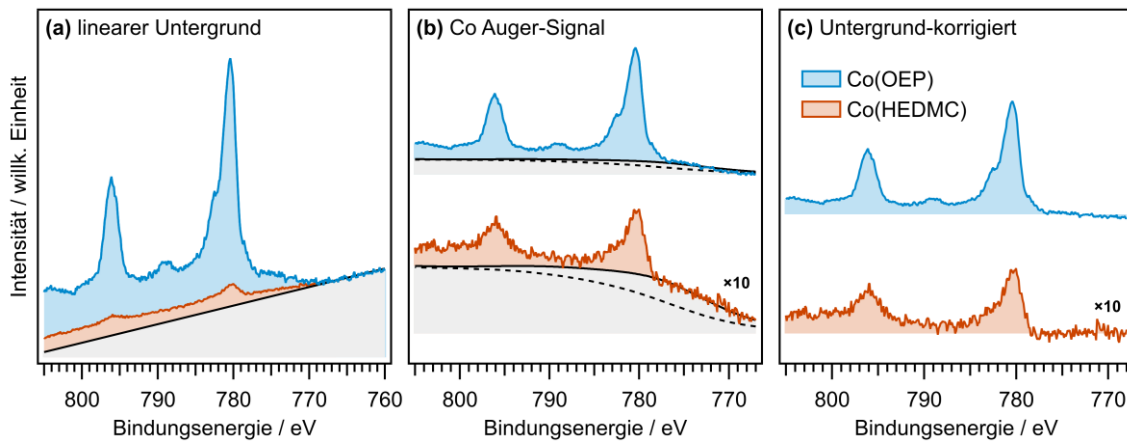


Abb. A-4.01: Durchgeführte Untergrundkorrektur der Co 2p-Region der Multilagenspektren. Zunächst wurde ein linearer Untergrund von den experimentellen Daten abgezogen (*a*). In einem zweiten Schritt wurde die bekannte Form des Co LMV-Auger-Signals^[317] von dem Spektrum unter Berücksichtigung eines zusätzlichen Shirley-Untergrunds (*gestrichelte Linie*) subtrahiert (*b*). Als Ergebnis werden die korrigierten Spektren (*c*) erhalten.

A-4.02: Präparation von Co(HEDMC) in der Multilage und entsprechende N 1s-Spektren

Im Gegensatz zu Co(OEP) wurde der Corrolkomplex Co(HEDMC) nicht durch Molekularstrahlepitaxie auf der Oberfläche aufgebracht, sondern durch Direktmetallierung einer Multilage der freien Corrolbase $H_3(HEDMC)$ durch Aufdampfen von Cobalt erhalten. Im Experiment wurde lediglich eine geringe Menge an Cobalt eingesetzt und eine partielle Metallierung von ungefähr 3% der Corrol-Multilage durchgeführt. Auf diese Weise sollten unerwünschte Cobalt-Metallcluster vermieden werden, da diese zum Co 2p-Spektrum beitragen (Abb. A-4.02, *b*). Bei einer Erhöhung der eingesetzten Cobalt-Menge wird ein höherer Metallierungsgrad θ von etwa 6% erhalten (Abb. A-4.02, *a*), wobei sich jedoch erste Veränderungen in der Form des Co 2p-Signals zeigen. Das Differenzspektrum ($c = a - 3 \times b$) belegt, dass sich diese Form auf die Bildung von Cobalt-Metallclustern zurückführen lässt. Die beobachtete Spin-Bahn-Aufspaltung des Differenzspektrums entspricht mit 15.0 eV der Spin-Bahn-Aufspaltung der Cobalt(0)-Referenz (Abb. A-4.02, *d*). Die Verschiebung in der Bindungsenergie zwischen Differenzspektrum und Cobalt(0)-Referenz ist auf die schlechtere Abschirmung des kernnahen Elektronenlochs (engl. *core-hole screening*) der Cobalt-Metallcluster als im Cobalt-Festkörper zurückzuführen.

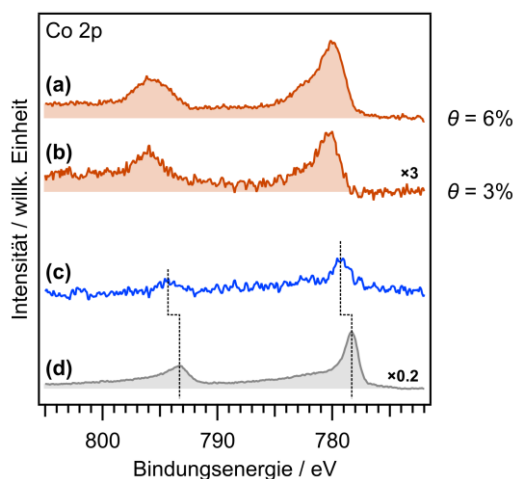


Abb. A-4.02: Vergleich partiell mit Cobalt metallierter $H_3(HEDMC)$ -Multilagen mit einem Metallierungsgrad von $\theta = 6\%$ (*a*) bzw. $\theta = 3\%$ (*b*). Das Differenzspektrum ($c = a - 3 \times b$) weist auf deutliche Unterschiede zwischen (*a*) und (*b*) hin. Der Faktor 3 wurde bei der Berechnung des Differenzspektrums frei gewählt. Dies kann auf die Bildung von Cobalt-Metallclustern zurückgeführt werden, da die Signalstruktur in (*c*) die gleiche Spin-Bahn-Aufspaltung aufweist wie das Cobalt(0)-Referenzspektrum (*d*).

Anhand des N 1s XP-Signals kann der Metallierungsgrad θ einer partiell metallierten Multilage $H_3(HEDMC)$ abgeschätzt werden. Dazu werden die pyrrolischen ($-NH-$, 399.9 eV) und iminischen Signale ($-N=$, 397.9 eV) der freien Base mit dem Signal des Metallkomplexes ($-N-Co$, 398.9 eV) in Relation gesetzt (Abb. A-4.03). Des Weiteren kann kein Unterschied zwischen den N 1s-Signalen von Co(OEP) und Co(HEDMC) beobachtet werden, und die Unterschiede zwischen den Signalen in der Monolage können daher ausschließlich den Wechselwirkungen der Komplexe mit dem Metallsubstrat zugeordnet werden.

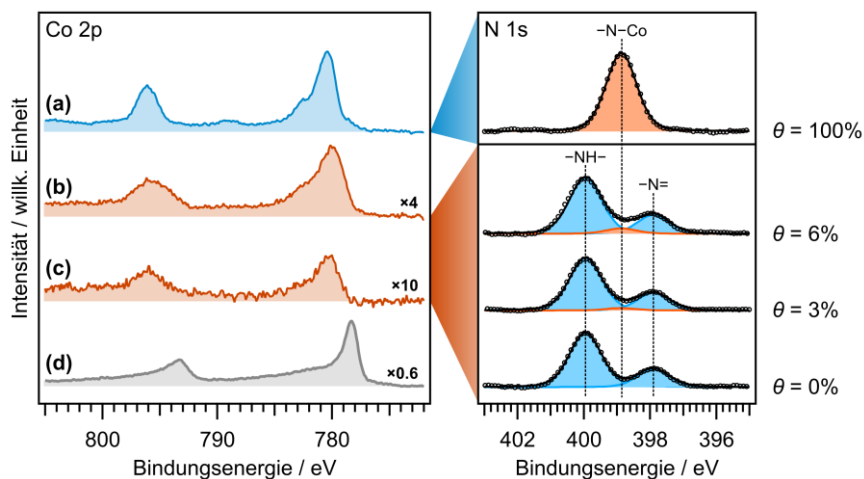


Abb. A-4.03: Co 2p-Region einer Co(OEP)-Multilage (a), einer partiell mit Cobalt metallierten H₃(HEDMC)-Multilage mit einem Metallierungsgrad $\theta = 6\%$ (a) und $\theta = 3\%$ (b) sowie der Cobalt(0)-Referenz (d). Zudem sind die entsprechenden N 1s-Spektren gezeigt.

A-4.03: Valenzspektren der Monolagen und der Co(0)-Referenz sowie der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche

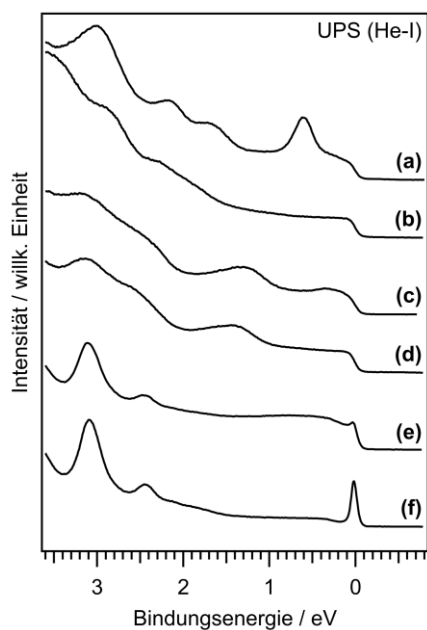


Abb. A-4.04: Vergleich der Monolagenspektren (He-I, 21.22 eV) von Co(OEP) (a), H₂(OEP) (b), Co(HEDMC) (c) und H₂(HEDMC) (d) mit den Referenzspektren von Cobalt(0) auf der Ag(111)-Oberfläche (e) und der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche (f).

A-4.04: Bestimmung der Austrittsarbeit für Co(OEP) und Co(HEDMC)

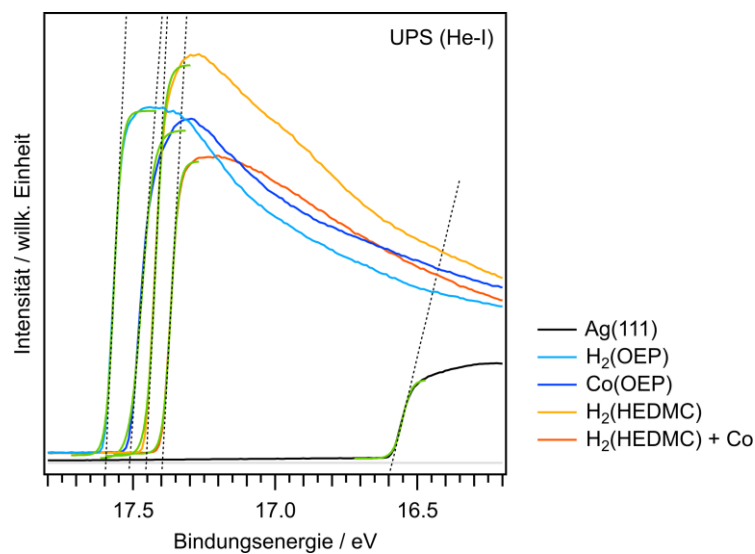


Abb. A-4.05: Bestimmung des Einsatzes der Sekundärelektronenkante in den Monolagenspektren (He-I, 21.22 eV) von H₂(OEP), Co(OEP), H₂(HEDMC) und Co(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche. Weitere Details zum Vorgang sind in Abschnitt 2.06 (S. 294) zusammengestellt.

A-4.05: Strukturoptimierung und Adsorbatstrukturen von Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche

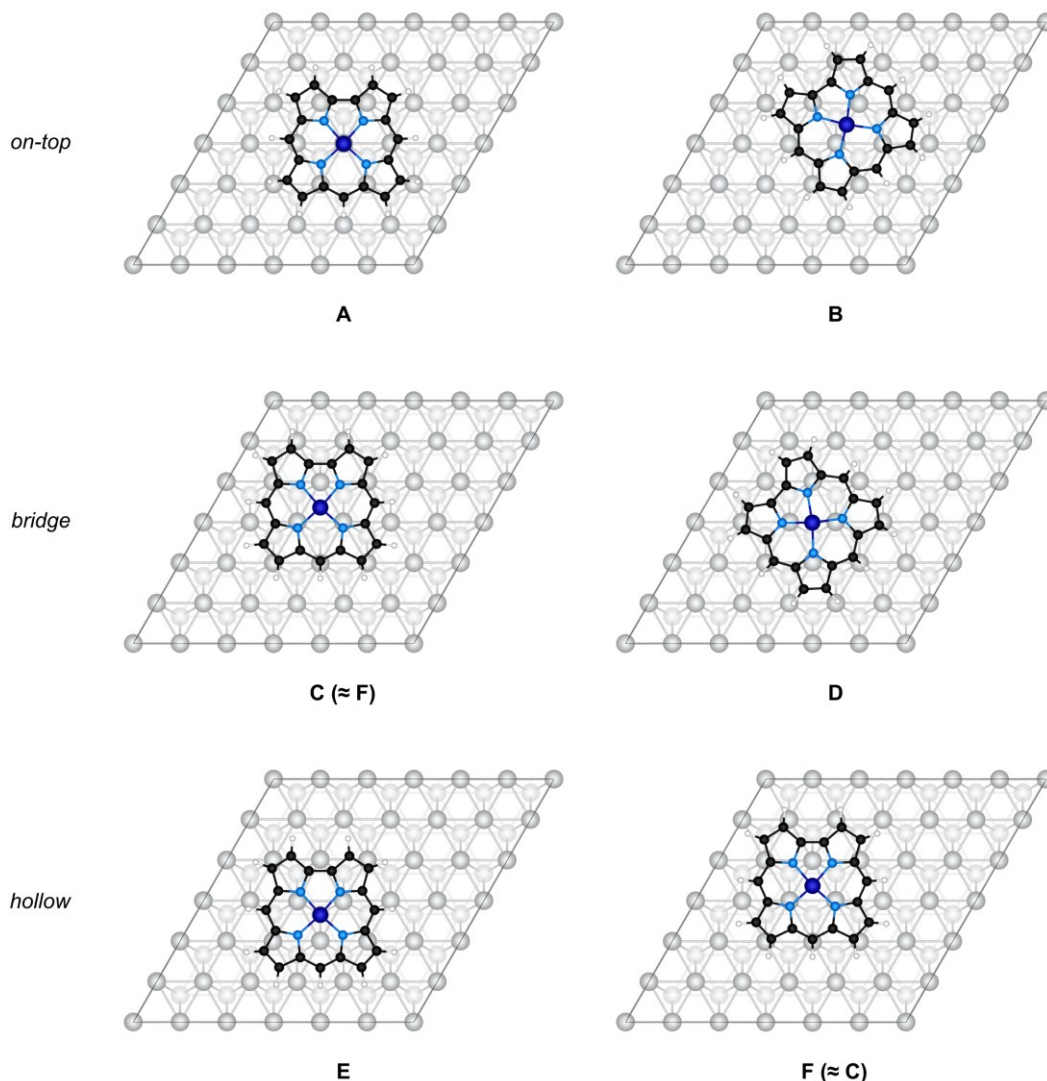


Abb. A-4.06: Optimierte Strukturen für Co(C) auf verschiedenen Adsorptionsplätzen der Ag(111)-Oberfläche. Die Bezeichnungen der Adsorptionsplätze (*on-top*, *bridge*, *hollow*) beziehen sich auf die jeweilige Position des zentralen Cobaltatoms in der Startstruktur.

Tabelle A-4.01: Elektronische (ΔE_{elektr}) und disperseive Beiträge (ΔE_{disp}) zur Adsorptionsenergie (ΔE_{ads}) in kJ/mol für die verschiedenen Adsorbatstrukturen von Co(C) auf der Ag(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	A	B	C	D	E	F
ΔE_{ads}	-326	-352	-361	-362	-353	-362
ΔE_{elektr}	-5	-24	-31	-32	-29	-32
ΔE_{disp}	-321	-328	-330	-330	-324	-330

Adsorptionsplatz **D** wurde für alle weiteren Betrachtungen verwendet.

Anhang zu Kapitel 5

A-5.01: Probenpräparation der partiell metallierten Multilagen

Methode A: Nachträgliches Abscheiden von Nickel auf eine Multilage der freien Basen

Zur Probenpräparation für die XP- und NEXAFS-Spektren wurde zunächst eine Multilage der entsprechenden freien Base durch Molekularstrahlepitaxie auf die Ag(111)-Oberfläche aufgedampft. Die Schichtdicke der Multilagen entspricht dabei etwa zehn Monolagen. In dem darauffolgenden Schritt wurden die Komplexe durch Aufdampfen von Nickel auf die Multilage der freien Basen erhalten. Dabei wurde lediglich eine geringe Menge an Nickel abgeschieden, um die unerwünschte Bildung von Nickel(0)-Clustern zu vermeiden. Die Diffusion von Übergangsmetallatomen in die organische Schicht ist bei Raumtemperatur auf eine Tiefe von 1.0 nm bis 1.5 nm limitiert. Daher findet eine Metallierung nur in den oberen Moleküllagen statt.^[316,363] Die Metallierungsreaktion ausgehend von den freien Basen kann anhand des N 1s-Spektrums nachvollzogen werden. Das pyrrolische Signal ($-\text{NH}-$) bei einer Bindungsenergie von 399.8 eV und das iminische Signal ($-\text{N}=\text{}$) bei 397.7 eV können der unreaktierten freien Base zugeordnet werden.^[190] Nach dem Aufdampfen von Nickel wird jeweils ein neues Signal bei 398.8 eV beobachtet, welches dem entsprechenden Komplex Ni(OEP) bzw. Ni(HEDMC) zuzuordnen ist. Durch einen Vergleich der Signalfächen von unreaktierter Base und des Komplexes ergibt sich ein Metallierungsgrad (der im Spektrum sichtbaren Moleküle) von etwa 10% (Abb. A-5.01).

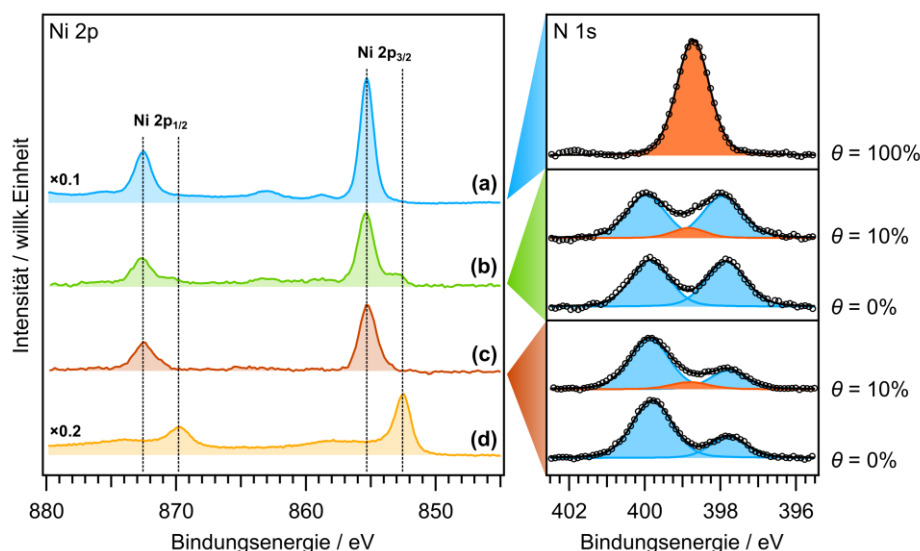


Abb. A-5.01: Ni 2p-Region (*links*) einer Ni(OEP)-Multilage (a) verglichen mit den partiell metallierten Multilagen H₂(OEP)/Ni(OEP) (b) und H₃(HEDMC)/Ni(HEDMC) (c) sowie einer Ni(0)-Referenz auf der Ag(111)-Oberfläche. Die entsprechenden N 1s-Spektren (*rechts*) zeigen jeweils die Multilage der freien Base vor der Nickel-Deposition (jeweils unten) und nach der Nickel-Deposition (jeweils oben). Der Metallierungsgrad θ der untersuchten Moleküle kann über das Verhältnis der N 1s-Signale der freien Base (*blau*) und der Komplexe (*orange*) abgeschätzt werden.

Methode B: Metallierung Lage-für-Lage

Die Signale der freien Basen tragen in den partiell metallierten Multilagen zu den UP-Spektren bei, im Gegensatz zu den Ni 2p XP-Spektren oder den Ni L NEXAFS-Spektren. Um hier einen höheren Metallierungsgrad zu erhalten, wird eine alternative Probenpräparation gewählt. Zur Metallierung, die Lage-für-Lage durchgeführt wird, wird zunächst eine dünne Schicht der freien Corrolbase auf die Ag(111)-Oberfläche aufgebracht. Anschließend wird diese Lage durch Aufdampfen von Nickel metalliert. Die beiden Schritte werden solange wiederholt, bis eine Multilage von insgesamt 3 nm bis 4 nm Schichtdicke erhalten wird. Ein Vergleich der Methoden anhand der Ni 2p_{3/2}- und der N 1s-Region zeigt, dass durch die Metallierung Lage-für-Lage (Methode B) ein deutlich erhöhter Metallierungsgrad erhalten wird.

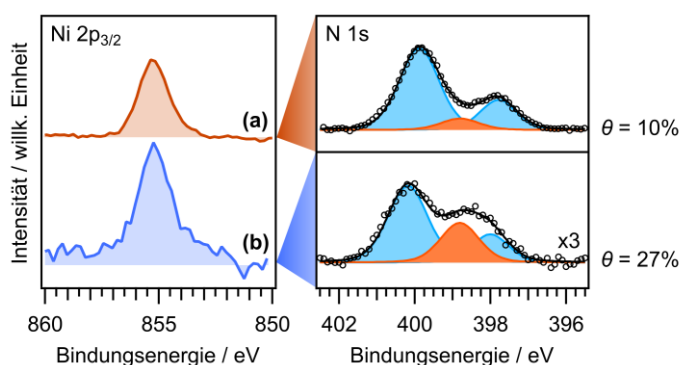


Abb. A-5.02: Vergleich der unterschiedlichen Präparationsmethoden von Ni(HEDMC) anhand der N 2p_{3/2}- und der N 1s-Region. Durch die Metallierung Lage-für-Lage wurde ein signifikant höherer Metallierungsgrad von $\theta = 27\%$ erhalten.

A-5.02: Gasphasenstruktur von Ni(P), Ni(C) und Ni(Nc)

Die Größe der N₄-Kavität wird über die Ni–N-Bindungslänge der berechneten Strukturen in der Gasphase abgeschätzt. Dazu werden an dieser Stelle die unsubstituierten Moleküle Ni(P) und Ni(C) betrachtet. Zudem wird Nickel(II)-Norcorrol (Ni(Nc)) als Vergleichswert hinzugezogen. Ni(P) weist mit 1.957 Å die längsten Ni–N-Bindungslänge und damit die größte N₄-Kavität auf. Die Ni–N-Bindungslängen von Ni(C) sind mit 1.872 Å und 1.842 Å entsprechend kürzer. Ni(Nc) weist den kürzesten Ni–N-Abstand mit 1.799 Å auf.

Eine Bewertung der Deformation des Makrozyklus kann durch eine Auftragung der Abweichungen der C/N-Atompositionen relativ zur N₄-Ebene aufgezeigt werden (Abb. A-5.03). Die geraffte Konformation des Ni(P) zeigt sich in einer alternierenden Anordnung der verbrückenden *meso*-Kohlenstoffatome ober- und unterhalb der N₄-Ebene. Die Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von der planaren Molekülgeometrie R liegt bei 0.332 Å. Im Gegensatz dazu liegt Ni(C) in einer vollständig planaren Struktur mit $R = 0.000$ Å vor. Im Fall von Ni(Nc) liegt eine schalenförmige Deformation vor, wobei mit einem R -Wert von 0.292 Å das zentrale Nickelatom um 0.106 Å oberhalb der N₄-Ebene liegt.

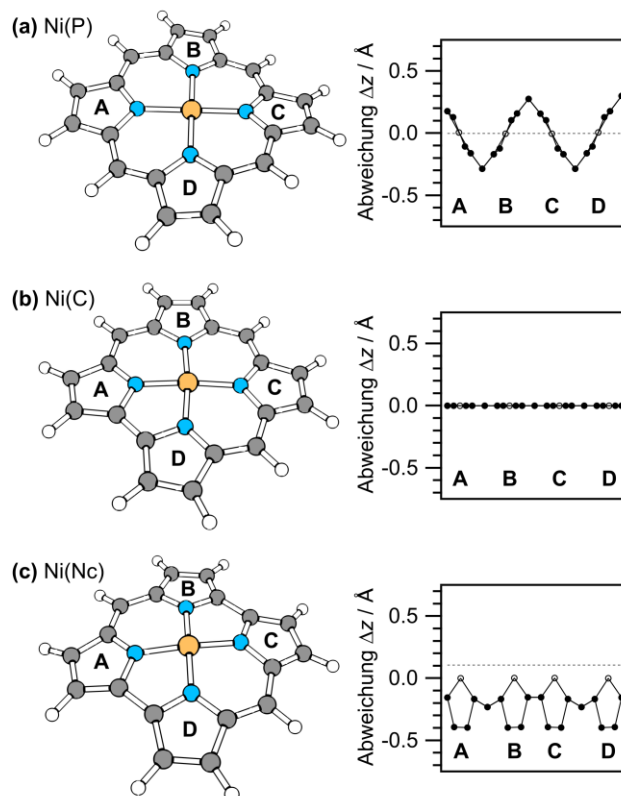


Abb. A-5.03: Optimierte Strukturen von Ni(P) (a), Ni(C) (b) und Ni(Nc) (c) in der Gasphase (links). Zudem ist jeweils die Abweichung Δz der einzelnen C/N-Atome von der N₄-Ebene graphisch aufgetragen (rechts). Die gestrichelten Linien kennzeichnen jeweils die relative Position des Zentralatoms zur N₄-Ebene. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Die Deformation des Porphyrinliganden im Ni(P) ist auf das kompakte Nickel(II)-Zentralatom zurückzuführen, das zu klein für den Porphyrin-Makrozyklus ist.^[345,350] Um dies auszugleichen, nimmt der Ligand die berechnete verzerrte Struktur ein. Diese geraffte Deformation ist gemessen an dem *R*-Wert stärker ausgeprägt als in dem nicht-planaren und anti-aromatischen Ni(Nc). Obwohl Ni(P) dieser starken Verzerrung unterliegt, ist der Ni–N-Bindungsabstand dennoch deutlich länger als im Ni(C) (Tabelle A-5.01).

Tabelle A-5.01: Ausgewählte Strukturparameter der optimierten Struktur von Ni(P), Ni(C) und Ni(Nc) in der Gasphase. Die Ni–N-Bindungslänge ($d(\text{Ni–N})$) und der Abstand zwischen dem Zentrum der N₄-Kavität und dem Zentralatom ($d(\text{N}_4\text{–Ni})$) sowie die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Molekülgeometrie *R* sind in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

	$d(\text{Ni–N})$	$d(\text{N}_4\text{–Ni})$	<i>R</i>
Ni(P)	1.957	0.000	0.332
Ni(C)	1.872, 1.874	0.000	0.000
Ni(Nc)	1.799	0.106	0.292

A-5.03: Energiedekompositionsanalyse (EDA) von Ni(C) und Ni(P)**Schema der Energiedekompositionsanalyse**

In der EDA^[86,87,374] wird ein Molekül entlang der zu untersuchenden chemischen Bindung in zwei Fragmente zerteilt. Die Bindungsenergie ΔE_{bond} ergibt sich aus der Energiedifferenz zwischen der intakten Verbindung AB sowie der Fragmente A und B. Diese entspricht damit der negativen Dissoziationsenergie D . Die Bindungsenergie ΔE_{bond} kann auch als Summe der Präparationsenergie ΔE_{prep} und der Interaktionsenergie ΔE_{int} ausgedrückt werden (Gleichung A-5.01).

$$\Delta E_{\text{bond}} = -D = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}}^0 + E_{\text{B}}^0) \quad (\text{A-5.01})$$

$$\Delta E_{\text{bond}} = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}}$$

Als Präparationsenergie ΔE_{prep} wird die benötigte Energie bezeichnet, um die Fragmente aus ihrem Grundzustand in den Zustand nach Ausbildung der chemischen Bindung anzuheben. Dabei trägt eine Deformation ΔE_{deform} der Molekülstruktur ebenso bei wie die elektronische Anregung der Fragmente ΔE_{exc} (Gleichung A-5.02).

$$\Delta E_{\text{prep}} = (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) - (E_{\text{A}}^0 + E_{\text{B}}^0) \quad (\text{A-5.02})$$

$$\Delta E_{\text{prep}} = \Delta E_{\text{deform}} + \Delta E_{\text{exc}}$$

Die Interaktionsenergie ΔE_{int} ergibt sich aus den Fragmenten im angeregten Zustand und der Gesamtenergie der Verbindung. Sie kann in die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} und die attraktiven elektrostatischen Wechselwirkungen ΔE_{elstat} sowie die Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} unterteilt werden (Gleichung A-5.03).

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{\text{AB}} - (E_{\text{A}} + E_{\text{B}}) \quad (\text{A-5.03})$$

$$\Delta E_{\text{int}} = \Delta E_{\text{Pauli}} + \Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$$

Ausgewählte Fragmente

Die chemischen Bindungen zwischen Liganden und Zentralatom werden im Rahmen der EDA für betrachteten Komplexe näher charakterisiert. Dazu werden diese in ein dianionisches Ligandenfragment und ein Nickel(II)-Ion zerteilt. Ein ähnlicher Ansatz wurde in der Literatur bereits angewandt.^[375] Anstelle der experimentell untersuchten Verbindungen werden hier Ni(P) und Ni(C) ohne periphere Alkylsubstituenten betrachtet, da es auf diese Weise zum einen möglich ist, die grundlegenden Wechselwirkungen unbeeinflusst von den peripheren Substituenten aufzuzeigen. Zum anderen ist eine Symmetriebetrachtung möglich. Allerdings sind aufgrund der unterschiedlichen Symmetrien von Ni(P) (D_{2h}) und Ni(C) (C_{2v}) die jeweiligen irreduziblen Darstellungen nicht äquivalent (d.h. A_1 von Ni(P) \neq A_1 von Ni(C)). Folgende Tabelle A-5.02 gibt einen Überblick der irreduziblen Darstellungen und der entsprechenden Symmetrien der Atomorbitale des Zentralatoms.

Tabelle A-5.02: Übersicht zwischen den Symmetriesymbolen der Atomorbitale des Zentralatoms und den irreduziblen Darstellungen der D_{2d} - und C_{2v} -Symmetrie.

Atomorbital	D_{2d}	C_{2v}
s	A_1	A_1
p_x	E	A_1
p_y	E	B_2
p_z	B_2	B_1
d_{xy}	B_2	A_1
d_{xz}	E	B_1
d_{yz}	E	A_2
d_{z^2}	A_1	A_1
$d_{x^2-y^2}$	B_1	B_2

Zusammengefasstes Ergebnis der EDA

Im Falle des Ni(C) ist die Gesamtbindungsenergie ΔE_{bond} der Ni-Ligand-Bindung mit -3378 kJ/mol deutlich höher als die von Ni(P) mit -3315 kJ/mol. Dieser Effekt lässt sich hauptsächlich auf die unterschiedlichen Interaktionsenergien der beiden Komplexe zurückführen. Die Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} wirkt dabei stärker im Ni(C) ($+1071$ kJ/mol) als im Ni(P) ($+720$ kJ/mol). Die stärker ausgeprägte Repulsion wird im Ni(C) deutlich von den attraktiven Wechselwirkungen überkompensiert. Diese sind für Ni(C) ($\Delta E_{\text{elstat}} = -2946$ kJ/mol; $\Delta E_{\text{orb}} = -1923$ kJ/mol) deutlich höher als für Ni(P) ($\Delta E_{\text{elstat}} = -2727$ kJ/mol; $\Delta E_{\text{orb}} = -1694$ kJ/mol). Dieser Effekt kann direkt auf den kürzeren Ni-N-Abstand und somit auf die Porphyrin-Ringkontraktion zurückgeführt werden.

Tabelle A-5.03: Zusammengefasste Ergebnisse der EDA für Ni(P) und Ni(C). Energien sind in kJ/mol und Bindungslängen in Å angegeben.

	Ni(P) (D_{2h})	Ni(C) (C_{2v})
ΔE_{prep}	+386	+421
$\Delta E_{\text{deform}}^*)$	+70 (18%)	+59 (14%)
$\Delta E_{\text{exc}}^*)$	+316 (82%)	+362 (86%)
ΔE_{int}	-3701	-3798
ΔE_{Pauli}	+720	+1071
$\Delta E_{\text{elstat}}^{\dagger})$	-2727 (62%)	-2946 (61%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{\dagger})$	-1694 (38%)	-1923 (39%)
ΔE_{bond}	-3315	-3378
$d(\text{Ni-N})$	1.957	1.842, 1.872

^{*)} Prozentualer Anteil zur Präparationsenergie ΔE_{prep} in Klammern angegeben.

^{†)} Prozentuale Anteil zur gesamten attraktiven Wechselwirkung $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ in Klammern angegeben.

Präparationsenergie ΔE_{prep}

Die Präparationsenergie ΔE_{prep} setzt sich aus der Deformationsenergie ΔE_{deform} und der Anregungsenergie ΔE_{exc} zusammen. ΔE_{deform} ist notwendig, um die Fragmente aus der optimierten Struktur in die Struktur des Komplexes zu überführen. ΔE_{exc} muss aufgewendet werden, um die Fragmente aus ihrem elektronischen Grundzustand in den Zustand des finalen Komplexes anzuregen. Die Deformationsenergie von Ni(P) ist mit +70 kJ/mol etwas höher als die des Ni(C) mit +59 kJ/mol, was auf die energetisch ungünstigere geraffte Struktur des Liganden im Ni(P) zurückzuführen ist. Da im Falle des Corrols eine zusätzliche Anregung der elektronischen Struktur des Liganden berücksichtigt werden muss, ist die Anregungsenergie für Ni(C) mit +362 kJ/mol größer als die für Ni(P) mit +316 kJ/mol. Somit ergibt sich insgesamt für Ni(C) mit +421 kJ/mol eine höhere Präparationsenergie als für Ni(P) mit +386 kJ/mol.

Tabelle A-5.04: Präparationsenergien ΔE_{prep} für Ni(P) und Ni(C) sowie die Anteile der Deformationsenergie ΔE_{deform} und der Anregungsenergie ΔE_{exc} . Energien sind in kJ/mol angegeben. Die prozentualen Anteile an der Präparationsenergie ΔE_{prep} sind in Klammern angegeben.

	Ni(P) (D _{2h})	Ni(C) (C _{2v})
ΔE_{prep}	+386	+421
ΔE_{deform}	+70 (18 %)	+59 (14 %)
ΔE_{exc}	+316 (82 %)	+362 (86 %)

Orbital-Wechselwirkung ΔE_{orb}

Die Orbital-Wechselwirkung lässt sich in Symmetrie-Terme aufteilen, wodurch es möglich ist, einzelne irreduzible Darstellungen (A₁, A₂, B₁, ..) den Symmetrien der Nickel-Atomorbitale (s, p_x, p_y, ..) zuzuordnen. Ein Vergleich des B₁-Terms von Ni(P) (-761 kJ/mol) mit dem B₂-Term von Ni(C) (-1072 kJ/mol) lässt darauf schließen, dass im Falle eines Corrols eine stärkere Wechselwirkung des Ni 3d_{x²-y²}-Orbitals mit dem Liganden stattfindet, was für eine stärkere σ -Hinbindung (N→Ni) spricht. Im Falle des Ni(P) lässt sich der A₂-Term (-100 kJ/mol, 13%) keiner Symmetrie des Zentralatoms sondern einer allgemeinen Ladungsumverteilung und Polarisation zuordnen.

Tabelle A-5.05: Anteile der Symmetrie-Terme (A₁, A₂, B₁, ..) an der Orbital-Wechselwirkung ΔE_{orb} und Zuordnung zu den entsprechenden Symmetrien der Nickel-Atomorbitale (s, p_x, p_y, ..). Die Energien sind in kJ/mol angegeben. Die prozentualen Anteile der Symmetrie-Terme zur gesamten Orbital-Wechselwirkung ΔE_{orb} sind in Klammern angegeben.

	Ni(P) (D _{2h})			Ni(C) (C _{2v})		
ΔE_{orb}	-1694			ΔE_{orb} -1923		
$\Delta E(A_1)$	-228 (13%)	s, d _{z²}		$\Delta E(A_1)$	-457 (27%)	s, p _x , d _{xy} , d _{z²}
$\Delta E(A_2)$	-100 (6%)			$\Delta E(A_2)$	-150 (9%)	d _{yz}
$\Delta E(B_1)$	-761 (45%)	d _{x²-y²}		$\Delta E(B_1)$	-245 (14%)	p _z , d _{xz}
$\Delta E(B_2)$	-152 (9%)	p _z , d _{xy}		$\Delta E(B_2)$	-1072 (63%)	p _y , d _{x²-y²}
$\Delta E(E)$	-453 (27%)	p _x , p _y , d _{xz} , d _{yz}				

A-5.04: Natural orbitals of chemical valence (EDA-NOCV) von Ni(P) und Ni(C)

Ni(P)

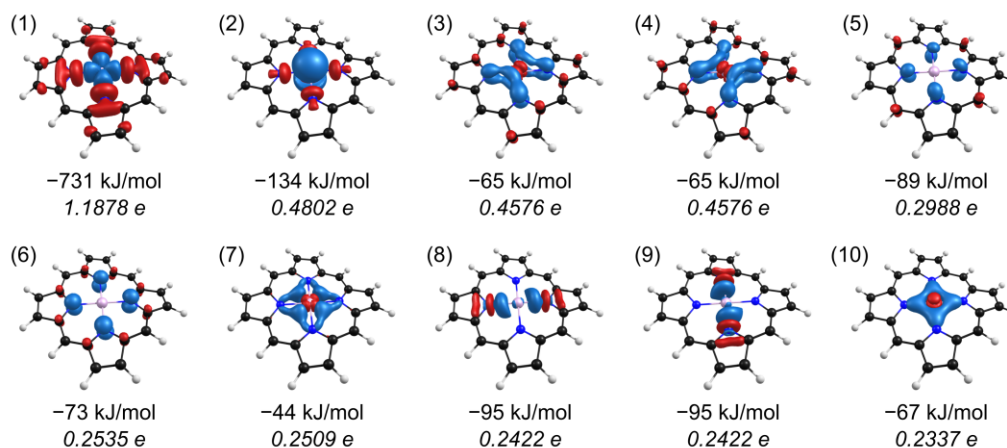


Abb. A-5.04: NOCV-Deformationsdichten für Ni(P) (für Eigenwerte $v_i \geq 0.2$) unter Angabe der Energien und der Eigenwerte (*kursiv*). Isowert = $0.0016 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Tabelle A-5.06: Zuordnung einzelner NOCV-Energiebeiträge für Ni(P) in Kategorien wie der σ -Hinbindung oder π -Rückbindung sowie Angabe der Beteiligung der Liganden und Nickel-Atomorbitale. Energien sind in kJ/mol angegeben. Der prozentuale Anteil der einzelnen Beiträge zur gesamten Orbital-Wechselwirkung ΔE_{orb} ist in Klammern angegeben.

Ni(P) (D_{2h})			
ΔE_{orb}	-1694		
σ-Hinbindung			
$\Delta E(1)$	-731	(43%)	Ligand \rightarrow Ni $3d_{x^2-y^2}$
$\Delta E(2)$	-134	(8%)	Ligand \rightarrow Ni $4s$ Ni $3d_{z^2} \rightarrow$ Ni $4s$
$\Delta E(8)$	-95	(6%)	Ligand \rightarrow Ni $4p_x$
$\Delta E(9)$	-95	(6%)	Ligand \rightarrow Ni $4p_y$
π_{\parallel}-Rückbindung			
$\Delta E(7)$	-44	(3%)	Ni $3d_{xy} \rightarrow$ Ligand
π_{\perp}-Rückbindung			
$\Delta E(3)$	-65	(4%)	Ni $3d_{xz} \rightarrow$ Ligand
$\Delta E(4)$	-65	(4%)	Ni $3d_{yz} \rightarrow$ Ligand
Ladungsumverteilung und Polarisation			
$\Delta E(10)$	-67	(4%)	Ni $3d_{z^2} \rightarrow$ Ni $4s$ Ligand \rightarrow Ni $4s$
$\Delta E(5)$	-89	(5%)	
$\Delta E(6)$	-73	(4%)	
nicht zugeordnet			
$\Delta E(\text{Rest})$	-237	(14%)	

Ni(C)

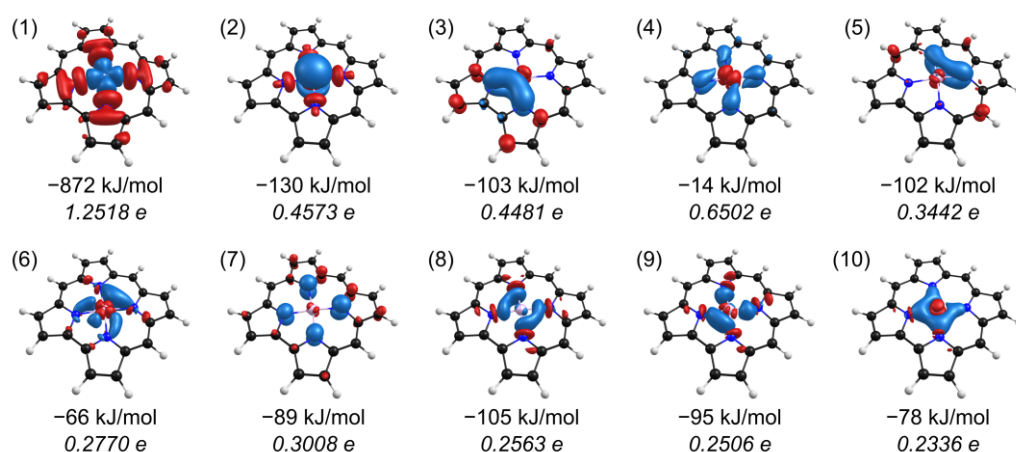


Abb. A-5.05: NOCV-Deformationsdichten für Ni(C) (für Eigenwerte $v_i \geq 0.2$) unter Angabe der Energien und der Eigenwerte (*kursiv*). Isowert = $0.0016 \text{ e}/\text{\AA}^3$.

Tabelle A-5.07: Zuordnung einzelner NOCV-Energiebeiträge für Ni(C) in Kategorien wie der σ -Hinbindung oder π -Rückbindung sowie Angabe der Beteiligung der Liganden und Nickel-Atomorbitale. Energien sind in kJ/mol angegeben. Der prozentuale Anteil der einzelnen Beiträge zur gesamten Orbital-Wechselwirkung ΔE_{orb} ist in Klammern angegeben.

Ni(C) (C_{2v})			
ΔE_{orb}	-1923		
σ-Hinbindung			
$\Delta E(1)$	-872	(45%)	Ligand \rightarrow Ni $3d_{x^2-y^2}$
$\Delta E(2)$	-131	(7%)	Ligand \rightarrow Ni $4s$ Ni $3d_{z^2} \rightarrow$ Ni $4s$
$\Delta E(8)$	-105	(5%)	Ligand \rightarrow Ni $4p_x$
$\Delta E(9)$	-95	(5%)	Ligand \rightarrow Ni $4p_y$
π_{\parallel}-Rückbindung			
$\Delta E(6)$	-66	(3%)	Ni $3d_{xy} \rightarrow$ Ligand
π_{\perp}-Rückbindung			
$\Delta E(3)$	-14	(1%)	Ni $3d_{xz} \rightarrow$ Ligand
$\Delta E(4)$	-103	(5%)	Ni $3d_{yz} \rightarrow$ Ligand
$\Delta E(5)$	-102	(5%)	Ni $3d_{yz} \rightarrow$ Ligand
Ladungsumverteilung und Polarisation			
$\Delta E(10)$	-78	(4%)	Ni $3d_{z^2} \rightarrow$ Ni $4s$ Ligand \rightarrow Ni $4s$
$\Delta E(7)$	-89	(5%)	
nicht zugeordnet			
$\Delta E(\text{Rest})$	-308	(14%)	

Zusammengefasstes Ergebnis der EDA-NOCV

Tabelle A-5.08: Zusammengefasste Ergebnisse der EDA-NOCV für Ni(P) und Ni(C). Energien sind in kJ/mol und Bindungslängen in Å angegeben.

	Ni(P) (D _{2h})	Ni(C) (C _{2v})
ΔE_{int}	-3701	-3798
ΔE_{Pauli}	+720	+1071
$\Delta E_{\text{elstat}}^{*)}$	-2727 (62%)	-2946 (61%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{*)}$	-1694 (38%)	-1923 (39%)
$\Delta E(\sigma\text{-Hinbindung})^{\dagger)}$	-1055 (62%)	-1203 (61%)
$\Delta E(\pi\text{-Rückbindung})^{\dagger)}$	-130 (8%)	-219 (11%)
$\Delta E(\text{Polarisation})^{\dagger)}$	-273 (16%)	-233 (12%)
$\Delta E(\text{Rest})^{\dagger)}$	-237 (14%)	-308 (16%)
ΔE_{prep}	+386	+421
$\Delta E_{\text{deform}}^{\ddagger)}$	+70 (18%)	+59 (14%)
$\Delta E_{\text{exc}}^{\ddagger)}$	+316 (82%)	+362 (86%)
ΔE_{bond}	-3315	-3378
$d(\text{Ni-N})$	1.957	1.842, 1.872

*) Prozentualer Anteil zur gesamten attraktiven Wechselwirkung $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$ in Klammern angegeben.

†) Prozentualer Anteil zur Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} in Klammern angegeben.

‡) Prozentualer Anteil zur Präparationsenergie ΔE_{prep} in Klammern angegeben.

Anhang zu Kapitel 6

A-6.01: Untergrundkorrektur der Ni 2p-Region (Monolagenspektren)

Im Falle der Ag(111)- und der Au(111)-Oberfläche erfolgte jeweils eine Untergrundkorrektur durch den Abzug eines linearen Hintergrunds (Abb. A-6.01, *a, b*). Im Falle der Cu(111)-Oberfläche wurde der Untergrund durch ein Spektrum der unbedeckten Oberfläche beschrieben (Abb. A-6.01, *c*).

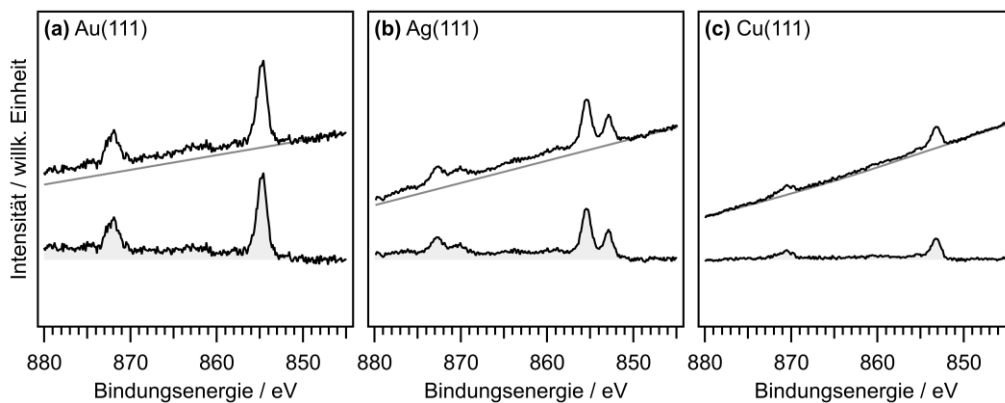


Abb. A-6.01: Ni 2p-Region einer Ni(OEP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche (*a*), der Ag(111)-Oberfläche (*b*) und der Cu(111)-Oberfläche (*c*) jeweils vor und nach der Untergrundkorrektur.

A-6.02: Ni 2p, N 1s und C 1s XP-Spektren einer Ni(OEP)-Multilage

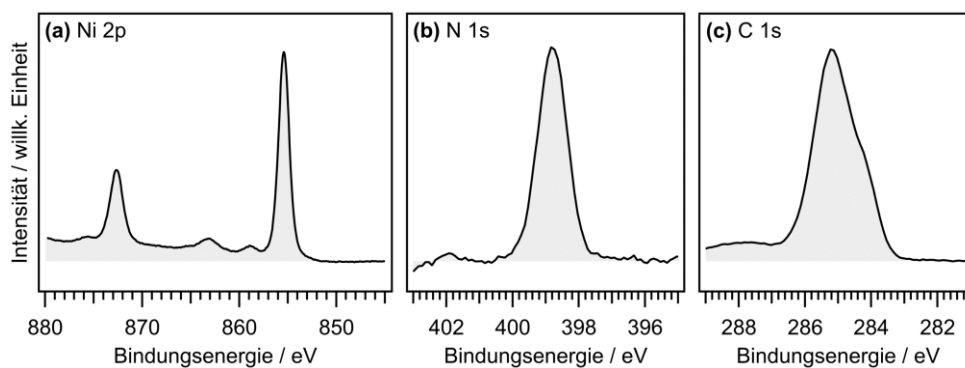


Abb. A-6.02: XP-Spektren der Ni 2p-, N 1s- und C 1s-Region einer Ni(OEP)-Multilage (4 nm Schichtdicke) auf der Ag(111)-Oberfläche.

Die Reinheit der abgeschiedenen Ni(OEP)-Lagen kann anhand der XP-Spektren einer Multilage (4 nm Schichtdicke) untersucht werden (Abb. A-6.02). Das Ni 2p-Spektrum enthält keinen Hinweis auf eine reduzierte Nickelspezies. Die N 1s-Region enthält lediglich ein einzelnes Signal. Eine

Verunreinigung von beispielsweise der freien Base $H_2(OEP)$ kann ausgeschlossen werden, da diese eine Aufspaltung des N 1s-Signals in ein pyrrolisches ($-NH-$) und ein iminisches Stickstoffsignal ($-N=$) aufweist.

A-6.03: XPS-Heizreihe einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche

Um die thermische Stabilität der gemischtvalenten Adsorbatstruktur von Ni(OEP) zu untersuchen, wurde eine Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche auf verschiedene Temperaturen erhitzt (400 K, 500 K, 600 K) und anschließend mittels XPS untersucht (Abb. A-6.03). Die Spektren zeigen keine wesentliche Veränderung oder einen weiteren Umsatz von Nickel(II) zur reduzierten Nickelspezies. Ein Metallaustausch oder eine Demetallierung des Ni(OEP) kann somit ausgeschlossen werden, da bei einer solchen Reaktion ein weiterer Umsatz zu erwarten wäre. Die untersuchte Adsorbatstruktur ist mindestens bis Temperaturen von 600 K stabil.

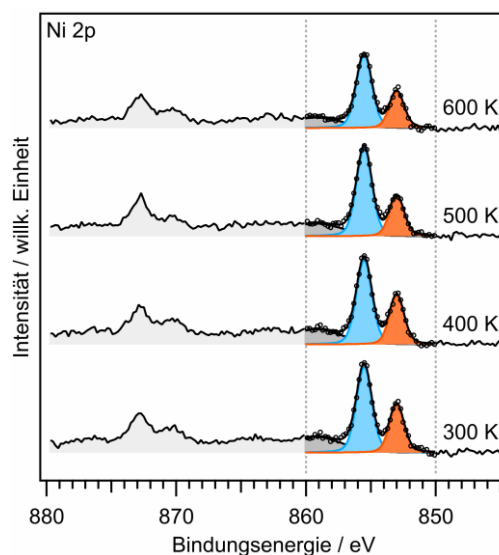


Abb. A-6.03: Ni 2p-Spektren einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche, welche bei 300 K auf die Oberfläche aufgedampft wurde, und nach Erwärmen auf die angegebenen Temperaturen. Die Ni $2p_{3/2}$ -Region wird durch ein Signal des Nickel(II)-Zustands (*blau*) und ein Signal der reduzierten Nickelspezies (*orange*) beschrieben. Nach Erwärmen der Probe konnte keine signifikanten Änderungen im Spektrum (der abgekühlten Probe bei 300 K) beobachtet werden.

A-6.04: Korrektur der thermischen Drift in STM-Aufnahmen

Zum Ausgleich der thermischen Drift der STM-Aufnahmen werden Aufnahmen von Domänengrenzen hinzugezogen (Abb. A-6.04). Aufnahme (a) zeigt eine Domänengrenze, bei der die Strukturen beider Domänen enantiomer zueinander sind. Die Struktur der einen Phase kann durch Rotation um 120° und Spiegelung entlang der Molekülreihen in die Struktur der anderen Phase überführt werden. Mithilfe dieser Aufnahme wurde die thermische Drift während der Messung, die zu einer Verzerrung der abgebildeten Struktur führt, korrigiert. Die Aufnahme wurde durch eine Anpassung der Bildhöhe und -

scherung korrigiert, sodass das Adsorbatgitter beider Domänen dem jeweiligen Spiegelbild der anderen Phase entspricht. Dieses Adsorbatgitter wurde auf die anderen STM-Aufnahmen übertragen.

Eine weitere Aufnahme zeigt zwei Domänengrenzen, welche eine kleine Fläche umschließen (Abb. A-6.04, c). Der durch diese Grenzen eingebettete Bereich weist eine hohe Anzahl an dunklen Molekülzentren auf. Der Winkel α zwischen den Molekülreihen dieses Bereichs und der umliegenden Adsorbatstruktur beträgt 50° .

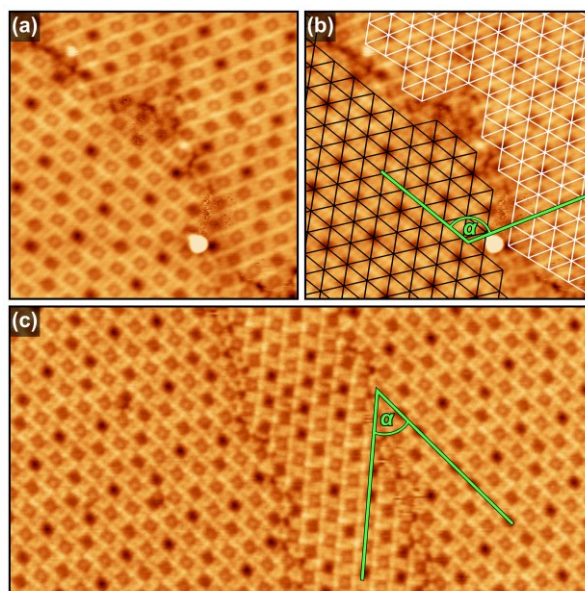


Abb. A-6.04: STM-Aufnahme einer Domänengrenze, welche zur Korrektur der thermischen Drift verwendet wurde (a). Die Domänen in dieser Aufnahme sind enantiomer zueinander und der Winkel α zwischen den Molekülreihen der beiden Phasen beträgt 120° . Bildhöhe und -scherung der Aufnahmen wurden derart angepasst, dass die Parameter des Adsorbatgitters (*weiß* und *schwarz*) deckungsgleich sind (b). Eine weitere Aufnahme (c) zeigt zwei Domänengrenzen, welche einen kleinen Bereich umschließen, der eine hohe Anzahl an Defekten aufweist. Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a, b) $U = -2.59$ V, $I = -0.20$ nA, 18.0×18.0 nm²; (c) $U = -3.52$ V, $I = -0.11$ nA, 20.0×40.0 nm².

A-6.05: Analyse von STM-Aufnahmen durch Fourier-Transformation

Das periodisch wiederkehrende Muster der Adsorbatstruktur einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche kann über eine Fourier-Transformation (FT) von entsprechenden STM-Aufnahmen verdeutlicht werden (Abb. A-6.05). Die periodischen Strukturen in den Aufnahmen lassen sich anhand charakteristischer Punkte in der FT beobachten. Die Abstände zum Ursprung beschreiben jeweils die Dimension der wiederkehrenden Muster. Um einzelne Muster sichtbar zu machen, lassen sich Filter auf die FT anwenden, mit denen alle Informationen außerhalb eines bestimmten Radius (*low pass*) oder innerhalb eines bestimmten Radius (*high pass*) um den Ursprung ausgeblendet werden.

Um die Informationen des Molekülgitters aus den STM-Aufnahmen zu erhalten, lässt sich ein 10 \AA *low pass*-Filter (bezogen auf den Abstand im Realraum) und ein 15 \AA *high pass*-Filter auf die FT anwenden. Nach anschließender Rekonstruktion durch inverse FT wird das Molekülgitter erhalten

(Abb. A-6.05, *mittig*). Wird hingegen ein 15 \AA *low pass*-Filter verwendet, so werden größere periodische Muster der Adsorbatstruktur sichtbar. Mithilfe dieses Musters wird der unterschiedliche Kontrast der Ni(OEP)-Zentren deutlich (Abb. A-6.06, *unten*).

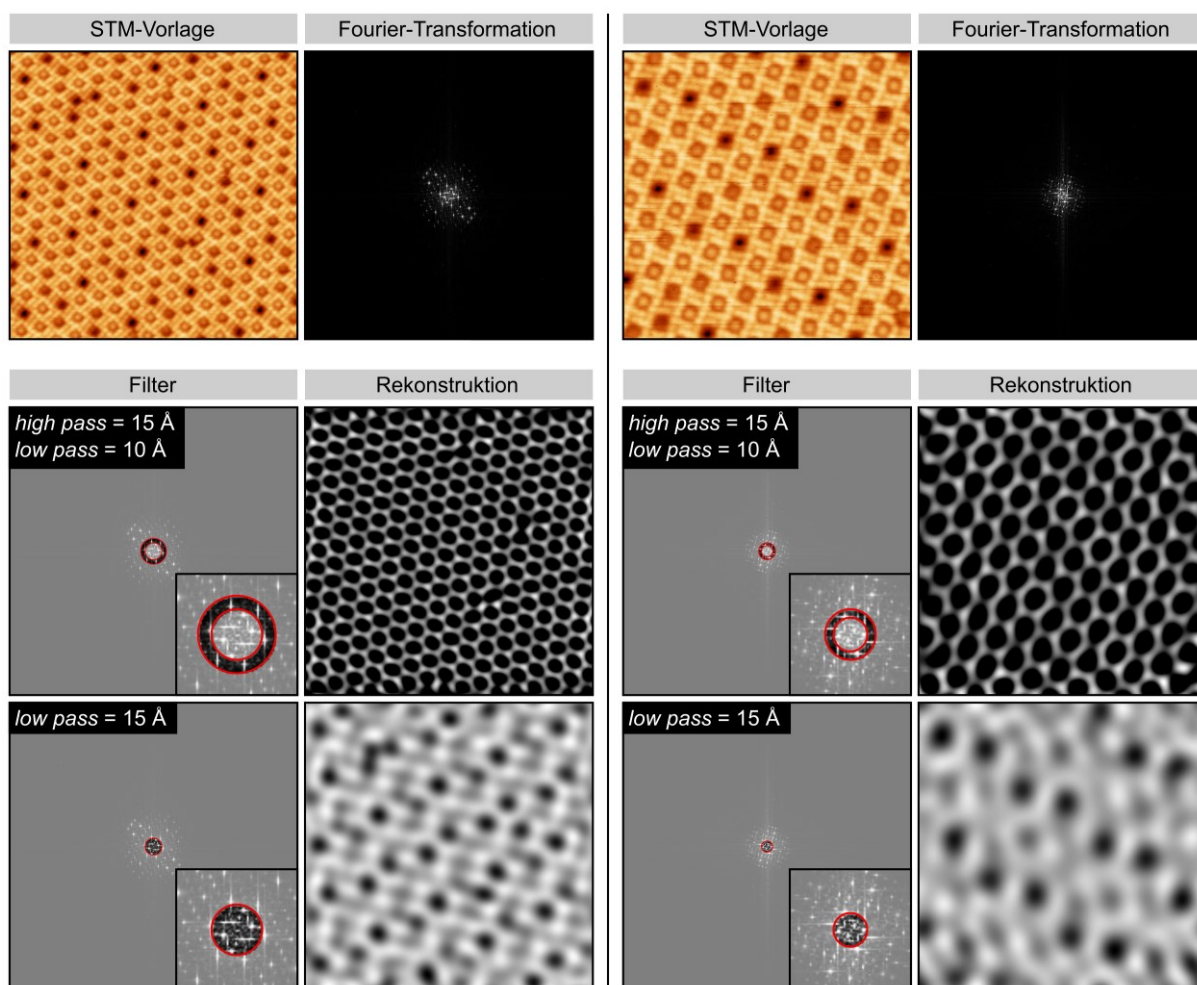


Abb. A-6.05: FT-Analyse zweier STM-Aufnahmen der Adsorbatstruktur von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche. Durch verschiedene Filter (*rot*) und anschließende Rekonstruktion der FT können verschiedene periodische Muster sichtbar gemacht werden. Durch einen 15 \AA *high pass*-Filter und einen 10 \AA *low pass*-Filter kann das Molekülgitter erhalten werden (*mittig*). Das wiederkehrende Muster der unterschiedlichen inneren Zentren des Ni(OEP) kann anhand des *low pass*-Filters von 15 \AA beschrieben werden (*unten*). Die Angabe des jeweiligen Radius der Filter bezieht sich auf einen Abstand im Realraum. Tunnelparameter und Bildausschnitt: (*linkes Bild*) $U = -3.86 \text{ V}$, $I = -0.19 \text{ nA}$, $22.0 \times 22.0 \text{ nm}^2$; (*rechtes Bild*) $U = -2.75 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$, $15.0 \times 15.0 \text{ nm}^2$.

A-6.06: Weitere STM-Aufnahmen bei verschiedenen Tunnelspannungen

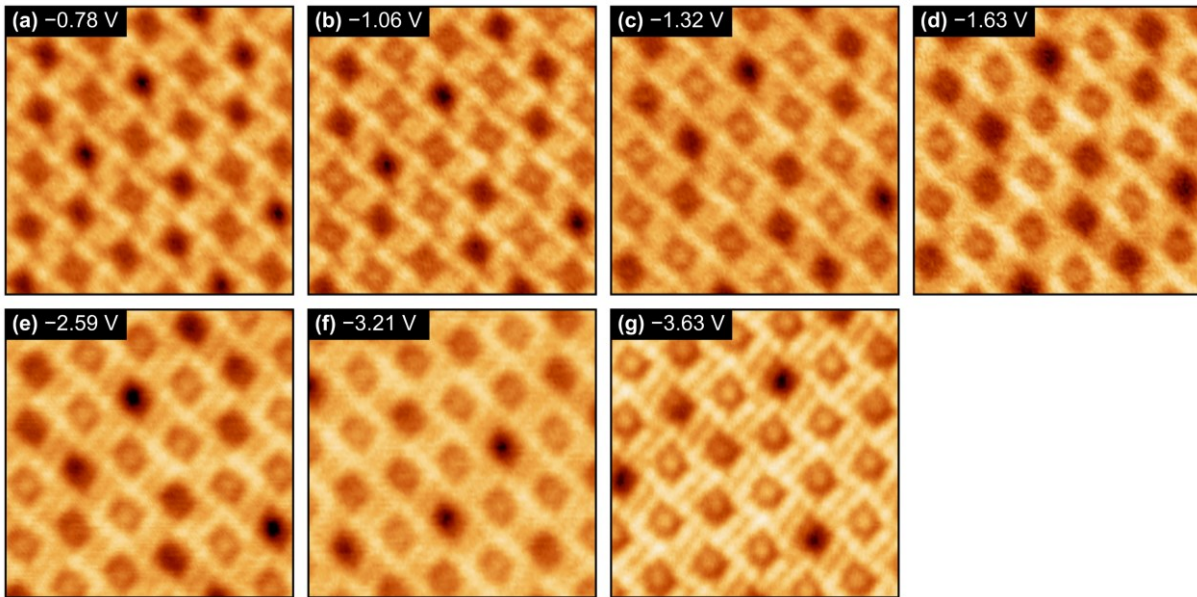


Abb. A-6.06: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen negativen Tunnelspannungen, wobei die besetzte lokale Zustandsdichte den Kontrast bestimmt. Die Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von $4.0 \times 4.0 \text{ nm}^2$ ab. Tunnelparameter: (a) $U = -0.78 \text{ V}$, $I = -0.15 \text{ nA}$; (b) $U = -1.06 \text{ V}$, $I = -0.16 \text{ nA}$; (c) $U = -1.32 \text{ V}$, $I = -0.16 \text{ nA}$; (d) $U = -1.63 \text{ V}$, $I = -0.16 \text{ nA}$; (e) $U = -2.59 \text{ V}$, $I = -0.21 \text{ nA}$; (f) $U = -3.21 \text{ V}$, $I = -0.18 \text{ nA}$; (g) $U = -3.63 \text{ V}$, $I = -0.18 \text{ nA}$.

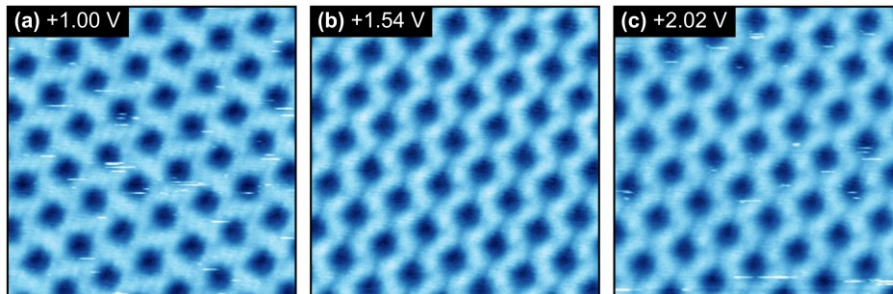


Abb. A-6.07: STM-Aufnahmen einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche bei unterschiedlichen positiven Tunnelspannungen, wobei unbesetzte Zustände den Kontrast bestimmen. Die Aufnahmen bilden jeweils einen Bereich von $5.0 \times 5.0 \text{ nm}^2$ ab. Tunnelparameter: (a) $U = +1.00 \text{ V}$, $I = +0.09 \text{ nA}$; (b) $U = +1.54 \text{ V}$, $I = +0.09 \text{ nA}$; (c) $U = +2.02 \text{ V}$, $I = +0.09 \text{ nA}$.

A-6.07: XP-Spektren der Bedeckungsreihe von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche

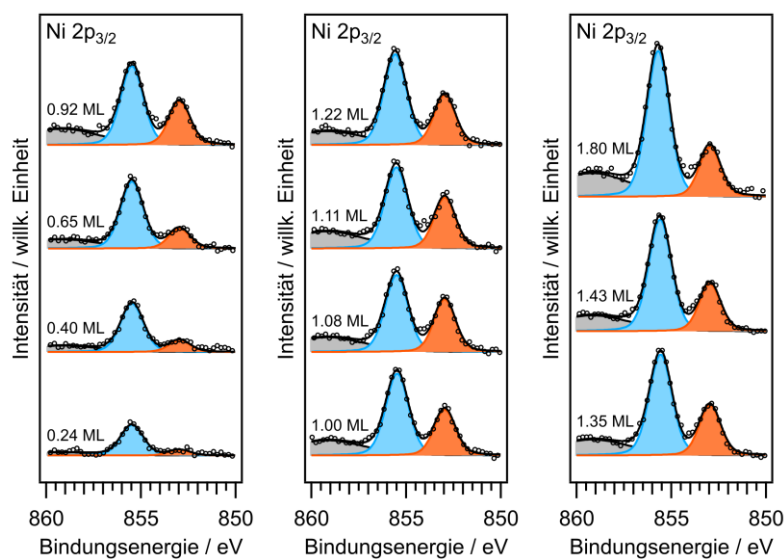


Abb. A-6.08: XP-Spektren der Ni $2p_{3/2}$ -Region für verschiedene Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche. Das Spektrum wird mit dem Signal des Nickel(II)-Zustands (*blau*) und dem einer reduzierten Nickel-spezies (*orangefarben*) beschrieben. Mit steigender Bedeckung verändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Signale.

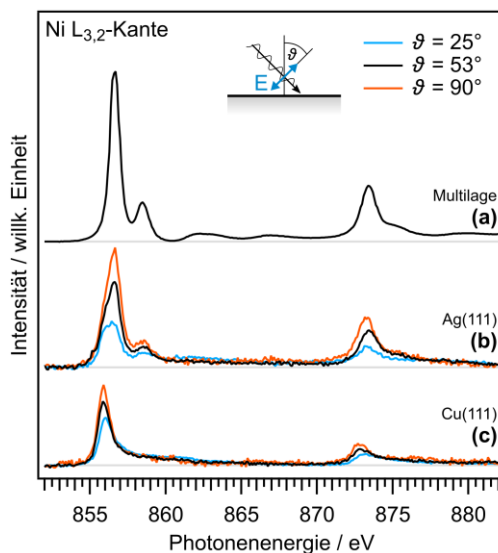
A-6.08: Vergleich winkelabhängiger Ni $L_{3,2}$ NEXAFS-Spektren

Abb. A-6.09: Ni $L_{3,2}$ -Spektrum einer Ni(OEP)-Multilage (a) und einer Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche (b) sowie einer Submonolage (0.5 ML) auf der Cu(111)-Oberfläche (c). Die Messungen (b, c) erfolgten für verschiedene Winkel ϑ zwischen dem Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen. Messmethode: Probenstrom.

A-6.09: Vergleich winkelabhängiger Ni L_{3,2} NEXAFS-Spektren unterschiedlicher Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche

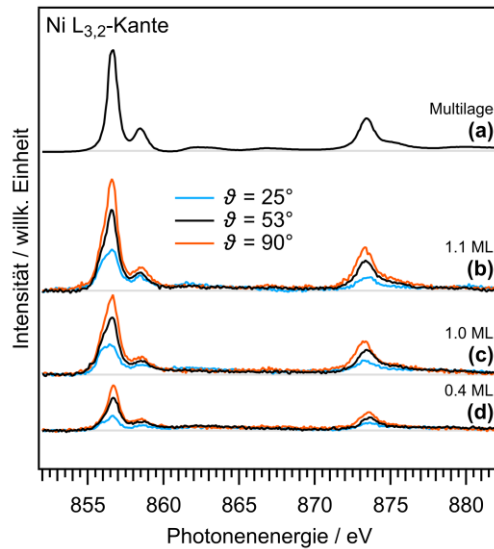


Abb. A-6.10: Ni L_{3,2}-Spektrum einer Ni(OEP)-Multilage (a) im Vergleich mit Spektren von 1.1 ML (b), 1.0 ML (c) und 0.4 ML Ni(OEP) (d) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Messungen (b, c) erfolgen für verschiedene Winkel ϑ zwischen dem Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen. Messmethode: Probenstrom.

A-6.10: Vergleich winkelabhängiger NEXAFS-Spektren der C K- und der N K-Kante unterschiedlicher Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche

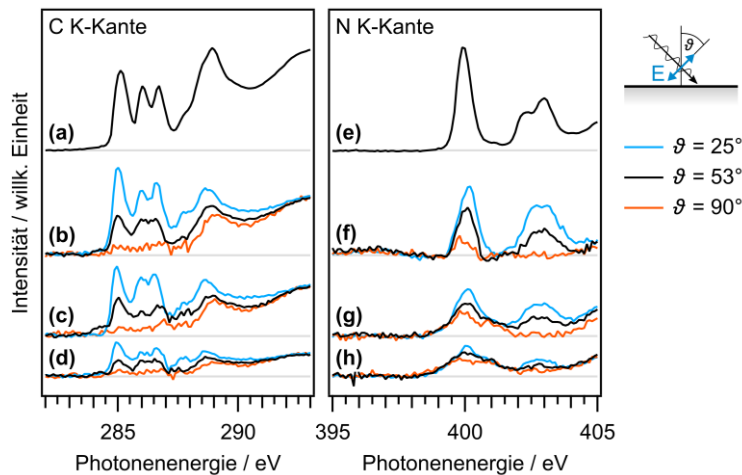


Abb. A-6.11: NEXAFS-Spektren der C K- und der N K-Kante bei verschiedenen Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Spektren der Multilage (a, e) sind den Spektren von 1.1 ML (b, f), 1.0 ML (c, g) sowie 0.4 ML Ni(OEP) (d, h) gegenübergestellt. Die Messungen (b–d) und (f–h) erfolgen für verschiedene Winkel ϑ zwischen dem Feldvektor der einfallenden Strahlung und der Oberflächennormalen. Messmethode: Probenstrom.

A-6.11: XP-Spektren der Bedeckungsreihe von Ni(OEP) auf der Ag(100)-Oberfläche

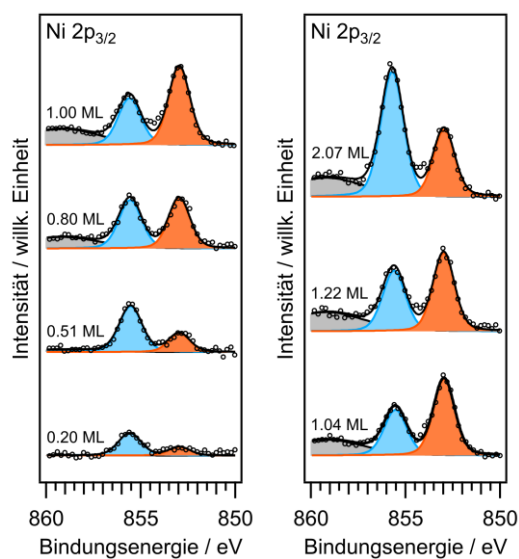


Abb. A-6.12: XP-Spektren der Ni $2p_{3/2}$ -Region für verschiedene Bedeckungen von Ni(OEP) auf der Ag(100)-Oberfläche. Das Spektrum wird mit dem Signal des Nickel(II)-Zustands (*blau*) und dem einer reduzierten Nickelspezies (*orangefarben*) beschrieben. Mit steigender Bedeckung verändert sich das Intensitätsverhältnis der beiden Signale.

A-6.12: XP-Spektren der Bedeckungsreihe von Ni(OEP) auf der Ag(110)-Oberfläche

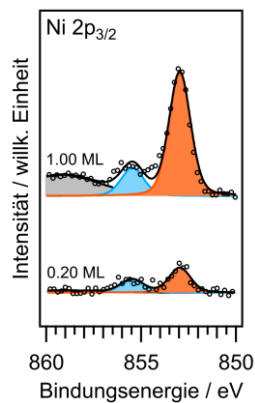


Abb. A-6.13: XP-Spektren der Ni $2p_{3/2}$ -Region einer Ni(OEP)-Monolage auf der Ag(110)-Oberfläche verglichen mit einer entsprechenden Submonolage (0,20 ML). Das Spektrum wird mit dem Signal des Nickel(II)-Zustands (*blau*) und dem einer reduzierten Nickelspezies (*orangefarben*) beschrieben. Eine Veränderung der Bedeckung wirkt sich nur unwesentlich auf das Intensitätsverhältnis der beiden Signale aus.

Anhang zu Kapitel 7

A-7.01: Metallierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Nickel auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche

Für die Direktmetallierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Nickel auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche sind zwei Reaktionsverläufe mit verschiedenen Produkten möglich. Zum einen kann $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ gebildet werden, wobei der Ligand formal oxidiert als π -Radikal vorliegt (vgl. Kapitel 5, S. 103). Zum anderen kann es zur Bildung von $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ kommen, welches ein verbliebenes NH -Proton trägt. Beide potentiellen Reaktionsprodukte könnten anhand des N 1s-Signals voneinander unterschieden werden. So enthält die N 1s-Region von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ lediglich ein Signal, da alle enthaltenen Stickstoffatome chemisch äquivalent sind. Für $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ ist hingegen eine Aufspaltung des N 1s-Signals zu erwarten, da eins der vier Stickstoffatome das verbliebene NH -Proton trägt. Das entsprechende Signal wird auf Basis der N 1s-Signale der freien Base $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ (vgl. Kapitel 2, S. 51) oder der von $\text{LiH}(\text{TPP})$ (vgl. Kapitel 8, S. 155) bei Bindungsenergien im Bereich von 400 eV erwartet. Um weitere Kenntnisse über den Reaktionsverlauf der Direktmetallierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Nickel auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche zu erhalten, werden die experimentellen Spektren einmal unter der Annahme der Bildung von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ und einmal von $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ beschrieben (Abb. A-7.01).

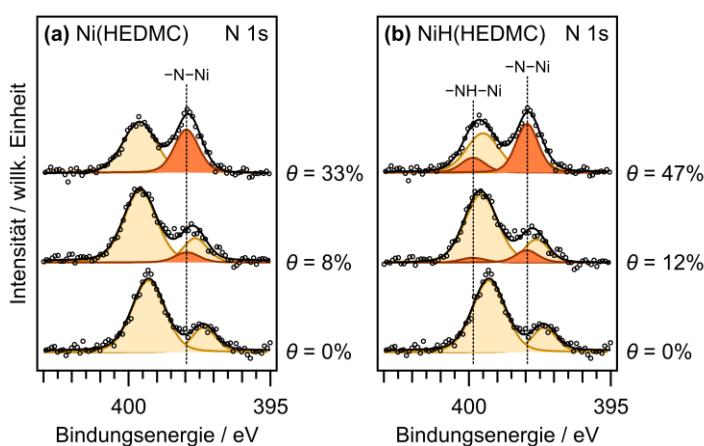


Abb. A-7.01: Beschreibung des N 1s-Signals der Direktmetallierung von $\text{H}_3(\text{HEDMC})$ mit Nickel auf der $\text{Au}(111)$ -Oberfläche mit zwei unterschiedlichen Modellen. In Modell (a) wird das Produkt mit einem einzelnen Signal beschrieben, was der Bildung von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ entspricht ($\text{H}_3(\text{HEDMC}) + \text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{HEDMC}) + 1.5 \text{H}_2$). In Modell (b) wird das Produkt $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ mit zwei separaten Signalen beschrieben ($\text{H}_3(\text{HEDMC}) + \text{Ni} \rightarrow \text{NiH}(\text{HEDMC}) + \text{H}_2$). Der Metallierungsgrad θ ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale der freien Base (beige) mit dem Signal von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ bzw. $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ (orangefarben).

Im Falle der Bildung von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$ liegt das N 1s-Signal des Produkts bei 398.0 eV (Abb. A-7.01, a) und es ergibt sich ein Metallierungsgrad von 8% nach dem ersten bzw. 33% nach dem zweiten Metallierungsschritt. Damit ist der Metallierungsgrad deutlich geringer als für die Bildung von $\text{NiH}(\text{HEDMC})$ (Abb. A-7.01, b) oder bei der analogen Reaktion von $\text{Ni}(\text{OEP})$. Der Metallierungsgrad spricht gegen einen solchen Reaktionsverlauf unter Bildung von $\text{Ni}(\text{HEDMC})$, da die eingesetzte Menge

an Nickel in beiden Fällen identisch war. Darüber hinaus wird im Falle von NiH(HEDMC) die leichte Asymmetrie des Signals nach der Metallierung im Bereich von 398.5 eV bis 400.5 eV besser beschrieben. Die experimentellen Daten deuten somit auf NiH(HEDMC) als Produkt der Metallierungsreaktion von H₃(HEDMC) auf der Au(111)-Oberfläche hin. Eine abschließende Bewertung ist auf Basis dieser Untersuchung jedoch nicht möglich.

A-7.02: Einfluss der Porphyrin-Ringkontraktion auf die σ -Hinbindung (Ligand \rightarrow Ni)

Die Stabilität von Nickel(II)-Corrolkomplexen gegenüber einer Reduktion des Zentralatoms kann der geringeren Ringgröße des Liganden verglichen mit einem Porphyrin zugeschrieben werden. Der Einfluss dieser Ringkontraktion auf die σ -Hinbindung (Ligand \rightarrow Ni) wird im Folgenden anhand der unsubstituierten Komplexe Ni(P) und Ni(C) in der Gasphase mit Hilfe von DFT-Rechnungen gezeigt.

Im Falle von Ni(P) bilden die Molekülorbitale HOMO-15 und LUMO+2 die bindende und antibindende Kombination eines Ligandenorbitals mit dem Ni 3d_{x²-y²}-Atomorbital (Abb. A-7.02, a) und entsprechen dem klassischen Bild einer σ -Hinbindung (Ligand \rightarrow Ni 3d_{x²-y²}). Dabei stellt das besetzte HOMO-15 die bindende Kombination und das LUMO+2 die antibindende Kombination dar. Aus den Energieeigenwerten der Orbitale ergibt sich für Ni(P) eine energetische Aufspaltung von 8.50 eV.

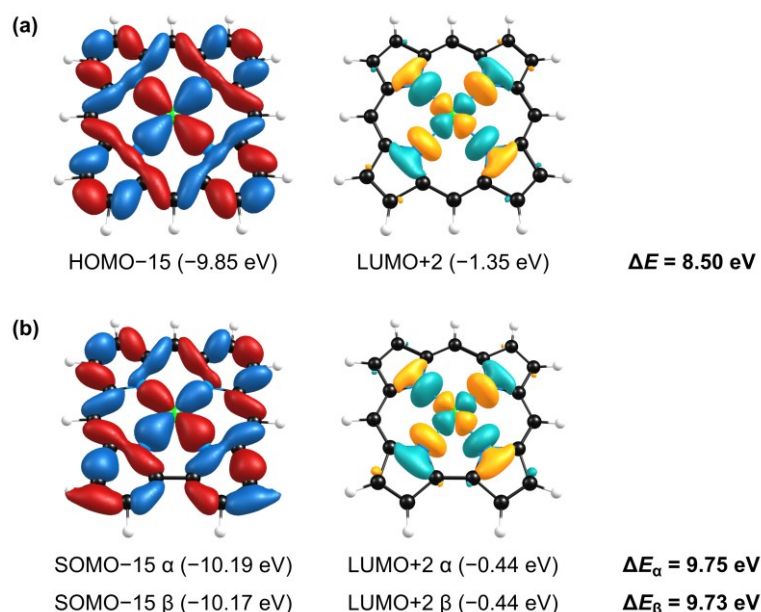


Abb. A-7.02: Visualisierung des HOMO-15 und LUMO+2 (Isowert = 0.03) von Ni(OEP) in der Gasphase (a), welche als σ -Bindung bzw. als bindende und antibindende Kombination des Ni 3d_{x²-y²}-Atomorbitals und eines Ligandenorbitals beschrieben werden können. Zudem sind die entsprechenden Orbitale von Ni(HEDMC) in der Gasphase gezeigt (b). Die angegebenen Energieeigenwerte sind in Klammern angegeben und beziehen sich auf die Vakuumenergie. Die Aufspaltung ΔE , die sich aus den Orbitalenergien für die σ -Bindung ergibt, ist fett hervorgehoben. Theoretischen Niveau: PBE0/def2-TZVPP.

Aufgrund des offenschaligen Charakters des entsprechenden Corrolkomplexes erfolgt eine weitere Aufteilung der Energien des α - und β -Spins von Ni(C) (Abb. A-7.02, b). Daraus ergibt sich eine

Aufspaltung von 9.73 eV bzw. 9.75 eV. Diese ist entsprechend größer als im Falle des Ni(P) und lässt sich auf die stärkere σ -Hinbindung von Ni(C) zurückführen.

Bei einer Reduktion des Zentralatoms im Zuge der Wechselwirkung mit der Metalloberfläche wird das LUMO+2 besetzt. Daher ist der Elektronenübertrag von der Oberfläche auf das Zentralatom abhängig von der energetischen Lage dieses Orbitals. Die Orbitalbetrachtung stellt somit einen wichtigen Aspekt dar, um die Stabilität des Nickel(II)-Zustands vom Zentralatom im Corrolkomplex zu erklären.

A-7.03: Valenzspektren von Ni(HEDMC) in der Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche

Im Folgenden werden die UP-Spektren von Ni(HEDMC) einer H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche gegenübergestellt. Formal handelt es sich bei H₂(HEDMC) um ein π -Radikal, welches jedoch durch die Wechselwirkung mit der Metalloberfläche ein Elektron aufnimmt und den aromatischen Charakter zurückerlangt. Das Signal der H₂(HEDMC)-Monolage im Bereich von 1.0 eV bis 1.8 eV ist den π -Orbitalen (SOMO, HOMO-1) zuzuordnen, welche nach Elektronenaufnahme von der Oberfläche im Adsorbat vollständig besetzt vorliegen. Das Spektrum von Ni(HEDMC), welches aus vorangegangenen Arbeiten von M. Zugermeier und B. P. Klein stammt^[222], weist in diesem Bereich eine hohe Übereinstimmung mit dem Spektrum der H₂(HEDMC)-Monolage auf. Die Spektren bestätigen, dass in beiden Fällen der Corrolring einem Elektronentransfer von der Oberfläche unterliegt und dass beide Spezies als Monoanionen beschrieben werden können. Periodische DFT-Rechnungen von Ni(HEDMC) auf der Ag(111)-Oberfläche von J.-N. Luy bestätigen die Zuordnung der Signale und den Elektronentransfer.^[244] Die Signale bei 2.0 eV und 2.7 eV im Spektrum von Ni(HEDMC) sind den Ni 3d-Zuständen zuzuordnen, wie anhand der berechneten Zustandsdichte gezeigt wurde.

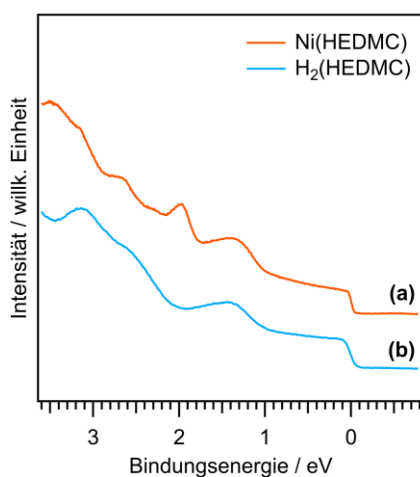


Abb. A-7.03: Valenzspektren (He-I, 21.22 eV) einer Ni(HEDMC)- (a) und einer H₂(HEDMC)-Monolage (b) auf der Ag(111)-Oberfläche. Das Spektrum der Ni(HEDMC)-Monolage entstammt vorangegangenen Arbeiten von M. Zugermeier und B. P. Klein.^[222]

A-7.04: Vergleich der NICS(0)-Werte von Ni(C) als π -Radikal und dem Ni(C)⁻-Anion

Nachfolgend werden die NICS(0)-Werte des π -Radikals Ni(C) und des Ni(C)⁻-Anions mit dem nicht-aromatischen H₂(C) und dem aromatischen H₂(C)⁻-Anion verglichen. Sowohl für H₂(C) als auch für Ni(C) deuten die berechneten Werte auf einen durch ein äußeres Magnetfeld induzierten paramagnetischen Ringstrom hin. Dieser bewirkt eine deutliche magnetische Entschirmung, die zu positiven NICS(0)-Werten innerhalb des Corrolrings führt. Die beiden Anionen H₂(C)⁻ und Ni(C)⁻ weisen hingegen einen induzierten diamagnetischen Ringstrom und dementsprechend eine magnetische Abschirmung innerhalb des Corrolrings auf. Dadurch wird der aromatische Charakter dieser Verbindungen nach Aufnahme eines Elektrons bestätigt. NICS(0)-Werte bieten sich im Falle der Nickel-Corrolkomplexe zum Abschätzen der Aromatizität an, da das Zentralatom formal in der *low spin* d⁸-Elektronenkonfiguration vorliegt und der Ringstrom daher nicht durch ungepaarte Elektronen in der d-Schale des Metalls beeinflusst wird.

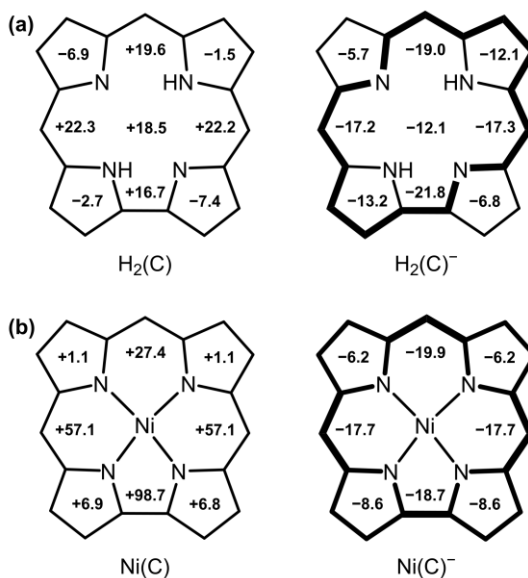


Abb. A-7.04: NICS(0)-Werte für H₂(C) und das H₂(C)⁻-Anion (a) sowie für Ni(C) und das Ni(C)⁻-Anion (b). Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist hervorgehoben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-7.05: Adsorbatstruktur von Ni(C) auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche

Weitere Einblicke in die Adsorbatstruktur der experimentell untersuchten Nickel-Corrolkomplexe auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche werden anhand von periodischen DFT-Rechnungen des unsubstituierten Komplexes Ni(C) erhalten. Die berechneten Adsorbatstrukturen werden den entsprechenden Strukturen von H₂(C) gegenübergestellt (Abb. A-7.05). Auf der Ag(111)-Oberfläche wird sowohl für H₂(C) ($d_{\text{ads}}(\text{C}/\text{N}) = 2.88 \text{ \AA}$) als auch für Ni(C) ($d_{\text{ads}}(\text{C}/\text{N}) = 2.89 \text{ \AA}$) ein sehr ähnlicher mittlerer Abstand zwischen der ersten Lage des Metallsubstrats und dem C/N-Molekülgerüst erhalten. Das C/N-Gerüst von Ni(C) bindet insgesamt flacher auf der Oberfläche als das Molekülgerüst von H₂(C), was auf

die Koordination des Zentralatoms zurückzuführen ist. Das Nickelatom liegt etwas näher an der Oberfläche ($d_{\text{ads}}(\text{Ni}) = 2.76 \text{ \AA}$) als das C/N-Gerüst des Liganden – ist jedoch deutlich weiter entfernt als das Zentralatom im analogen Cobaltkomplex $\text{Co}(\text{C})$ ($d_{\text{ads}}(\text{Co}) = 2.48 \text{ \AA}$, vgl. Kapitel 4.4, S. 98). Grundsätzlich lässt die Struktur darauf schließen, dass $\text{Ni}(\text{C})$ einem ähnlichen Bindungsmechanismus mit der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche unterliegt wie $\text{H}_2(\text{C})$. Das Zentralatom bildet jedoch keine vergleichbare Bindung zum Substrat aus, wie sie für beispielsweise $\text{Co}(\text{C})$ beobachtet wurde. Dies ist in Einklang mit den experimentellen XPS-Daten, die keine wesentliche Veränderung des elektronischen Zustands des Zentralatoms zwischen Multilage und Monolage auf $\text{Ag}(111)$ zeigen. Auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche sind die Unterschiede zwischen $\text{H}_2(\text{C})$ und $\text{Ni}(\text{C})$ etwas stärker ausgeprägt und die mittlere Adsorptionshöhe des C/N-Gerüsts von $\text{Ni}(\text{C})$ ($d_{\text{ads}}(\text{C/N}) = 2.68 \text{ \AA}$) ist größer als der entsprechende Wert von $\text{H}_2(\text{C})$ ($d_{\text{ads}}(\text{C/N}) = 2.62 \text{ \AA}$). Der Abstand des Zentralatoms zur Oberfläche liegt bei $d_{\text{ads}}(\text{Ni}) = 2.52 \text{ \AA}$. Damit herrscht auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche eine ähnliche Situation vor wie auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche.

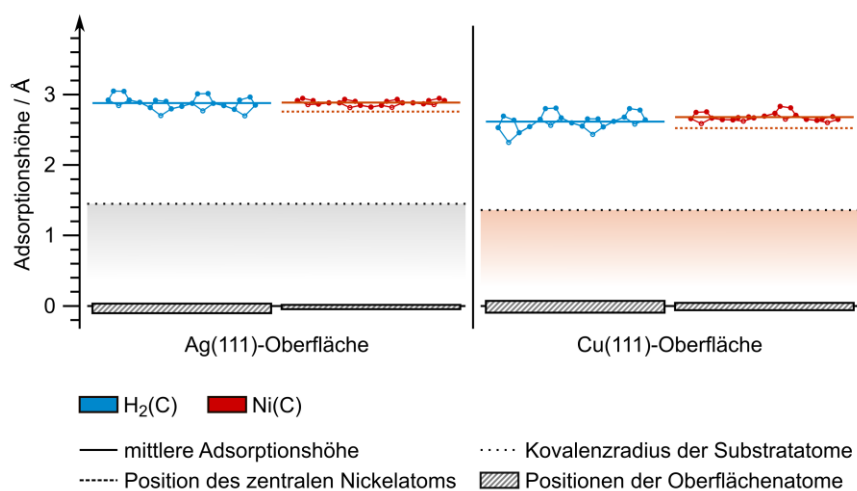


Abb. A-7.05: Adsorptionshöhen der Atome der berechneten Adsorbatstrukturen von $\text{H}_2(\text{C})$ (blau) und $\text{Ni}(\text{C})$ (rot) auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche (links) und auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche (rechts). Die z -Positionen der Atome sind relativ zum Mittelwert der Substratome der ersten Lage angegeben. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, $encut = 400 \text{ eV}$.

A-7.06: Bindungslängendifferenz zwischen $\text{Ni}(\text{C})$ auf der $\text{Ag}(111)$ - und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche und $\text{Ni}(\text{C})$ und $\text{Ni}(\text{C})^-$ in der Gasphase

Eine Analyse der berechneten Adsorbatstruktur von $\text{Ni}(\text{C})$ auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche und der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche erfolgt über die Bindungslängendifferenz relativ zum $\text{Ni}(\text{C})$ und zum $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anion in der Gasphase (Abb. A-7.06). Im Allgemeinen sind die Bindungslänge und die Bindungslängenalternanz ein wichtiges Kriterium für Aromatizität und durch einen Vergleich mit dem nichtaromatischen $\text{Ni}(\text{C})$ und dem aromatischen $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anion lässt sich der aromatische Charakter der Adsorbatstruktur abschätzen. Sowohl auf der $\text{Ag}(111)$ -Oberfläche als auch auf der $\text{Cu}(111)$ -Oberfläche entspricht die Adsorbatstruktur von $\text{Ni}(\text{C})$ in etwa der Struktur des $\text{Ni}(\text{C})^-$ -Anions in der Gasphase. Die ausgeprägte Bindungslängenalternanz des nichtaromatischen $\text{Ni}(\text{C})$ in der Gasphase ist hingegen in den

Adsorbatstrukturen nicht zu beobachten. Die berechneten Strukturen korrelieren mit dem Elektronentransfer von der Oberfläche auf den adsorbierten Komplex, bei dem das einfach besetzte π -Ligandenorbital vollständig besetzt und somit der radikalische Charakter aufgehoben wird.

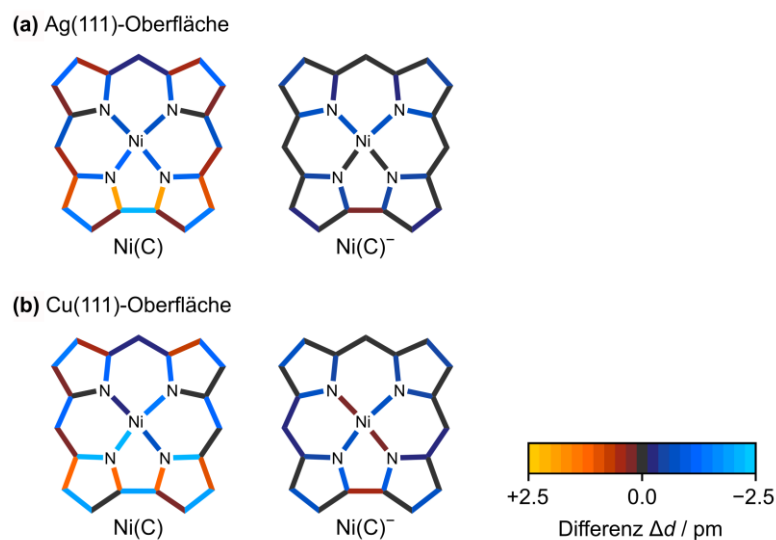


Abb. A-7.06: Bindungslängendifferenz ($\Delta d = d_{\text{gas}} - d_{\text{ads}}$) zwischen der Adsorbatstruktur von Ni(C) auf der Ag(111)-Oberfläche (a) und der Cu(111)-Oberfläche (b) relativ zum nichtaromatischen Ni(C) und zum aromatischen Ni(C)⁻-Anion in der Gasphase. Die Adsorbatstruktur entspricht auf beiden Oberflächen etwa der Struktur des Ni(C)⁻-Anions. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV (Adsorbat); PBE/def2-TZVPP (Gasphase).

Anhang zu Kapitel 8

A-8.01: Temperaturabhängigkeit der Fragmente im TPD-MS-Experiment

In einem TPD-MS-Experiment, welches von S. R. Kachel durchgeführt und im Detail beschrieben wurde^[62], wurde Lithium zunächst auf eine $\text{H}_2(\text{TPP})$ -Dünnschicht aufgebracht (Stoffmengenverhältnis $\text{H}_2(\text{TPP}) : \text{Li}$ von 2:1). Aus den Messdaten lassen sich die TPD-Spektren verschiedener Massen erhalten (Abb. A-8.01, a). Durch Auftragen des Messsignals in Abhängigkeit vom Masse-zu-Ladung-Verhältnis im Temperaturbereich von 485 K bis 510 K können die Spektren den Molekülonen $[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$ und $[\text{H}_2(\text{TPP})]^+$ sowie zwei Fragmenten zugeordnet werden. Das Signal von Fragment 1 zeigt die gleiche Temperaturabhängigkeit wie $[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$, das Fragment 2 hingegen die gleiche Temperaturabhängigkeit wie $[\text{H}_2(\text{TPP})]^+$. Daraus lässt sich schließen, dass Fragment 1 aus $\text{LiH}(\text{TPP})$ und Fragment 2 aus $\text{H}_2(\text{TPP})$ durch Elektronenstoß im Massenspektrometer entstehen. Aus der Isotopensignatur kann darauf geschlossen werden, dass die Fragmentierung durch Abspaltung eines Wasserstoffatoms erfolgt. Die Signale der Fragmente weisen jeweils etwa die halbe Intensität des entsprechenden Molekülonen auf. Der Fragmentierungsprozess ist demnach für beide Verbindungen gleich effizient.

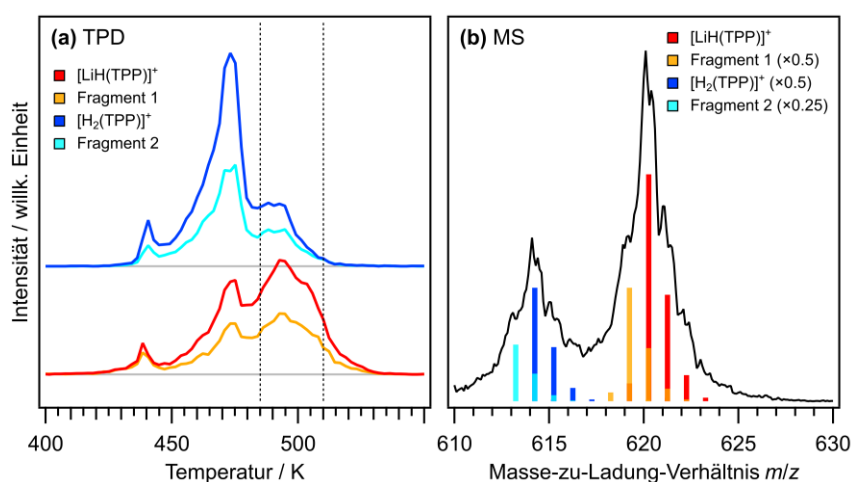
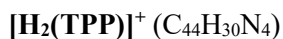


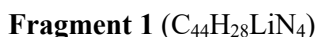
Abb. A-8.01: TPD-Spektren (a) aus dem von S. R. Kachel durchgeführten TPD-MS-Experiment.^[62] Das dazugehörige hochaufgelöste Massenspektrum (b) kann mithilfe der natürlichen Isotopensignatur von $[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$ und $[\text{H}_2(\text{TPP})]^+$ sowie zweier Fragmente erklärt werden. Die TPD-Spektren (a) der unterschiedlichen Spezies wurden durch Aufsummieren der folgenden m/z -Bereiche erhalten: 620.0 bis 620.5 für $[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$; 619.0 bis 619.5 für $[\text{H}_2(\text{TPP})]^+$; 614.0 bis 614.5 für Fragment 1; 613.0 bis 613.5 für Fragment 2. Das Massenspektrum (b) wird aus den TPD-MS-Messdaten durch Aufsummieren des Signals im Bereich von 485 K bis 510 K erhalten. Dieser Temperaturbereich wird in (a) durch die gestrichelten senkrechten Linien gekennzeichnet.

$[\text{LiH}(\text{TPP})]^+$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{29}\text{LiN}_4$)

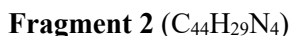
m/z (berechnet): 620.26 (100.0%), 621.26 (47.0%), 622.26 (11.6%), 619.25 (7.9%), 623.27 (1.7%), 621.25 (1.5%).



m/z (berechnet): 614.25 (100.0%), 615.25 (47.9%), 616.25 (11.8%), 617.26 (1.7%), 615.24 (1.5%).



m/z (berechnet): 619.25 (100.0%), 620.25 (47.0%), 621.25 (11.3%), 618.25 (7.9%), 622.26 (1.7%), 620.24 (1.4%).



m/z (berechnet): 613.24 (100.0%), 614.24 (49.1%), 615.25 (11.2%), 616.25 (1.7%).

Anhang A-8.02: Born-Haber-Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie der schrittweisen Metallierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Lithium im Festkörper

Der Born-Haber-Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie der Metallierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Lithium im Festkörper (Abb. A-8.02) setzt sich aus den Desorptionsenergien von $\text{H}_2(\text{TPP})$, $\text{LiH}(\text{TPP})$ und $\text{Li}_2(\text{TPP})$, der Sublimationsenthalpie von Lithium $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Li})$ (159 kJ/mol^[429]) und der berechneten Reaktionsenergie der Metallierung in der Gasphase ΔE_{DFT} zusammen. Die Desorptionsenergie von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit 200 kJ/mol und $\text{Li}_2(\text{TPP})$ mit 234 kJ/mol wurde experimentell mithilfe von TPD-Spektren von S. R. Kachel bestimmt.^[67] Aufgrund des ähnlichen Desorptionsverhaltens von $\text{LiH}(\text{TPP})$ und $\text{H}_2(\text{TPP})$ im TPD-Experiment wird an dieser Stelle angenommen, dass $\text{LiH}(\text{TPP})$ und $\text{H}_2(\text{TPP})$ die gleiche Desorptionsenergie aufweisen. Die Reaktionsenergie des ersten Metallierungsschritts $\Delta E_{\text{R}}(1)$ im Festkörper wird dabei auf -112 kJ/mol und die des zweiten Metallierungsschritts $\Delta E_{\text{R}}(2)$ auf -104 kJ/mol abgeschätzt. Daraus ergibt sich insgesamt zur Bildung von $\text{Li}_2(\text{TPP})$ ausgehend von $\text{H}_2(\text{TPP})$ eine Reaktionsenergie von -226 kJ/mol.

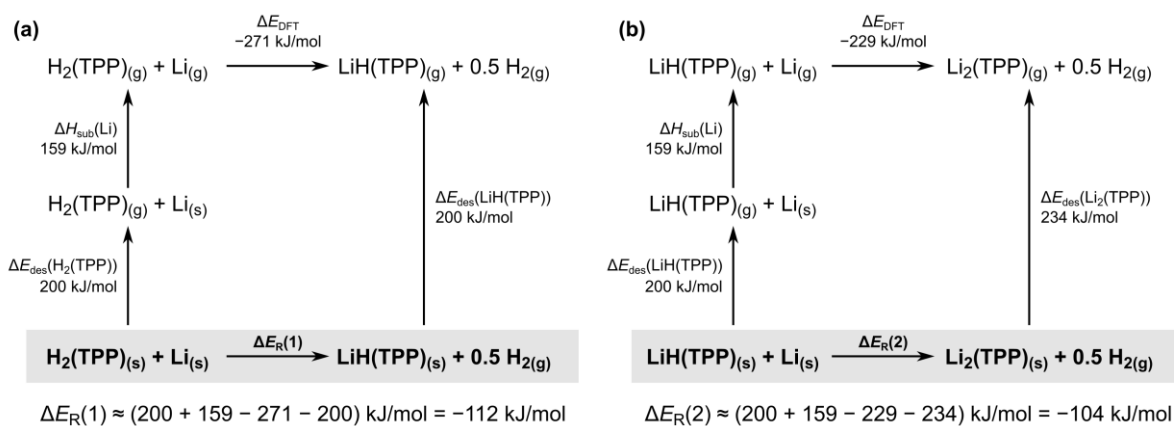


Abb. A-8.02: Born-Haber-Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie ΔE_{R} der Monolithierung (a) und der Dilithierung (b) von $\text{H}_2(\text{TPP})$ im Festkörper. Theoretisches Niveau (Reaktionsenergie in der Gasphase ΔE_{DFT}): PBE/def2-TZVPP.

A-8.03: Vergleich verschiedener Strukturparameter von H₂(TPP), LiH(TPP) und Li₂(TPP) sowie Vergleich mit literaturbekannten Strukturen

Die Koordinationsumgebung von Lithium in LiH(TPP) und in Li₂(TPP) kann durch den Abstand des Lithiumatoms zur N₄-Ebene sowie die jeweiligen N–Li-Abstände beschrieben werden (Tabelle A-8.01). In beiden Verbindungen liegen die Lithium-Atome außerhalb der N₄-Ebene und weisen eine oder mehrere N–Li-Bindungslängen auf, die im Bereich einer kovalenten Bindung^{a)} liegen. Im Falle des LiH(TPP) verbleibt ein inneres NH-Proton, wobei die N–H-Bindungslänge relativ zur Bindung in der freien Porphyrinbase H₂(TPP) leicht gestaucht ist. Die ungewöhnliche Struktur von LiH(TPP) äußert sich außerdem in einer rautenförmigen Verzerrung der N₄-Kavität. Diese kann anhand der N–N-Abstände der gegenüberliegenden Stickstoffatome und der Winkel zwischen den Stickstoffatomen der N₄-Ebene abgeschätzt werden. Diese rautenförmige Verzerrung nimmt von H₂(TPP) nach LiH(TPP) stark zu, während sie im Li₂(TPP) kaum ausgeprägt ist. Alle Lithium-Porphyrine weisen zudem eine signifikante Deformation des Ligandengerüsts auf, die sich in der Abweichung der Molekülstruktur von einer planaren Molekülgeometrie *R* äußert. Die Strukturparameter der Verbindungen ohne periphere Phenylsubstituenten H₂(P), LiH(P) und Li₂(P) sind ebenfalls angegeben und zeigen nur geringe Abweichungen.

Tabelle A-8.01: Vergleich verschiedener Strukturparameter von H₂(TPP), H₂(P), LiH(TPP) und LiH(P) sowie Li₂(TPP) und Li₂(P) auf Basis der berechneten Gasphasenstrukturen. Die Planarität des Liganden wird anhand der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Ligandengerüsts (ohne Phenylsubstituenten) von einer planaren Molekülgeometrie *R* in Å bewertet. Abstände *d* sind in Å angegeben. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

	H ₂ (TPP)	H ₂ (P)	LiH(TPP)	LiH(P)	Li ₂ (TPP)	Li ₂ (P)
<i>d</i> (N ₄ –Li)	-	-	0.380	0.397	1.000, 1.003	0.997, 0.997
<i>d</i> (N _A –Li)	-	-	2.503	2.540	2.068, 2.445	2.013, 2.606
<i>d</i> (N _B –Li)	-	-	2.053	2.048	2.062, 2.522	2.229, 2.229
<i>d</i> (N _C –Li)	-	-	1.893	1.882	2.517, 2.063	2.606, 2.013
<i>d</i> (N _D –Li)	-	-	2.052	2.048	2.445, 2.066	2.229, 2.229
<i>d</i> (N _A –H)	1.021	1.021	1.016	1.015	-	-
<i>d</i> (N _A –N _C)	4.233	4.246	4.317	4.347	4.064	4.172
<i>d</i> (N _B –N _D)	4.076	4.058	4.006	3.966	4.066	3.948
∠(N _D , N _A , N _B)	87.8°	87.4°	85.2°	84.7°	90.2°	86.8°
∠(N _A , N _B , N _C)	92.1°	92.6°	94.2°	95.3°	89.7°	93.2°
∠(N _B , N _C , N _D)	87.8°	87.4°	86.1°	84.8°	89.7°	86.8°
∠(N _C , N _D , N _A)	92.1°	92.6°	94.3°	95.3°	90.2°	93.2°
<i>α</i>	-	-	44.6°	37.9°	-	-
<i>R</i>	0.198	0.000	0.532	0.193	0.248	0.086

^{a)} Die Summe der Kovalenzradien von Lithium (1.28 Å^[606]) und Stickstoff (0.71 Å^[606]) beträgt 1.99 Å.

Es erfolgt ein Vergleich der berechneten Struktur der experimentell beobachteten Spezies LiH(TPP) mit weiteren literaturbekannten Monolithium-Porphyrinen auf Basis der Kristallstrukturen (Tabelle A-8.02 und A-8.03). LiH(TPP) weist dabei sowohl den längsten Li–N-Abstand ($d(\text{N}_A\text{–Li}) = 2.503 \text{ \AA}$) als auch den kürzesten Li–N-Abstand ($d(\text{N}_C\text{–Li}) = 1.893 \text{ \AA}$) auf.

Tabelle A-8.02: Vergleich der Bindungslängen d der N–Li-Bindungen in LiH(TPP) in der Gasphase und in verschiedenen mononuklearen Lithium-Porphyrinen. Die Anzahl q der Elektronen im π -Elektronensystem des Liganden ist angegeben. Die Abstände sind in \AA angegeben.

Verbindung	q	$d(\text{N}_A\text{–Li})$	$d(\text{N}_B\text{–Li})$	$d(\text{N}_C\text{–Li})$	$d(\text{N}_D\text{–Li})$
LiH(TPP)	18	2.503 ^{*)}	2.053 ^{*)}	1.893 ^{*)}	2.052 ^{*)}
[Li(OEP)] [–]	18	2.031 ^{†)}	2.041 ^{†)}	2.031 ^{†)}	2.041 ^{†)}
Li(TPP)	17	2.039 ^{‡)}	2.069 ^{‡)}	2.038 ^{‡)}	2.069 ^{‡)}
[Li(TPP)] ⁺	16	2.118 ^{§)}	2.056 ^{§)}	2.077 ^{§)}	2.092 ^{§)}

^{*)} Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

^{†)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von [Li(THF)₄][Li(OEP)].^[402]

^{‡)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von Li(TPP).^[128]

^{§)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von [Li(TPP)][BF₄].^[125]

Im Gegensatz zu literaturbekannten Monolithium-Porphyrinen weist das experimentell beobachtete LiH(TPP) eine rautenförmige Verzerrung der N₄-Kavität auf, wie anhand der unterschiedlichen N–N-Abstände der gegenüberliegenden Stickstoffatome nachvollzogen werden kann. Darüber hinaus liegt eine deutliche Verzerrung des Ligandengerüsts von der planaren Molekülstruktur vor und das zentrale Lithiumatom liegt nicht innerhalb der N₄-Ebene. Eine noch stärkere Verzerrung weist nur das antiaromatische [Li(TPP)]⁺-Ion in der Kristallstruktur auf.^[125]

Tabelle A-8.03: Vergleich der Abstände zwischen Zentrum der N₄-Kavität $d(\text{N}_4\text{–Li})$ und dem Lithiumatom sowie N–N-Bindungslängen in LiH(TPP) in der Gasphase und in verschiedenen mononuklearen Lithium-Porphyrinen. Die Anzahl q der Elektronen im π -Elektronensystem des Liganden ist angegeben. Die Abstände d und der Parameter R sind in \AA angegeben.

Verbindung	q	$d(\text{N}_4\text{–Li})$	$d(\text{N}_A\text{–N}_C)$	$d(\text{N}_B\text{–N}_D)$	R
LiH(TPP)	18	0.380 ^{*)}	4.317 ^{*)}	4.006 ^{*)}	0.532 ^{*)}
[Li(OEP)] [–]	18	0.000 ^{†)}	4.082 ^{†)}	4.063 ^{†)}	0.096 ^{†)}
Li(TPP)	17	0.000 ^{‡)}	4.139 ^{‡)}	4.077 ^{‡)}	0.151 ^{‡)}
[Li(TPP)] ⁺	16	0.440 ^{§)}	4.083 ^{§)}	4.067 ^{§)}	0.762 ^{§)}

^{*)} Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

^{†)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von [Li(THF)₄][Li(OEP)].^[402]

^{‡)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von Li(TPP).^[128]

^{§)} Werte auf Basis der Kristallstruktur von [Li(TPP)][BF₄].^[125]

A-8.04: Vergleich der HOMA-Werte der freien Porphyrinbasen $H_2(TPP)/H_2(P)$ mit den monolithierten $LiH(TPP)/LiH(P)$ und den dilithiierten $Li_2(TPP)/Li_2(P)$ sowie den deprotonierten Porphinen $H(P)^-/ (P)^{2-}$

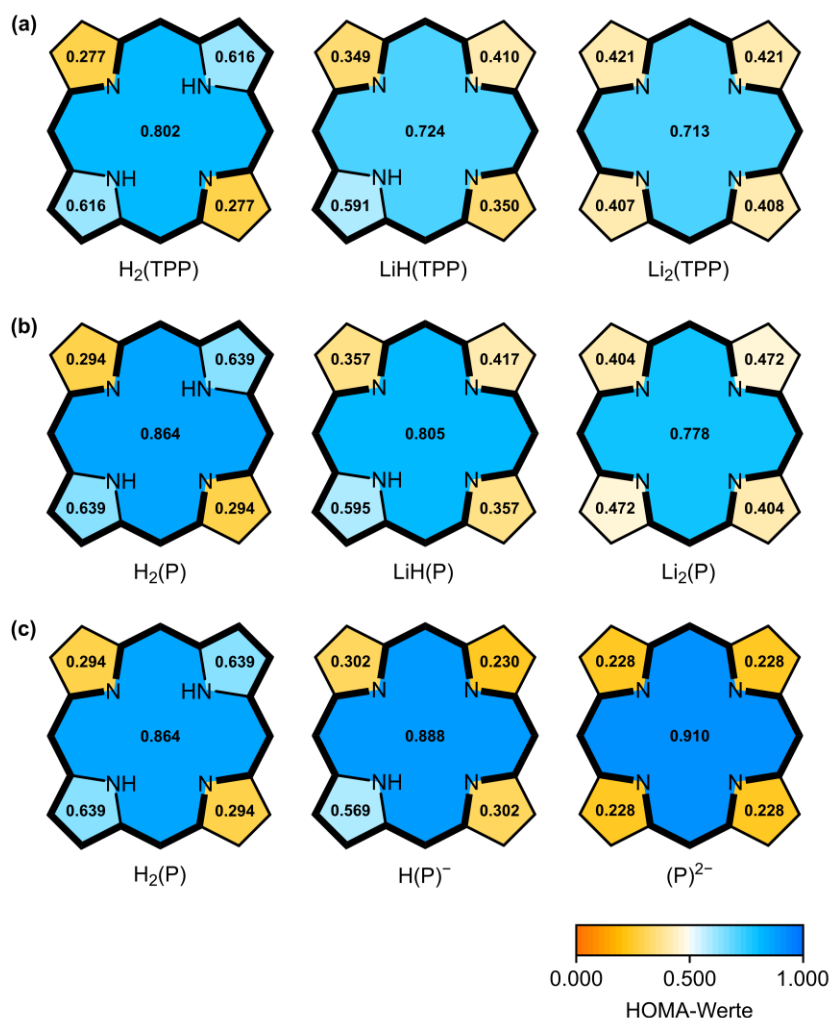


Abb. A-8.03: HOMA-Werte für die experimentell untersuchten Spezies $H_2(TPP)$, $LiH(TPP)$ und $Li_2(TPP)$ (a). Ein Vergleich mit den entsprechenden Strukturen der Verbindungen ohne periphere Phenylsubstituenten $H_2(P)$, $LiH(P)$ und $Li_2(P)$ zeigt, dass die Substituenten nur einen geringen Einfluss ausüben (b). Für die deprotonierten Verbindungen des Porphins $H(P)^-$ und $(P)^{2-}$ wurden ähnliche Werte erhalten (c). Die HOMA-Werte sind jeweils für die vier Pyrroleinheiten und das innere Kreuz berechnet. Die Molekülstrukturen sind der Übersicht halber ohne die zentralen Lithiumatome sowie ohne Doppelbindungen dargestellt. Der Delokalisationspfad ist jeweils fett hervorgehoben. Theoretischen Niveau: PBE/def2-TZVPP.

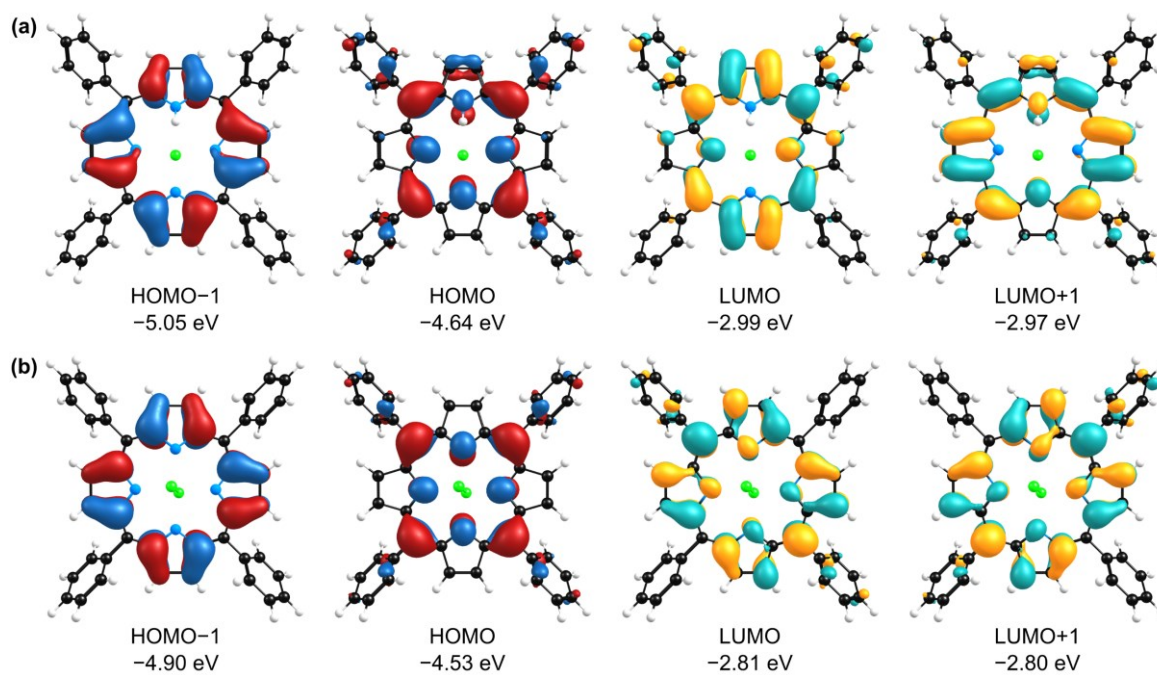
A-8.05: Ausgewählte Molekülorbitale von LiH(TPP) und Li₂(TPP)

Abb. A-8.04: Visualisierung der Molekülorbitale (Isowert = 0.03) HOMO-1, HOMO, LUMO und LUMO+1 für LiH(TPP) (a) und Li₂(TPP) (b). Die angegebenen Energieeigenwerte der Orbitale beziehen sich auf die Vakuumenergie. Theoretischen Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Anhang zu Kapitel 9

A-9.01: Spindichte von $\text{LiH}_3(\text{C})$, $\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$, $\text{Li}_3\text{H}(\text{C})$ und $\text{Li}_4(\text{C})$

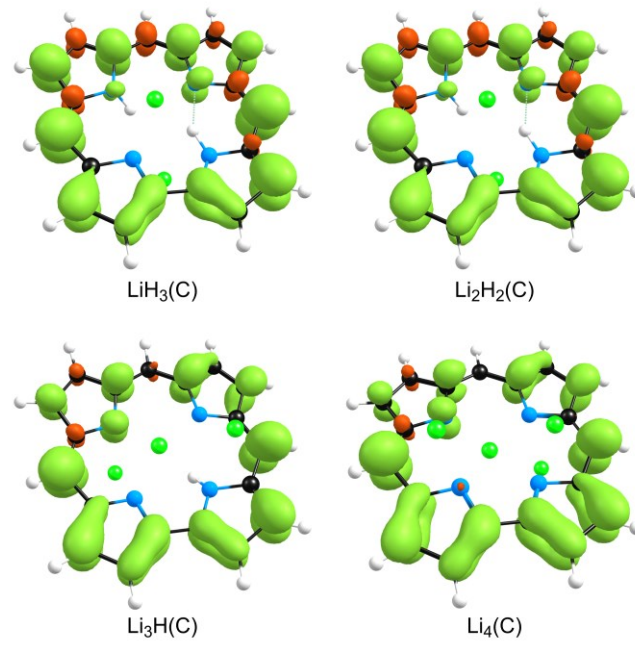


Abb. A-9.01: Berechnete Spindichte von $\text{LiH}_3(\text{C})$, $\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$, $\text{Li}_3\text{H}(\text{C})$ und $\text{Li}_4(\text{C})$ in der Gasphase (Isowert = 0.002). Der Ligand liegt jeweils formal einfach reduziert vor und das ungepaarte Elektron ist im π -Elektronensystem des Corrols delokalisiert. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

A-9.02: Postulierter Reaktionspfad der Reaktion von $\text{H}_3(\text{C})$ mit Lithium unter Bildung von molekularem Wasserstoff

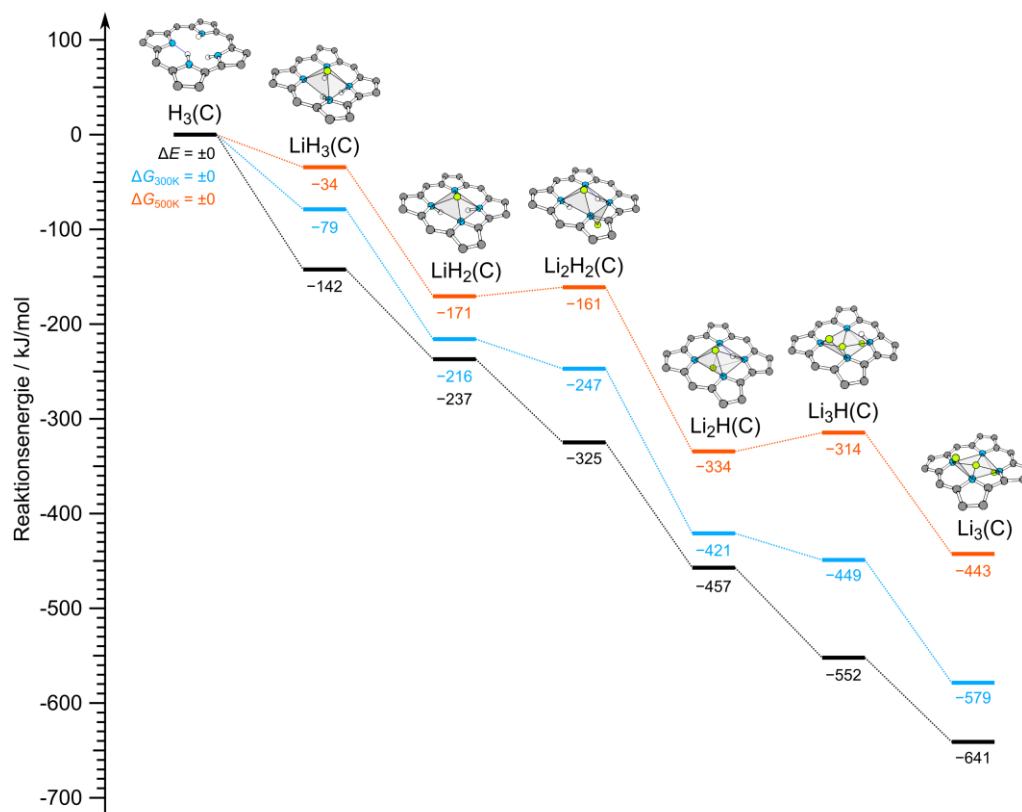


Abb. A-9.02: Postulierter Reaktionspfad der schrittweisen Lithiierung von $\text{H}_3(\text{C})$ auf Basis der berechneten Moleküle in der Gasphase. Die Reaktionsenergien werden aus der Reaktion mit Lithiumatomen und der Bildung von H_2 erhalten (z.B. $\text{H}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{LiH}_2(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$, $\Delta E = -18 \text{ kJ/mol}$). Kohlenstoff-gebundene Wasserstoffatome sind nicht abgebildet, aber in den Rechnungen enthalten. Neben der elektronischen Energie ΔE (schwarz) ist die freie Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orange) in kJ/mol aufgetragen. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP; thermodynamische Korrektur: $p = 1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$.

Tabelle 4.01: Berechnete Reaktionsenergien ΔE postulierter Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	$\Delta G_{300\text{K}}$	$\Delta G_{500\text{K}}$
$\text{H}_3(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{LiH}_3(\text{C})$	-142	-79	-34
$\text{LiH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{LiH}_2(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-95	-137	-136
$\text{LiH}_2(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{H}_2(\text{C})$	-88	-31	+9
$\text{Li}_2\text{H}_2(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-132	-174	-173
$\text{Li}_2\text{H}(\text{C}) + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_3\text{H}(\text{C})$	-95	-28	+20
$\text{Li}_3\text{H}(\text{C}) \rightarrow \text{Li}_3(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-89	-130	-128

A-9.03: Python-Programm ms-analysis.py zur Auswertung von Massenspektren

In den TPD-MS-Experimenten werden die von der Oberfläche desorbierenden Verbindungen im Massenspektrum ionisiert und nach ihrem Masse-zu-Ladung-Verhältnis aufgelöst detektiert. Die Erzeugung der Ionen erfolgt dabei mittels Elektronenstoßionisation (engl. *electron impact*, EI), wobei in der Regel positive Ionen^{a)} erhalten werden. Diese Methode führt zum Teil zu komplexen Massenspektren und im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Programm zur Auswertung solcher Massenspektren entwickelt. In den Massenspektren lässt sich in der Regel ein Signal des einfach positiven Molekülions beobachten, welches durch den Stoß mit einem Elektron gebildet wird ($M + e^- \rightarrow M^+ + 2e^-$). Zudem tritt häufig eine Fragmentierung infolge einer dissoziativen Ionisierung auf ($AB + e^- \rightarrow A^+ + B + 2e^-$). Jedes Signal setzt sich darüber hinaus aus der Isotopensignatur aufgrund der natürlichen Häufigkeit der Isotope zusammen.

Mit dem entwickelten Programm können Modelle zur Auswertung von Massenspektren erstellt werden. Aus festgelegten Molekülionen und deren Fragmenten wird ein theoretisches Spektrum berechnet und auf das experimentell gemessene Spektrum übertragen.

Das Programm ms-analysis.py, welches in Python 3 geschrieben wurde, erstellt die Isotopensignatur der vorgegebenen Spezies mithilfe des Moduls pyISOPACH von K. O'Shea.^[604] Um die Form eines Signals zu erhalten, werden die diskreten m/z -Werte durch eine Normalverteilung beschrieben ($\sigma = 0.4$ amu). Mithilfe eines genetischen Algorithmus werden diese anschließend auf das experimentelle Spektrum skaliert. Optional kann anstelle des genetischen Algorithmus auch ein randomisierter Algorithmus gewählt werden.

Beim Start des Programms ms-analysis.py werden zunächst benötigte Module und Programmbibliotheken geladen. Falls das Modul pyISOPACH nicht installiert oder beschädigt ist, gibt das Programm eine Anweisung zur Installation bzw. Reparatur aus. Die Einstellungen des Programms können in Programmzeile 19–25 geändert werden. Durch die Variable `genetic` lässt sich festlegen, ob der randomisierte (`genetic = False`) oder der genetische Algorithmus (`genetic = True`) verwendet wird.

```

1  #!/usr/bin/python
2
3  import sys
4  import math
5  import numpy
6  import random
7  import time
8
9  try:
10     import pyisopach
11 except ModuleNotFoundError:
12     print( '\nInstall pyisopach from PyPI using:\n\npip install pyisopach\n\n')
13     sys.exit()
14
15 #####
16 ### --- CONFIGURATIONS --- ###
17 #####
18

```

^{a)} Über resonanten Elektroneneinfang ($M + e^- \rightarrow M^-$) und nicht-resonante Bildung eines Ionenpaars durch Dissoziation ($AB + e^- \rightarrow A^+ + B^- + e^-$) können theoretisch auch negative Ionen erhalten werden. Aufgrund niedriger Intensitäten und einer starken Abhängigkeit von der Ionisationsenergie bietet sich die Messung negativer Ionen im TPD-MS-Experiment nicht an.

```

19 fileInput = 'input.dat' # input file with 1D wave
20 minValue = 460 # start m/z value of spectrum
21 maxValue = 530 # end m/z value of spectrum
22 iterations = 100 # number of iterations
23 genetic = True # switch on/of genetic algorithm
24 population = 50 # population for genetic algorithm
25 fileSummary = 'results.txt' # file for summary of results

```

Die Funktion `readWaveFile(argument)` liest ein eindimensionales Array aus der angegebenen Datei ein. Die Datei muss dabei eine Zahlenfolge mit einem Zeilenumbruch als Trennzeichen beinhalten. Die Funktion gibt das erhaltene Array zurück.

```

30 def readWaveFile(argument):
31     '''
32     reading 1D wave from input file (argument)
33     containing the intensities
34     '''
35     array = []
36     for line in open(argument, 'r'):
37         array.append(float(line))
38     return array

```

Die Funktion `writeFiles()` schreibt die berechneten Spektren als eindimensionales Array in das Ausführungsverzeichnis. Jede Gruppe an Ionen erhält ein Array aus den aufsummierten berechneten Signalen. Eine Übersicht der Ergebnisse inklusive der Skalierung wird durch die Funktion `printIons()` in die Standardausgabe (`stdout`) geschrieben.

```

43 def writeFiles():
44     '''
45     writing simulated spectra in output files
46     '''
47     f = open('output.dat', 'w')
48     for x in simulation.intensities:
49         f.write(str(numpy.round(x, 2)) + '\n')
50     f.close()
51     a = 0
52     for x in signals:
53         fname = str('group' + str(a) + '.dat')
54         f = open(fname, 'w')
55         for y in signals[a].spectrum:
56             f.write(str(round(y, 2)) + '\n')
57         f.close()
58         a += 1

63 def printIons():
64     '''
65     prints short summary of all signals in stdout
66     '''
67     a = 0
68     for x in signals:
69         b = 0
70         for y in x.formulas:
71             print("{:<10} {:<8} {:<14} {:<10} {:>14}".format(' ion group', str(a), str(y),
72                 str(x. efficiency[b]), str(numpy.round(x.scale, 2))))
72             b += 1
73         a += 1
74     print("\ndelta = " + str(getDeviation(simulation.intensities, spectrum.intensities)))

```

Die Funktion `randomizedAlgorithm(cycles)` beinhaltet einen primitiven randomisierten Algorithmus. Dieser multipliziert die Intensität der Signale mit einem Zufallswert zwischen 0.95 und 1.05. Anschließend erfolgt eine Abfrage, in der die neue Lösung mit der vorherigen verglichen wird.

```

79 def randomizedAlgorithm(cycles):
80     print("\n\nrandomized algorithm (" + str(cycles) + " cycles)\n")
81     start = time.time()
82     for i in range(1,cycles):
83         '''
84         add a random displacement to individual signals
85         '''
86         modified = []
87         original = []
89         prevDeviation = getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)
90         for x in signals:
91             original.append(x.scale)
92         for x in original:
93             variation = 1- ((random.randrange(0,100) - 50) / 1000)
94             modification = x * variation
95             modified.append(modification)
96         a = 0
97         for x in signals:
98             x.scale = modified[a]
99             x.scaleSpectrum()
100        a += 1
101        updateSimulation()
102        '''
103        evaluation of result
104        '''
105        newDeviation = getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)
106        if newDeviation < prevDeviation:
107            print("{:<8} {:<8} {:<14}".format(' cycle', str(i), str(newDeviation)))
108            pass
109        else:
110            a = 0
111            for x in signals:
112                x.scale = original[a]
113                x.scaleSpectrum()
114            a += 1
115            updateSimulation()
116            print("{:<8} {:<8} {:<14}".format(' cycle', str(i), str(prevDeviation)))
117        print("\ndelta = " + str(getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)) +
" (" + str(numpy.round((time.time()-start), 4)) + " s)")

```

Der genetische Algorithmus wird über `geneticAlgorithm(cycles, pop)` aufgerufen. Der Aufbau dieser Funktion besteht aus einer Initialisierung bzw. Mutation, bei der die Werte mit einer Zufallszahl modifiziert werden und eine Population aus unterschiedlichen Lösungen erhalten wird (Programmzeile 133–147). Im zweiten Schritt werden aus dieser Population die zwei besten Individuen ausgewählt, d.h. die Lösungen, die zu der geringsten Abweichung zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum führen (Programmzeile 148–168). Diese beiden Lösungen werden im letzten Schritt rekombiniert (Programmzeile 169–183) und ausgehend davon wird eine neue Population erzeugt.

```

121 def geneticAlgorithm(cycles, pop):
122
123     print("\n\ngenetic algorithm (" + str(cycles) + " generations, " + str(pop) + "
population)\n")
124     start = time.time()
125
126     '''
127     getting start values for mutation
128     '''
129     previousDelta = getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)
130     randomFactor = (previousDelta/1000)
131
132     for i in range(1,cycles):
133         '''
134         initialization/mutation
135         '''
136         scales = []

```

```

137     for x in signals:
138         scales.append(x.scale)
139     individuals = []
140     for y in range(0,pop):
141         modified = []
142         for x in scales:
143             variation = 1- ((random.randrange(0,100) - 50) / randomFactor)
144             modification = x * variation
145             modified.append(modification)
146         individuals.append(modified)
147     devStart = getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)
148     '''
149     evaluation
150     '''
151     fitness = []
152     surviving = []
153     for y in individuals:
154         a = 0
155         for x in signals:
156             x.scale = y[a]
157             x.scaleSpectrum()
158             a += 1
159         updateSimulation()
160         fitness.append(getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities))
161
162     fitness1 = sorted(fitness)[0]
163     parent1 = [a for a, b in enumerate(fitness) if b == fitness1]
164     surviving.append(individuals[parent1[0]])
165
166     fitness2 = sorted(fitness)[1]
167     parent2 = [a for a, b in enumerate(fitness) if b == fitness2]
168     surviving.append(individuals[parent2[0]])
169     '''
170     recombination
171     '''
172     child = []
173     a = 0
174     for x in surviving[0]:
175         child.append((surviving[0][a] + surviving[1][a]) / 2)
176         a += 1
177     a = 0
178     for x in signals:
179         x.scale = child[a]
180         x.scaleSpectrum()
181         a += 1
182
183     updateSimulation()
184
185     '''
186     getting new values for next mutation
187     '''
188     devEnd = getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)
189     delta = abs(devStart-devEnd)
190     if delta <= previousDelta:
191         randomFactor *= 1.1
192     previousDelta = delta
193
194     print("{:<8} {:<8} {:<25} {:<25} {:<25}".format(' generation', str(i), str(devEnd),
195 str(delta), str(randomFactor)))
196     print("\ndelta = " + str(getDeviation(simulation.intensities,spectrum.intensities)) +
197 " (" + str(numpy.round((time.time()-start), 4)) + " s)")

```

Die Funktion `getPeak(peakPos, peakInt)` erzeugt eine Zahlenfolge aus einer Gauß-Funktion an der Position `peakPos` mit der Höhe `peakInt`.

```

201 def getPeak(peakPos, peakInt):
202     '''
203     this function creates an array with a gauss peak

```

```

204     peakWidth = standard deviation
205     '''
206     peakWidth = 0.4
207     addData = [0]*len(spectrum.values)
208     a = minValue
209     b = 0
210     for x in addData:
211         x = peakInt*((1 / (peakWidth * math.sqrt(2 * math.pi))) * math.exp( -0.5 * ((a -
peakPos)/peakWidth)**2))
212         x = numpy.round(x,2)
213         a += spectrum.stepSize
214         a = numpy.round(a,2)
215         addData[b] = x
216         b += 1
217     return addData

```

Die folgende Funktion `getDeviation(array1, array2)` berechnet die absolute Abweichung zweier Zahlenfolgen und gibt diese zurück. Sie wird von den Algorithmen aufgerufen, um die Lösungen zu bewerten. Dazu wird die absolute Abweichung aus dem berechneten und dem experimentellen Spektrum bestimmt.

```

222     def getDeviation(array1, array2):
223         '''
224         returns the total deviation, i.e., the sum of all absolute deviations of two arrays
225         '''
226         deviation = 0
227         a = 0
228         for x in array1:
229             deviation += abs(array1[a] - array2[a])
230             a += 1
231         return deviation

```

Das berechnete Spektrum wird durch Aufruf der Funktion `updateSimulation()` erhalten. Dazu werden die berechneten Signale der einzelnen Ionen addiert.

```

236     def updateSimulation():
237         simulation.intensities = [0]*len(spectrum.values)
238         for x in signals:
239             a = 0
240             for y in simulation.intensities:
241                 simulation.intensities[a] += x.spectrum[a]
242             a += 1

```

Die Klasse `wave(object)` beinhaltet ein eindimensionales Zahlenarray (hier: Intensität, y -Achse). Über die Initialisierung `__init__(self, data, minimum, maximum)` werden dem Array ein Start- und ein Endwert (hier: m/z -Werte, x -Achse) zugewiesen, sowie alle nötigen Eigenschaften (Schrittgröße) festgelegt. Über die Funktionen `massToIndex(self, argument)` und `massToIntensity(self, argument)` lassen sich m/z -Werte in den Index des Arrays oder die Intensität übersetzen. Sowohl das berechnete als auch das experimentelle Spektrum werden als Instanz der Klasse `wave(object)` angelegt.

```

247     class wave(object):
248         '''
249         this class contains a 1D wave/array and
250         all essential properties of this wave
251         '''
252         def massToIndex(self, arument):
253             index = numpy.round(arument - self.minimum, 2)

```



```

254     index = int(index / self.stepSize)
255     return index
256 def massToIntensity(self, arument):
257     return self.intensities[self.massToIndex(arument)]
258 def setupParameters(self):
259     '''
260     get the step width
261     '''
262     width          = self.maximum - self.minimum
263     self.stepSize = numpy.round(width / len(self.intensities), 2)
264     '''
265     get an array of m/z values, i.e., the x values
266     '''
267     self.values = []
268     for i in range(0, len(self.intensities)):
269         a = i * self.stepSize + self.minimum
270         self.values.append(numpy.round(a, 2))
271
272 def __init__(self, data, minimum, maximum):
273     self.intensities = data
274     self.minimum     = minimum
275     self.maximum     = maximum
276     self.setupParameters()

```

Die Klasse `ions(object)` beinhaltet alle relevanten Informationen eines Ions, wie die Molekülformel, die Isotopensignatur oder ein berechnetes Spektrum aus den theoretischen m/z -Werten. Der Parameter `self.scale` dient der Skalierung dieses berechneten Spektrums. Er wird während der Optimierung durch die Funktionen `randomizedAlgorithm(cycles)` oder `geneticAlgorithm(cycles,pop)` verändert.

```

281 class ions(object):
282     '''
283     this class contains all information about isotope patten of an ion
284     and a simulated spectrum for each ion
285     '''
286
287 def getShape(self):
288     a = 0
289     for x in self.pattern:
290         peak = getPeak(x, self.intensities[a])
291         b = 0
292         for z in self.shape:
293             self.shape[b] += peak[b]
294             b += 1
295         a += 1
296
297 def getPattern(self):
298     a = 0
299     for x in self.formulas:
300         i = pyisopach.Molecule(x).isotopic_distribution()
301         self.pattern.extend(i[0])
302         self.intensities.extend(i[1]*self.encyency[a])
303         a += 1
304
305 def scaleSpectrum(self):
306     a = 0
307     for y in self.spectrum:
308         self.spectrum[a] = self.shape[a] * self.scale
309         a += 1
310
311 def __init__(self, formulas, efficiency):
312     self.formulas      = formulas
313     self.encyency      = efficiency
314     self.pattern       = []
315     self.intensities   = []
316     self.shape         = [0]*len(spectrum.values)
317

```

```

318     self.spectrum      = [0]*len(spectrum.values)
319     self.getPattern()
320     self.scale         = spectrum.massToIntensity(self.pattern[0]) * 0.01
321     self.getShape()
322     self.scaleSpectrum()

```

Die Klasse `logOutput(object)` ermöglicht die Ausgabe der Daten in Echtzeit im Terminalfenster und leitet die Standardausgabe gleichzeitig in eine Logdatei weiter. Dazu muss im Programm die Standardausgabe der Klasse `logOutput(object)` mit dem Befehl `sys.stdout = logOutput(fileSummary)` zugeordnet werden (siehe Programmzeile 349).

```

327 class logOutput(object):
328     """
329     workaround: this class writes a copy of stdout into a log file (argument[0])
330     """
331     def __init__(self, file):
332         self.terminal = sys.stdout
333         self.log = open(file, "a")
334
335     def write(self, message):
336         self.terminal.write(message)
337         self.log.write(message)
338
339     def flush(self):
340         pass

```

An dieser Stelle folgt der eigentliche Programmablauf. Das experimentelle Massenspektrum (Programmzeile 350) und das berechnete Spektrum (Programmzeile 351) werden als Instanz der Klasse `wave(object)` angelegt. In der Listenvariable `signals` (ab Programmzeile 353) werden alle Moleküle und Fragmente definiert. In diesem Fall werden das Molekülion der freien Corrolbase H_3 (HEDMC) und insgesamt 14 weitere Fragmente angegeben. Nach der Deklaration der Ionen erfolgt die Auswahl des Algorithmus (Programmzeile 378–381) und die Ausgabe einer Zusammenfassung sowie der berechneten Spektren einzelner Ionen.

```

345 #####
346 ### --- PROGRAM START --- ###
347 #####
348
349 sys.stdout = logOutput(fileSummary)
350 spectrum = wave(readWaveFile(fileInput), minValue, maxValue)
351 simulation = wave([0]*len(spectrum.values), minValue, maxValue)
352
353 signals = []
354
355 signals.append(ions(['C33H42N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC)
356 signals.append(ions(['C33H41N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) -H
357 signals.append(ions(['C33H40N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) -2H
358 signals.append(ions(['C33H39N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) -3H
359 signals.append(ions(['C33H38N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) -4H
360
361 signals.append(ions(['C32H39N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3
362 signals.append(ions(['C32H38N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3 -H
363 signals.append(ions(['C32H37N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3 -2H
364 signals.append(ions(['C32H36N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3 -3H
365 signals.append(ions(['C32H35N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3 -4H
366
367 signals.append(ions(['C31H37N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3CH2
368 signals.append(ions(['C31H36N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3CH2 -H
369 signals.append(ions(['C31H35N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3CH2 -2H
370 signals.append(ions(['C31H34N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3CH2 -3H
371 signals.append(ions(['C31H33N4'], [1.0000])) # H3(HEDMC) - CH3CH2 -4H

```

```

372
373 updateSimulation()
374
375 print("\nstart values\n")
376 printIons()
377
378 if genetic:
379     geneticAlgorithm(iterations, population)
380 else:
381     randomizedAlgorithm(iterations)
382
383 print("\n\nresults\n")
384 printIons()
385
386 writeFiles()

```

Nachfolgend ist der Ausschnitt der Zusammenfassung gezeigt, welcher eine Auflistung aller Ionen sowie der Intensität der berechneten Signale (Spalte 4) enthält.

```

results

ion group 0      C33H42N4      1.0      613.22
ion group 1      C33H41N4      1.0      641.86
ion group 2      C33H40N4      1.0      96.04
ion group 3      C33H39N4      1.0      42.95
ion group 4      C33H38N4      1.0      28.06
ion group 5      C32H39N4      1.0      100.72
ion group 6      C32H38N4      1.0      91.7
ion group 7      C32H37N4      1.0      20.24
ion group 8      C32H36N4      1.0      10.98
ion group 9      C32H35N4      1.0      8.2
ion group 10     C31H37N4      1.0      196.68
ion group 11     C31H36N4      1.0      227.16
ion group 12     C31H35N4      1.0      65.14
ion group 13     C31H34N4      1.0      34.54
ion group 14     C31H33N4      1.0      17.75

delta = 314029.6073464509

```

Im Programm besteht zusätzlich die Möglichkeit, Ionen in Gruppen zusammenzufassen. Dabei wird das vorgegebene Verhältnis (Programmzeile 371–384) der Ionen innerhalb einer Gruppe konstant gehalten. Dieses Vorgehen bietet sich an, wenn im experimentellen Spektrum Ionen verschiedener Verbindungen enthalten sind, deren individuelles Massenspektrum bzw. für die das Verhältnis zwischen Molekülionen und Fragmenten bekannt ist. Der folgende Programmcode zeigt die Parameter für die freie Corrolbase H₃(HEDMC).

```

355 signals.append(ions([
356     'C33H42N4',
357     'C33H41N4',
358     'C33H40N4',
359     'C33H39N4',
360
361     'C32H39N4',
362     'C32H38N4',
363     'C32H37N4',
364     'C32H36N4',
365
366     'C31H37N4',
367     'C31H36N4',
368     'C31H35N4',
369     'C31H34N4'
370 ], [
371     1.0000,

```

372	1.0456,
373	0.1571,
374	0.0893,
375	
376	0.1646,
377	0.1490,
378	0.0313,
379	0.0238,
380	
381	0.3198,
382	0.3727,
383	0.0989,
384	0.0735
385]))

Die dritte Spalte in der Zusammenfassung enthält die relative Intensität der Ionen innerhalb einer Gruppe. In der vierten Spalte ist die Intensität der Gruppe aufgelistet. Aus dem jeweiligen Produkt der Werte aus dritter und vierter Spalte ergibt sich die Intensität des einzelnen Ions.

```
results
ion group 0      C33H42N4      1.0      613.51
ion group 0      C33H41N4      1.0456   613.51
ion group 0      C33H40N4      0.1571   613.51
ion group 0      C33H39N4      0.0893   613.51
ion group 0      C32H39N4      0.1646   613.51
ion group 0      C32H38N4      0.149    613.51
ion group 0      C32H37N4      0.0313   613.51
ion group 0      C32H36N4      0.0238   613.51
ion group 0      C31H37N4      0.3198   613.51
ion group 0      C31H36N4      0.3727   613.51
ion group 0      C31H35N4      0.0989   613.51
ion group 0      C31H34N4      0.0735   613.51

delta = 333920.90955174516
```

A-9.04: Auswertung der Massenspektren am Beispiel von H₃(HEDMC) und verwendete Einstellungen zur Auswertung der Lithiierung von H₃(HEDMC)

Abb. A-9.03 zeigt das experimentelle Massenspektrum, welches durch Desorption einer Multilage der freien Corrolbase H₃(HEDMC) erhalten wurde sowie die mit dem Programm ms-analysis.py berechneten Signale. Das verwendete Modell zur Interpretation des Massenspektrums beinhaltet zum einen das Molekülion, das durch Elektronenstoßionisation entsteht ($C_{33}H_{42}N_4 + e^- \rightarrow C_{33}H_{42}N_4^+ + 2e^-$). Daneben wird eine Fragmentierung durch Abspaltung von bis zu vier Wasserstoffatomen in Betracht gezogen (z.B. $C_{33}H_{42}N_4 + e^- \rightarrow C_{33}H_{41}N_4^+ + H + 2e^-$). Zum anderen wird die Abspaltung der Alkylsubstituenten berücksichtigt (z.B. $C_{33}H_{42}N_4 + e^- \rightarrow C_{32}H_{39}N_4^+ + CH_3 + 2e^-$), welche ein typisches Fragmentierungsmuster alkylsubstituierter Aromaten darstellt.

Die Struktur des Spektrums im Bereich von $m/z = 460$ bis $m/z = 530$ kann durch das Molekülion, sowie Fragmente durch Abspaltung von bis zu vier Wasserstoffatomen und Fragmente durch Abspaltung eines Alkylsubstituenten erklärt werden. Es sind keine weiteren Signale sichtbar, was die hohe Reinheit der eingesetzten Substanz bestätigt. Die Intensität der Fragmente durch Abspaltung einer Methylgruppe (17%) und einer Ethylgruppe (37%) relativ zur Intensität des Molekülions (100%) stimmt ungefähr mit dem Verhältnis der Anzahl an Alkylsubstituenten (2×Methyl, 6×Ethyl) des H₃(HEDMC)

überein. Daraus geht hervor, dass keine bevorzugte Abspaltung von Methyl- oder Ethylsubstituenten stattfindet. Mithilfe des Programms wird das Modell möglicher Ionen und Fragmentierungsmuster auf das experimentell gemessene Spektrum übertragen. Dabei ist allerdings zu beachten, dass die gemessene Intensität verschiedener Molekülionen zuweilen nicht quantitativ verglichen werden kann. Die Intensität ist von unterschiedlichen molekülspezifischen Faktoren abhängig, z.B. der Fragmentierung, dem Anteil mehrfach geladener Ionen oder der Ionisationsenergie der jeweiligen Verbindung.

In der Analyse der Massenspektren der Lithiierung von $H_3(\text{HEDMC})$ werden die relativen Intensitäten der Fragmente durch Abspaltung von Wasserstoffatomen konstant gehalten. Das Verhältnis der Fragmente nach Ethyl- (75%) und Methylabspaltung (25%) ergibt sich, sofern nicht anders angegeben, aus der Anzahl der Ethyl- und Methylsubstituenten im $H_3(\text{HEDMC})$. Die Abspaltung zweier Alkylsubstituenten wird, sofern die Fragmente im gemessenen m/z -Bereich liegen, ebenfalls berücksichtigt. Das Verhältnis der zweifachen Ethyl- (54%) und der zweifachen Methyl- (4%) sowie der Methyl/Ethyl-Abspaltung (42%) berechnet sich dabei wiederum aus der Anzahl der entsprechenden Substituenten.

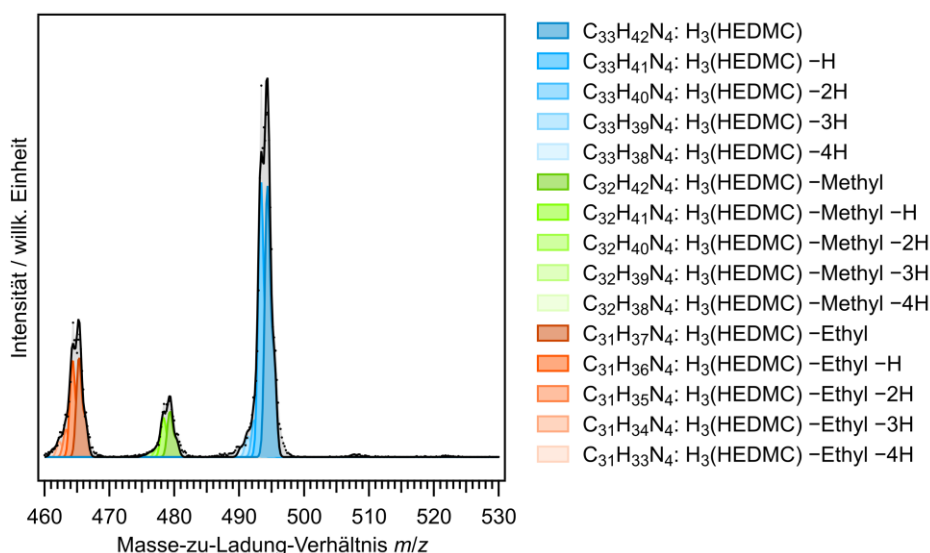


Abb. A-9.03: Massenspektrum aus dem TPD-MS-Experiment einer $H_3(\text{HEDMC})$ -Dünnschicht, erhalten aus den aufsummierten Spektren der desorbierenden Verbindungen im Temperaturbereich zwischen 390 K und 400 K. Das experimentelle Spektrum (schwarze Punkte) wird anhand der Isotopensignatur des Molekülions und verschiedener Fragmente rekonstruiert (schwarze Linie). Die verschiedenen Spezies, aus denen sich das berechnete Spektrum zusammensetzt, sind farblich gekennzeichnet. Die berechneten Signale werden dabei durch eine Normalverteilung ($\sigma = 0.4$ amu) der diskreten Werte aus der Isotopensignatur beschrieben.

A-9.05: Temperaturabhängigkeit der Signale im TPD-MS-Experiment im Bereich von 450 K und 520 K

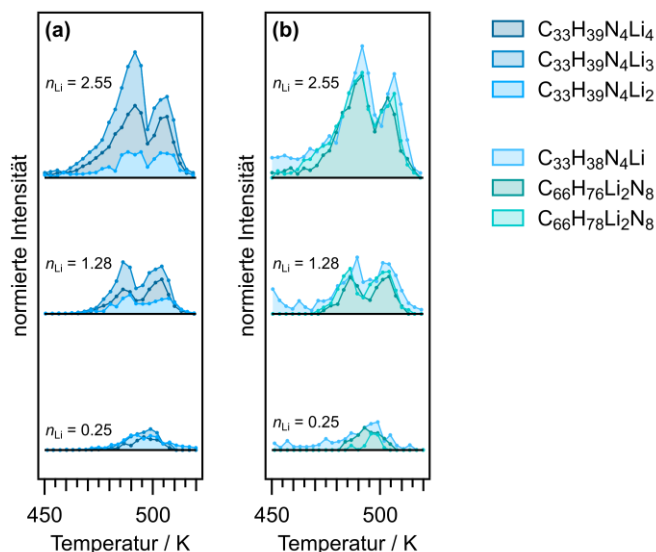


Abb. A-9.04: Intensität der berechneten und auf die experimentellen Daten skalierten Signale in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene TPD-MS-Experimente. Die Signale der vollständig lithiierten Corrole (a) weisen die gleiche Temperaturabhängigkeit auf wie die Signale der dimeren Spezies und des möglichen Fragments eines Dimers $C_{33}H_{38}N_4Li$ (b). Die Intensität ist auf die Schichtdicke der jeweiligen H_3 (HEDMC)-Lage normiert.

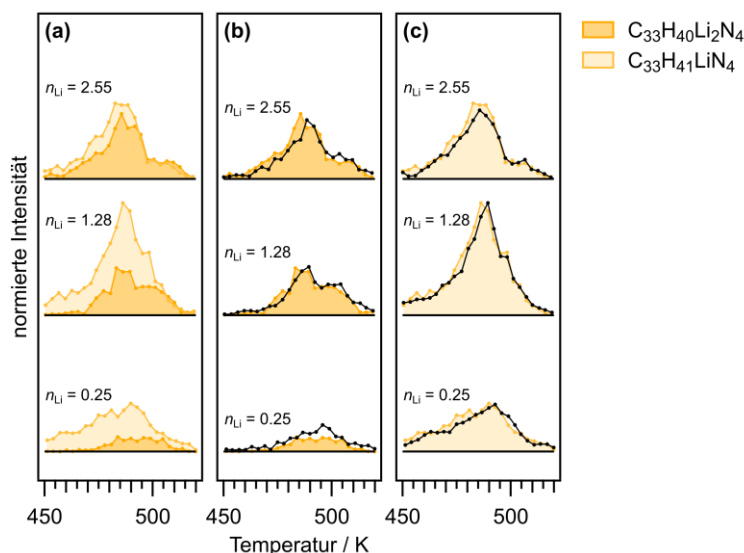


Abb. A-9.05: Intensität der berechneten und auf die experimentellen Daten skalierten Signale der unvollständig lithiierten Corrolspezies in Abhängigkeit der Temperatur für verschiedene TPD-MS-Experimente (a). Die Fragmente nach Abspaltung einer Ethylgruppe weisen eine im Vergleich zum Molekülion sehr hohe Intensität auf (b, c). Die Fragmentensignale zeigen die gleiche Temperaturabhängigkeit der Intensität auf wie das jeweilige Molekülion, was für die hier vorgenommene Zuordnung der Signale spricht. Die Intensität ist auf die Schichtdicke der jeweiligen H_3 (HEDMC)-Lage normiert.

Anhang zu Kapitel 10

A-10.01: Untergrundkorrektur der Mg 1s-Multilagenspektren

Im Falle der Mg 1s-Region der Multilagenspektren des Sublimationsexperiments erfolgte eine Untergrundkorrektur durch Abzug des Untergrunds aus dem Spektrum der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche (Abb. A-10.01).

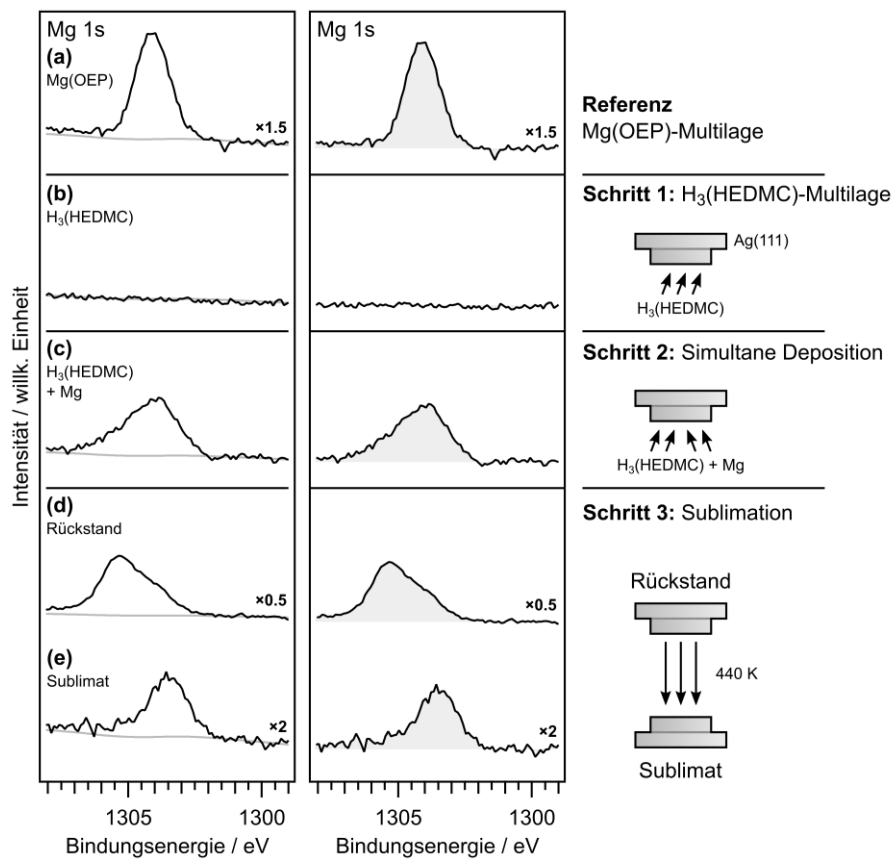


Abb. A-10.01: Untergrundkorrektur der Mg 1s-Region im Sublimationsexperiment nach der simultanen Deposition von H₃(HEDMC) und Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Spektren (*links*) zeigen die Region vor, die Spektren (*rechts*) die Region nach der Untergrundkorrektur. Der Untergrund ist jeweils grau dargestellt.

A-10.02: Untergrundkorrektur der N 1s-Multilagenspektren

Die N 1s-Region enthält ein Satellitensignal des Ag 3s-Substratsignals. Die Plasmonen-Anregung^[602] kann auf Basis eines Spektrums der unbedeckten Oberfläche beschrieben werden (Abb. A-10.02).

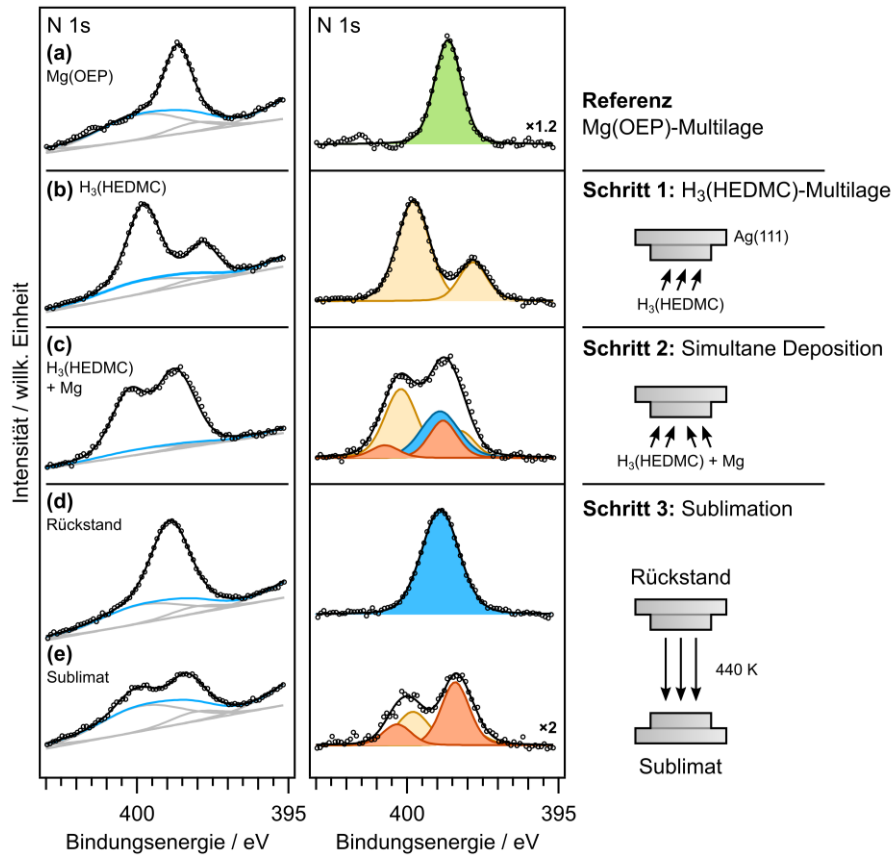


Abb. A-10.02: Untergrundkorrektur der N 1s-Region im Sublimationsexperiment nach einer simultanen Deposition von H₃(HEDMC) und Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Spektren (*links*) zeigen die Region vor, die Spektren (*rechts*) die Region nach der Untergrundkorrektur. Der Untergrund wird zunächst durch vier einzelne Funktionen (*hellgrau*) beschrieben. Dabei wird das Flächenverhältnis zwischen diesen Funktionen sowie deren Breite und Position festgehalten. Die Summe dieser Funktionen (*blau*) wird nach Anpassung an die experimentellen Daten von diesen abgezogen.

A-10.03: Postulierter Reaktionspfad der Reaktion von $\text{H}_3(\text{C})$ mit Magnesium unter Abspaltung atomaren Wasserstoffs

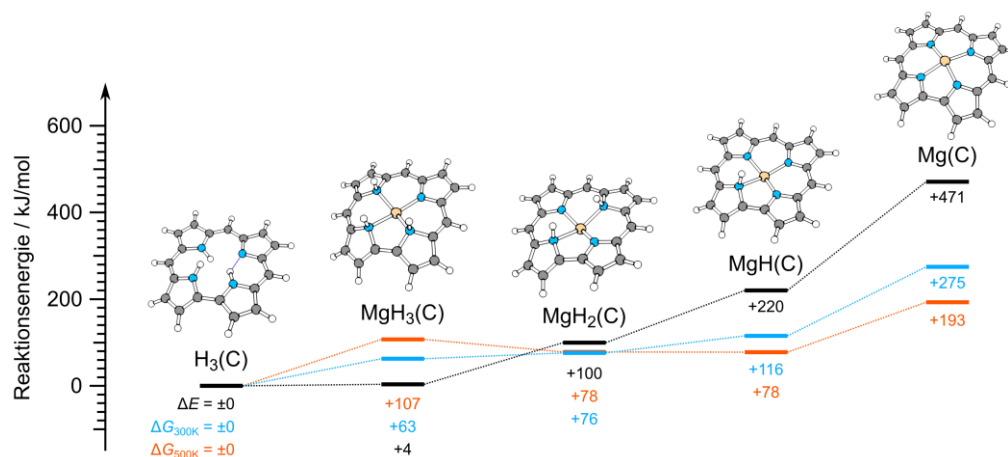


Abb. A-10.03: Postulierter Reaktionspfad von $\text{H}_3(\text{C})$ mit Magnesium. Die Reaktionsenergie ΔE ist jeweils für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms angegeben. Die Werte der einzelnen Teilschritte sind in Tabelle A-10.01 zusammengefasst. Neben der elektronischen Energie ist zudem die freie Enthalpie ΔG für 300 K (*blau*) und 500 K (*orange*) in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Tabelle A-10.01: Berechnete Reaktionsenergien ΔE der postulierten Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	$\Delta G_{300\text{K}}$	$\Delta G_{500\text{K}}$
$\text{H}_3(\text{C}) + \text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_3(\text{C})$	+4	+63	+107
$\text{MgH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{MgH}_2(\text{C}) + \text{H}$	+96	+13	-29
$\text{MgH}_2(\text{C}) \rightarrow \text{MgH}(\text{C}) + \text{H}$	+120	+40	± 0
$\text{MgH}(\text{C}) \rightarrow \text{Mg}(\text{C}) + \text{H}$	+251	+159	+115

A-10.04: Moleküleigenschaften von $\text{MgH}_3(\text{C})$, $\text{MgH}_2(\text{C})$, $\text{MgH}(\text{C})$ und $\text{Mg}(\text{C})$

Im Folgenden werden die Eigenschaften der postulierten Produkte der Reaktion eines Corrols mit Magnesium anhand quantenchemischer Rechnungen in der Gasphase beschrieben. Als Modellsystem werden die jeweiligen unsubstituierten Verbindungen ohne Alkylgruppen herangezogen.

Ausgehend von der freien Base $\text{H}_3(\text{C})$ lässt sich die Struktur von $\text{MgH}_3(\text{C})$ ableiten, welches ein zentrales Mg^{2+} -Ion enthält. Im TPD-MS-Experiment wurde eine Verbindung mit der entsprechenden Summenformel von $\text{MgH}_3(\text{HEDMC})$ nachgewiesen. In der berechneten Struktur liegen die drei NH-Protonen deutlich außerhalb der N_4 -Ebene des Makrozyklus. Damit einher geht eine annähernd tetraedrische Umgebung der amidischen Stickstoffatome (Abb. A-10.04, *a*, *b*). Dadurch kommt es zu einer starken Verzerrung des gesamten Makrozyklus. Die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Struktur $R_{\text{Planarität}}$ beträgt 0.571 Å (Abb. A-10.04, *c*). Der insgesamt

neutrale Komplex setzt sich formal aus einem zentralen Mg^{2+} -Ion und einem $\text{H}_3(\text{C})^{2-}$ -Dianion zusammen. Infolgedessen liegt der Ligand formal zweifach reduziert vor und das ehemalige LUMO des $\text{H}_3(\text{C})$ ist im $\text{MgH}_3(\text{C})$ vollständig besetzt (Abb. A-10.05, *a, b*). Der HOMO–LUMO-Abstand ist mit 0.47 eV vergleichsweise gering (Abb. A-10.04, *d*).

Durch Abspaltung eines inneren NH-Wasserstoffatoms lässt sich der neutrale Komplex $\text{MgH}_2(\text{C})$ als weiteres mögliches Produkt formulieren. Auch in dieser Verbindung liegen die beiden verbliebenen NH-Protonen außerhalb der N_4 -Ebene des Corrolrings. Die Abweichung zur tetraedrischen Umgebung der koordinierenden Aminfunktion ist jedoch deutlich ausgeprägter (Abb. A-10.04, *a, b*). Die Planarität der Molekülstruktur nimmt mit $R_{\text{Planarität}} = 0.405 \text{ \AA}$ im Vergleich zum $\text{MgH}_3(\text{C})$ zu. Die Abspaltung eines Wasserstoffatoms durch einen homolytischen Bindungsbruch führt zu einer Abnahme der Anzahl an π -Elektronen des Liganden, sodass der Corrolring im $\text{MgH}_2(\text{C})$ einfach reduziert vorliegt. Damit setzt sich die Verbindung aus einem zentralen Mg^{2+} -Ion und einem $\text{H}_2(\text{C})^{2-}$ -Dianion zusammen und weist ein einfach besetztes π -Ligandenorbital auf. Als Folge des offenschalen Charakters der Verbindung ergibt sich ein vergleichsweise geringer HOMO–LUMO-Abstand von 0.33 eV (Abb. A-10.04, *d*).

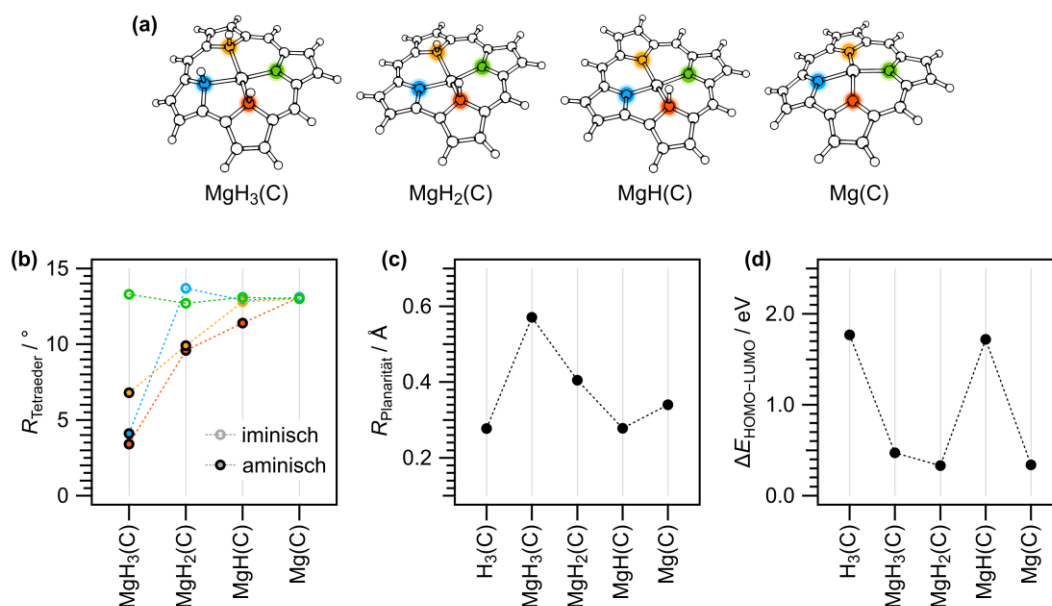


Abb. A-10.04: Berechnete Molekülstrukturen mit eingefärbten Stickstoffatomen von $\text{MgH}_3(\text{C})$, $\text{MgH}_2(\text{C})$, $\text{MgH}(\text{C})$ und $\text{Mg}(\text{C})$ (*a*). Die Stickstoffatome können über die Wurzel der mittleren quadratischen Abweichung aller Bindungswinkel am jeweiligen Atom vom Tetraederwinkel $R_{\text{Tetraeder}}$ (109.47°) näher charakterisiert werden (*b*). Die Planarität der Verbindungen wird anhand der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung des C/N-Gerüsts von einer planaren Struktur $R_{\text{Planarität}}$ in \AA bewertet (*c*). Zudem ist der HOMO–LUMO-Abstand $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ angegeben (*d*). Als Referenz wird in (*c*) und (*d*) die freie Corrolbase $\text{H}_3(\text{C})$ mit aufgeführt. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

$\text{MgH}(\text{C})$ zeigt eine deutlich geringere Abweichung von der planaren Molekülstruktur mit $R_{\text{Planarität}} = 0.278 \text{ \AA}$ (Abb. A-10.04, *c*). Das letzte verbliebene NH-Proton liegt noch deutlich außerhalb der N_4 -Ebene des Corrolrings. Die Abweichung der koordinierenden Aminfunktion von einer tetraedrischen Umgebung nimmt mit $R_{\text{Tetraeder}} = 11.4^\circ$ signifikant zu (Abb. A-10.04, *a, b*). Der Komplex besteht aus einem zentralen Mg^{2+} -Ion und einem $\text{H}(\text{C})^{2-}$ -Dianion, wobei die Besetzung der π -Orbitale der

Besetzung in der freien Corrolbase $H_3(C)$ entspricht. Die Planarität und ein vergleichsweise großer HOMO–LUMO-Abstand von 1.72 eV (Abb. A-10.04, *d*) weisen auf ein stabiles aromatisches π -Elektronensystem des Liganden hin.

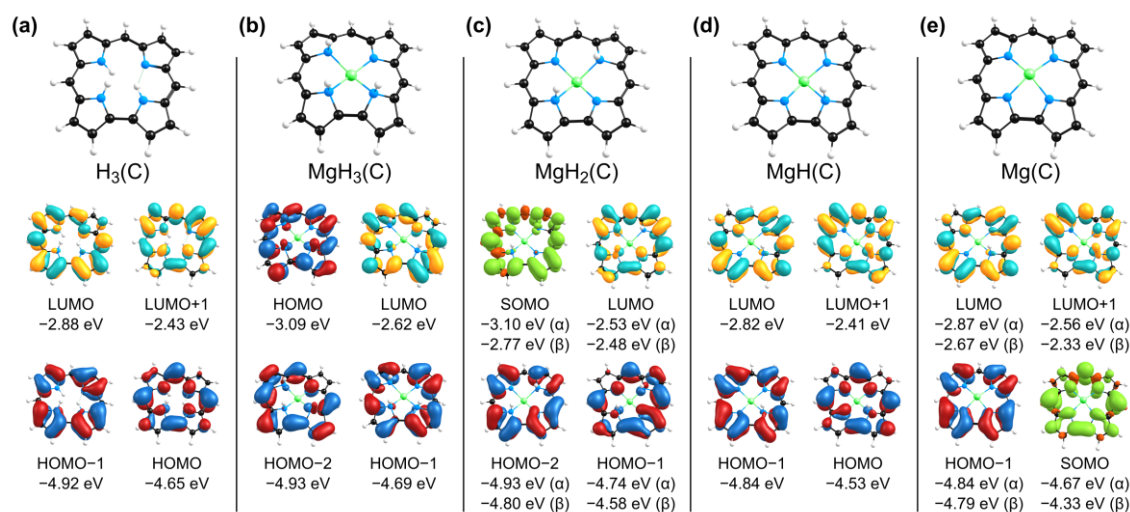


Abb. A-10.05: Relevante Molekülorbitale der Valenzregion von $H_3(C)$ (*a*) und mögliche Produkte einer Reaktion mit Magnesium (*b–e*). Anstelle einfach besetzter Molekülorbitale in $MgH_2(C)$ (*c*) und $Mg(C)$ (*e*) ist die Spindichte gezeigt, welche die Form des jeweiligen Orbitals aufweist. Die Energieeigenwerte der Orbitale beziehen sich auf die Vakuumenergie. Isowerte: 0.03 (Molekülorbitale), 0.001 (Spindichte). Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Analog zu den Nickel(II)-Corrolkomplexen ist im $MgH(C)$ auch eine Abspaltung des letzten NH-Protons denkbar. Das dabei gebildete Produkt $Mg(C)$ weist mit $R_{Planarität} = 0.340 \text{ \AA}$ eine höhere Abweichung von einer planaren Struktur auf als $H_3(C)$ oder $MgH(C)$. Dies ist auf die Kombination aus dem redoxinaktiven zentralen Mg^{2+} -Ion und dem $(C)^{2-}$ -Liganden zurückzuführen. Dabei liegt der Corrolring formal einfach oxidiert vor, was durch die Analyse der Molekülorbitale bestätigt wird (Abb. A-10.05, *e*). Das ehemalige HOMO von $H_3(C)$ und $MgH(C)$ liegt im $Mg(C)$ folglich einfach besetzt vor, woraus sich ein sehr kleiner HOMO–LUMO-Abstand von 0.34 eV ergibt. Die experimentellen NEXAFS-Spektren sprechen gegen die Bildung eines Produkts mit einer derartigen elektronischen Struktur von $Mg(C)$. Potentiell gebildetes $Mg(C)$ könnte des Weiteren dazu neigen, Folgereaktionen einzugehen.

A-10.05: Postulierter Reaktionspfad der Reaktion von H₂(P) mit Magnesium unter Abspaltung atomaren Wasserstoffs

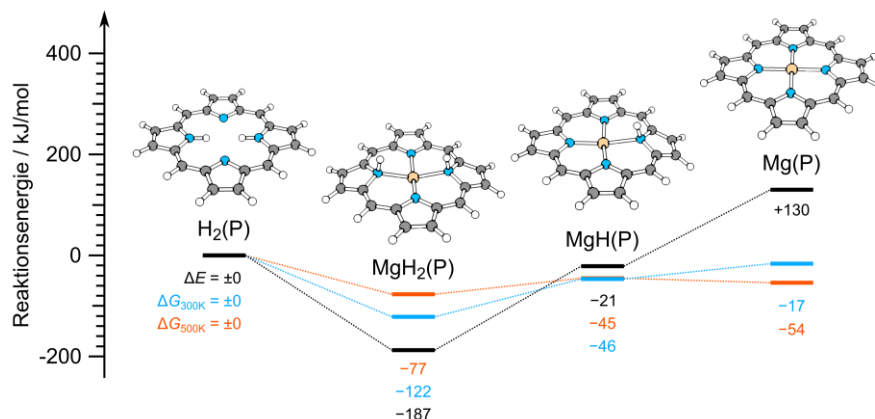


Abb. A-10.06: Postulierter Reaktionspfad von H₂(P) mit Magnesium. Die Reaktionsenergie ΔE ist jeweils für die Abspaltung eines Wasserstoffatoms angegeben. Die Werte der einzelnen Teilschritte sind in Tabelle A-10.02 zusammengefasst. Neben der elektronischen Energie ist zudem die freie Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orangefarben) in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Tabelle A-10.02: Berechnete Reaktionsenergien ΔE der postulierten Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	ΔG_{300K}	ΔG_{500K}
H ₂ (P) + Mg → MgH ₂ (P)	-187	-122	-77
MgH ₂ (P) → MgH(P) + H	+166	+75	+32
MgH(P) → Mg(P) + H	+151	+30	-9

A-10.06: Postulierter Reaktionspfad der Reaktion von $\text{H}_2(\text{P})$ mit Magnesium unter Bildung von molekularem Wasserstoff

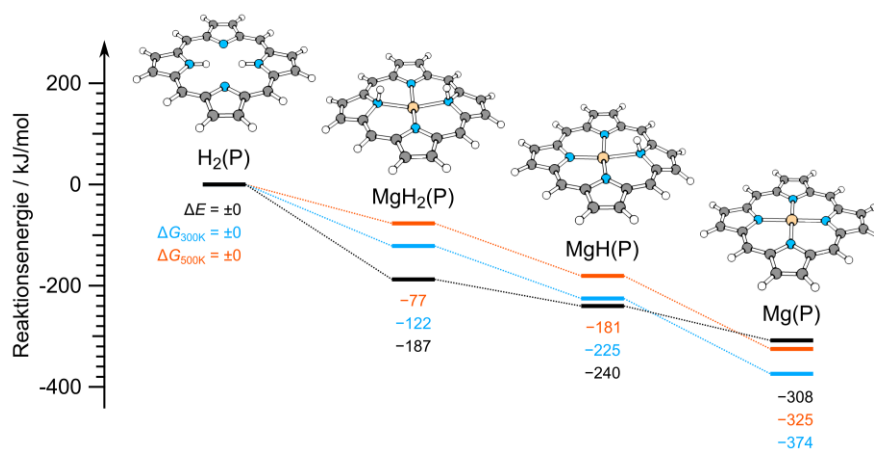


Abb. A-10.07: Postulierter Reaktionspfad von $\text{H}_2(\text{P})$ mit Magnesium. Die Reaktionsenergie ΔE ist unter Berücksichtigung der Bildung von H_2 angegeben. Die Werte der einzelnen Teilschritte sind in Tabelle A-10.03 zusammengefasst. Neben der elektronischen Energie ist zudem die freie Enthalpie ΔG für 300 K (blau) und 500 K (orange) in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Tabelle A-10.03: Berechnete Reaktionsenergien ΔE der postulierten Reaktionsgleichungen unter Angabe der freien Reaktionsenthalpien ΔG bei 300 K und 500 K. Alle Werte in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	$\Delta G_{300\text{K}}$	$\Delta G_{500\text{K}}$
$\text{H}_2(\text{P}) + \text{Mg} \rightarrow \text{MgH}_2(\text{P})$	-187	-122	-77
$\text{MgH}_2(\text{P}) \rightarrow \text{MgH}(\text{P}) + 0.5 \text{H}_2$	-52	-104	-104
$\text{MgH}(\text{P}) \rightarrow \text{Mg}(\text{P}) + 0.5 \text{H}_2$	-68	-149	-144

A-10.07: Metallierungsreihe einer H₂(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Magnesium

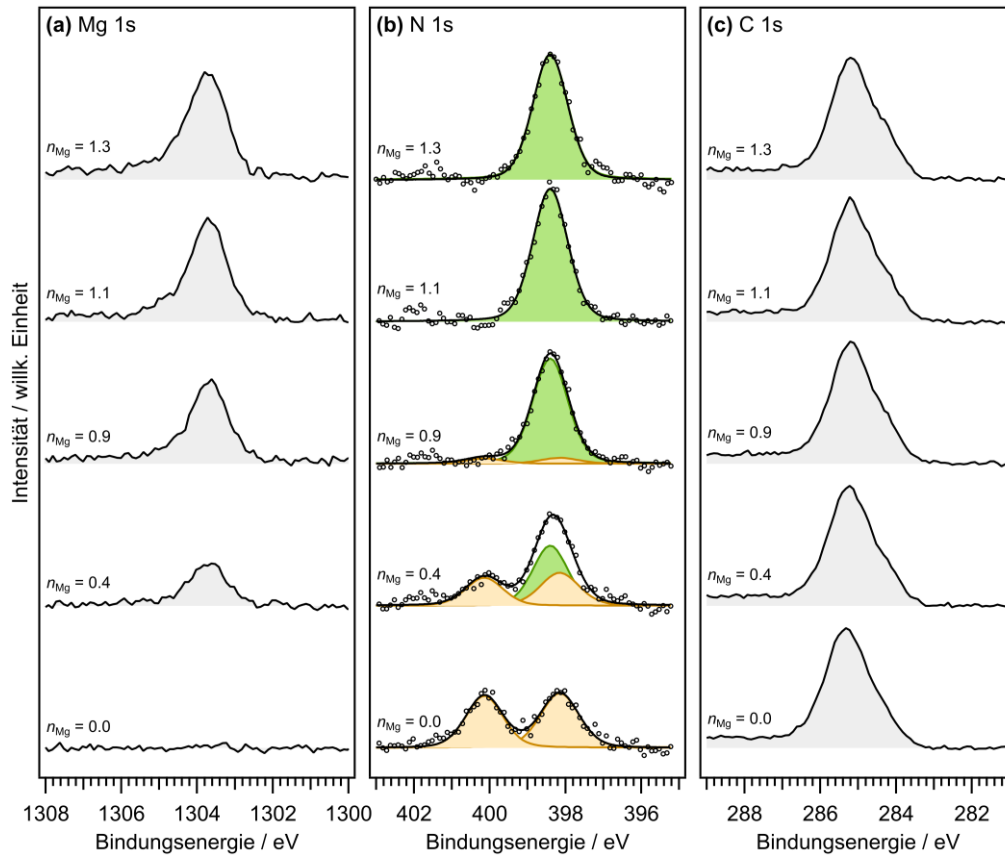


Abb. A-10.08: Mg 1s- (a), N 1s- (b) und C 1s-Spektren (c) der Metallierung einer H₂(OEP)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Magnesium. Die jeweils angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich auf die Mg 1s-Signalintensität relativ zu der des entsprechenden Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage. Die N 1s-Region wird durch das Signal von H₂(OEP) (beige) und Mg(OEP) (grün) beschrieben.

A-10.08: Untergrundkorrektur der Mg 1s-Monolagenspektren

Es wurde eine Untergrundkorrektur der Mg 1s-Spektren der untersuchten Monolagen durchgeführt. In Abb. A-10.09 ist der Vorgang am Beispiel ausgewählter Spektren der Metallierungsreihe einer H₂(HEDMC)-Monolage mit Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche gezeigt. Dabei wurde der normierte Untergrund aus dem Spektrum der unbedeckten Ag(111)-Oberfläche von den experimentellen Spektren abgezogen.

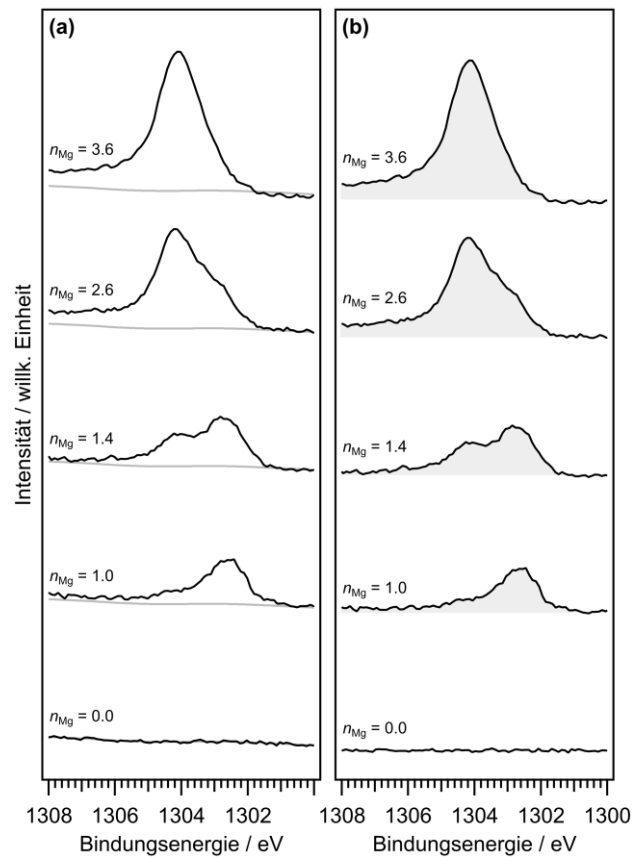


Abb. A-10.09: Untergrundkorrektur der Mg 1s-Region einer H₂(HEDMC)-Monolage nach der Deposition von Magnesium auf der Ag(111)-Oberfläche. Die Spektren (a) zeigen die Region vor der Untergrundkorrektur, die Spektren (b) zeigen die gleiche Region nach der Untergrundkorrektur. Der Untergrund in (a) ist jeweils grau dargestellt.

A-10.09: Metallierungsreihe einer H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Magnesium

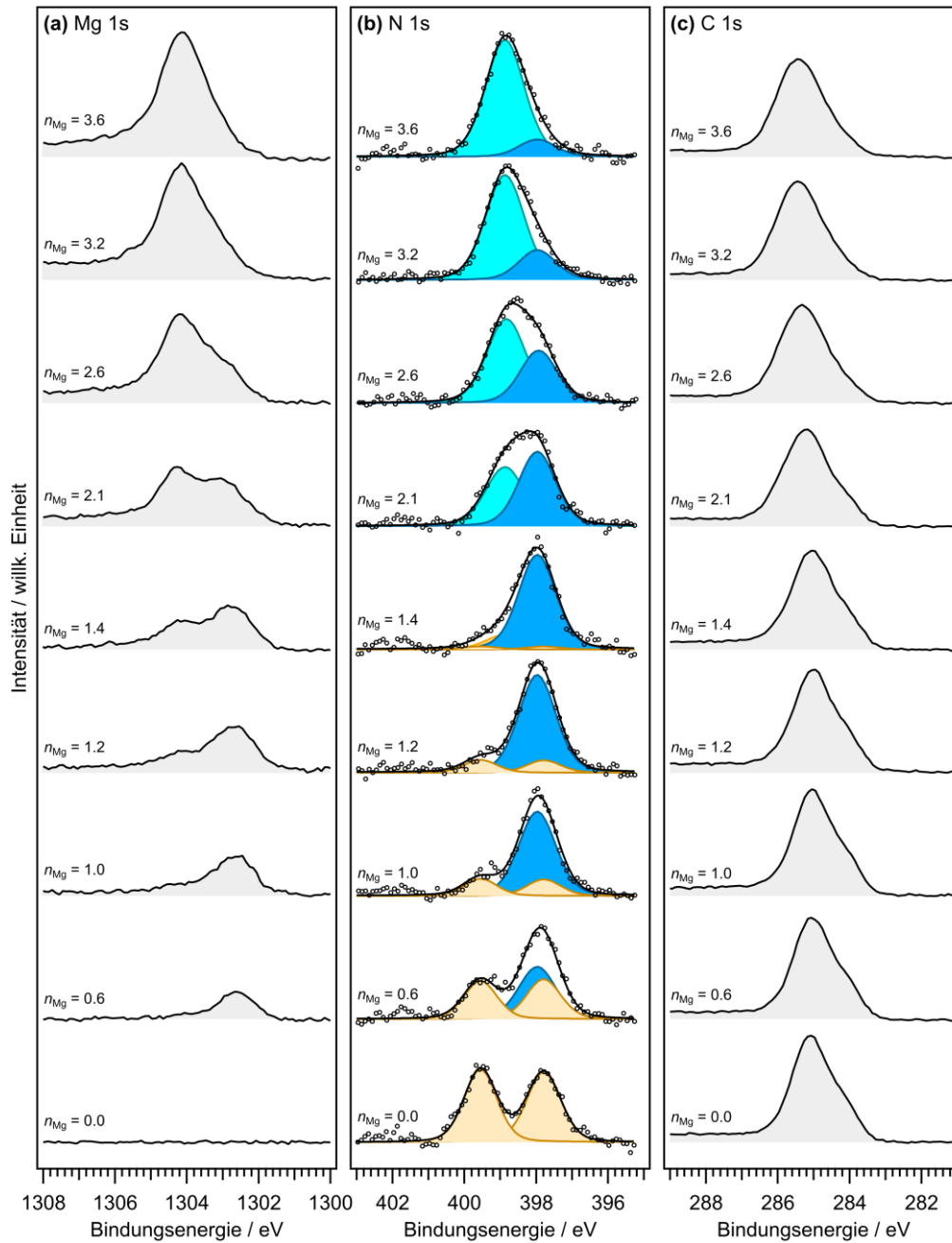


Abb. A-10.10: Mg 1s- (a), N 1s- (b) und C 1s-Spektren (c) der Metallierung einer H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche durch Aufdampfen von Magnesium. Die jeweils angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich auf die Mg 1s-Signalintensität relativ zu der des entsprechenden Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage. Die N 1s-Region wird durch das Signal der freien Base (*beige*) und zweier Produktspezies (*blau* und *türkis*) beschrieben.

A-10.10: XP-Spektren der NEXAFS-Messreihe

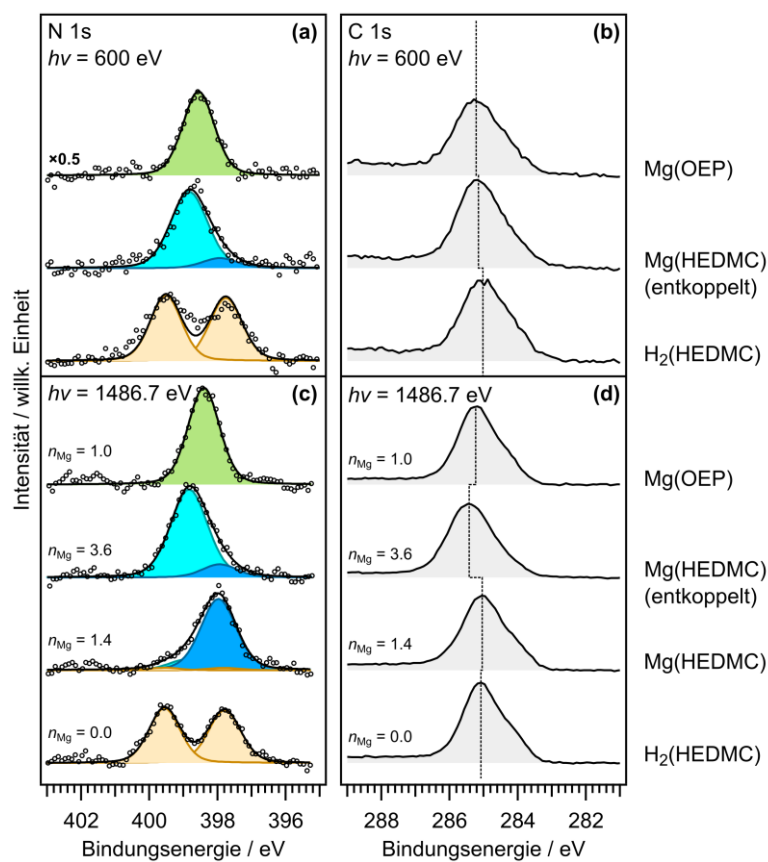


Abb. A-10.11: Vergleich der XP-Spektren (Synchrotron-Strahlung, $h\nu = 600$ eV) der NEXAFS-Messreihe (a, b) mit den XP-Spektren (Al K α -Linie, $h\nu = 1486.7$ eV) der diskutierten Monolagen (c, d). Die gestrichelten vertikalen Linien markieren die Maxima der C 1s-Signale. Die jeweils angegebene Menge an Magnesium n_{Mg} bezieht sich auf die Mg 1s-Signalintensität relativ zu der des entsprechenden Signals einer geschlossenen Mg(OEP)-Monolage.

Anhang zu Kapitel 11

A-11.01: Bestimmung der Desorptionsenergie von Ca(TPP)

Im Massenspektrum aus dem TPD-MS-Experiment von S. R. Kachel^[486] können die Signale dem Molekülion $[\text{Ca}(\text{TPP})]^+$ sowie mehreren einfach positiv geladenen Fragmenten, die infolge der Elektronenstoßionisation im Massenspektrometer gebildet werden, zugeordnet werden (Abb. A-11.01). In allen zugeordneten Fragmenten ist ein Calcium-Atom enthalten. Die Fragmente 2 und 3 werden durch Abspaltung eines und die Fragmente 4 und 5 durch Abspaltung von zwei Phenylsubstituenten erhalten. Im Massenspektrum sind keine Nebenprodukte sichtbar, was für eine hohe Reinheit des desorbierenden Ca(TPP) und einen vollständigen Umsatz der freien Base $\text{H}_2(\text{TPP})$ spricht.

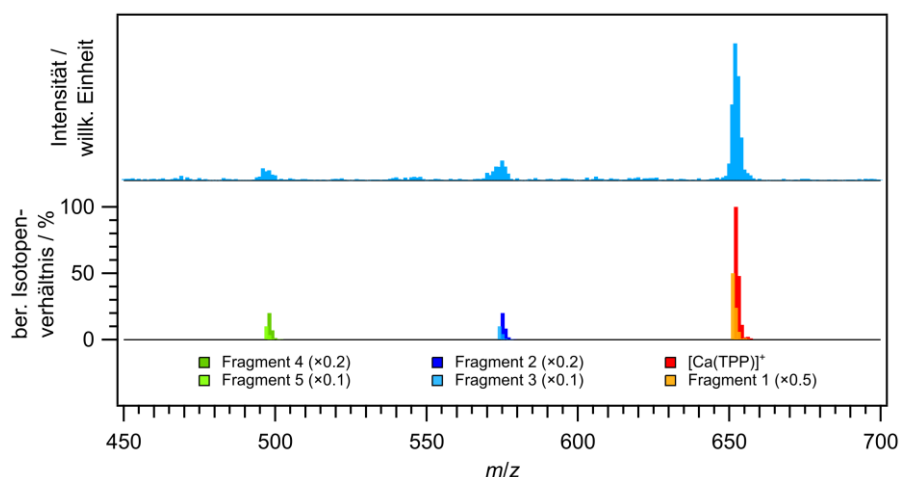


Abb. A-11.01: Gemessenes Übersichtsspektrum aus dem TPD-MS-Experiment von S. R. Kachel^[486] im Temperaturbereich von 580 K bis 660 K (*oben*). Berechnete Isotopenverhältnisse des Molekülions $[\text{Ca}(\text{TPP})]^+$ und zugeordnete Fragmente (*unten*).

$[\text{Ca}(\text{TPP})]^+$ ($\text{C}_{44}\text{H}_{28}\text{CaN}_4$)

m/z (berechnet): 652.19 (100.0%), 653.20 (47.9%), 654.20 (11.2%), 656.19 (2.2%), 655.20 (1.8%), 653.19 (1.5%), 654.19 (1.4%), 657.19 (1.0%).

Fragment 1 ($\text{C}_{44}\text{H}_{27}\text{CaN}_4$)

m/z (berechnet): 651.19 (100.0%), 652.19 (47.9%), 653.19 (11.8%), 655.18 (2.2%), 654.20 (1.7%), 652.18 (1.5%), 656.18 (1.1%).

Fragment 2 ($\text{C}_{38}\text{H}_{23}\text{CaN}_4$)

m/z (berechnet): 575.15 (100.0%), 576.16 (41.4%), 577.16 (8.9%), 579.15 (2.2%), 576.15 (1.5%), 578.16 (1.2%).

Fragment 3 ($C_{38}H_{22}CaN_4$)

m/z (berechnet): 574.15 (100.0%), 575.15 (41.4%), 576.15 (8.8%), 578.14 (2.2%), 575.14 (1.5%), 577.16 (1.1%).

Fragment 4 ($C_{32}H_{18}CaN_4$)

m/z (berechnet): 498.12 (100.0%), 499.12 (34.8%), 500.12 (6.3%), 502.11 (2.2%), 499.11 (1.5%).

Fragment 5 ($C_{32}H_{17}CaN_4$)

m/z (berechnet): 497.11 (100.0%), 498.11 (34.8%), 499.11 (6.3%), 501.10 (2.2%), 498.10 (1.5%).

Die Desorption einer Ca(TPP)-Multilage erfolgt nach einem Desorptionsgesetz nullter Ordnung und die Desorptionsenergie von Ca(TPP) kann über eine Arrhenius-Auftragung bestimmt werden (Abb. A-11.02). Dabei werden die TPD-Spektren in einem m/z -Bereich von 650 bis 657 aufsummiert, um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erhalten. Der lineare Bereich wird über eine Ausgleichsgerade mit einer Steigung $m = -31188$ K beschrieben. Daraus berechnet sich eine Desorptionsenergie ($\Delta E_{\text{des}} = -m \cdot R$) von 259 kJ/mol.

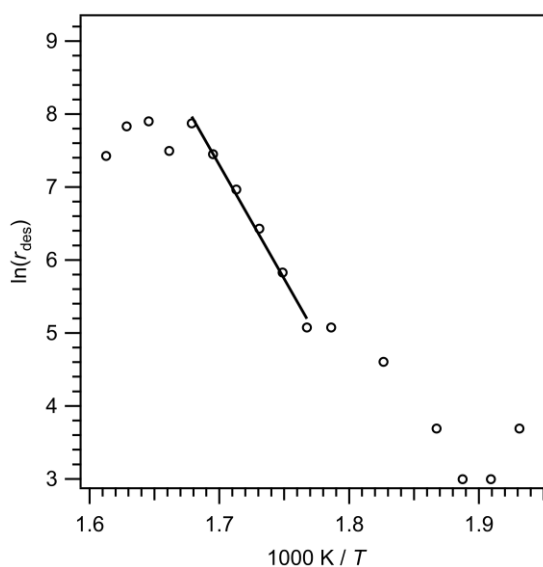


Abb. A-11.02: Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Desorptionsenergie von Ca(TPP) unter Annahme eines Desorptionsgesetzes nullter Ordnung. Die Datenpunkte (*blau*) werden im relevanten linearen Abschnitt durch eine Ausgleichsgerade (*schwarz*) mit der Steigung $m = -31188$ K beschrieben.

A-11.02: Born-Haber-Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie der Metallierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Calcium im Festkörper

Der Born-Haber-Kreisprozess wurde in Anlehnung an den Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie der Metallierung von $\text{H}_2(\text{TPP})$ zum dilithiierten $\text{Li}_2(\text{TPP})$ im Festkörper aus der Literatur^[67] formuliert. Er setzt sich aus der Desorptionsenergie von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit $\Delta E_{\text{des}}(\text{H}_2(\text{TPP}))$ von 200 kJ/mol^[67], der Sublimationsenthalpie von Calcium $\Delta H_{\text{sub}}(\text{Ca})$ mit 178 kJ/mol^[429], der berechneten Reaktionsenergie in der Gasphase ΔE_{DFT} mit -376 kJ/mol und der Desorptionsenergie von $\text{Ca}(\text{TPP})$ $\Delta E_{\text{des}}(\text{Ca}(\text{TPP}))$ mit 259 kJ/mol zusammen. Die Reaktionsenergie ΔE_{R} im Festkörper wird dabei auf -257 kJ/mol abgeschätzt.

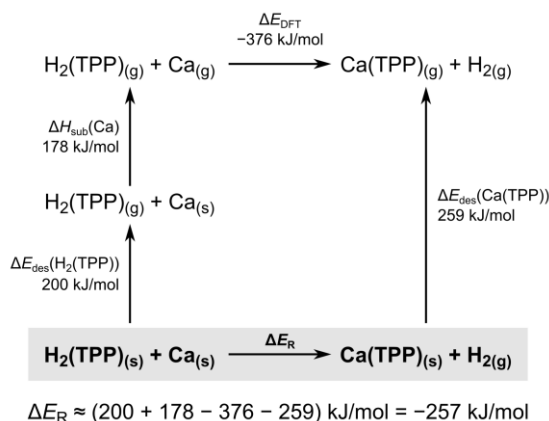


Abb. A-11.03: Born-Haber-Kreisprozess zur Abschätzung der Reaktionsenergie ΔE_{R} der Metallierungsreaktion von $\text{H}_2(\text{TPP})$ mit Calcium im Festkörper. Theoretisches Niveau (Reaktionsenergie in der Gasphase ΔE_{DFT}): PBE/def2-TZVPP.

Anhang zu Kapitel 12

A-12.01: Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Calcium

Metallierungsreihe

Die Reaktion einer H₃(HEDMC)-Multilage mit Calcium wurde auf der Ag(111)-Oberfläche mittels XPS untersucht, wobei sukzessive Calcium (bis zu 0.7 nm) aufgedampft wurde (Abb. A-12.01). Im Rahmen dieser Studie erfolgt die Angabe der aufgedampften Menge Calcium relativ zur Stoffmenge von H₃(HEDMC). Der Wert n_{Ca} bezeichnet das berechnete Ca : H₃(HEDMC)-Stoffmengenverhältnis. Die maximal aufgedampfte Menge an Calcium in diesem Experiment entspricht mit 0.7 nm einem Wert von $n_{Ca} = 2.0$.

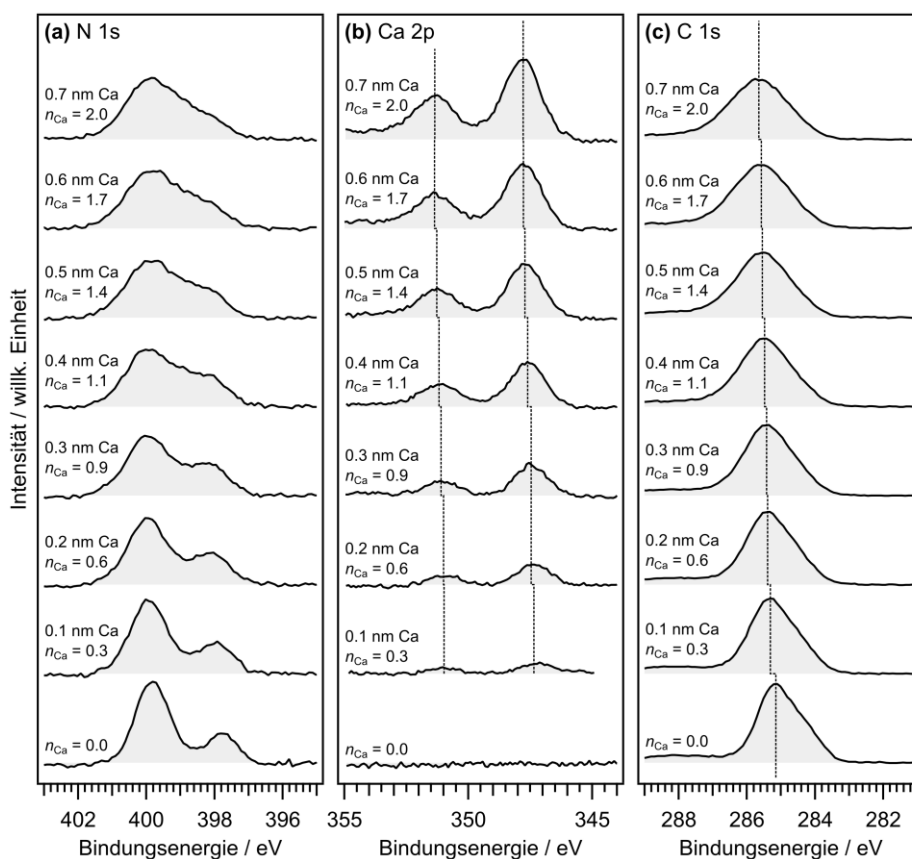


Abb. A-12.01: N 1s- (a), Ca 2p- (b) und C 1s-Spektren (c) der H₃(HEDMC)-Multilage (5.4 nm) nach sukzessiver Deposition von Calcium auf der Ag(111)-Oberfläche. Der jeweils angegebene Wert n_{Ca} bezieht sich auf die Calcium-Stoffmenge relativ zur Stoffmenge von H₃(HEDMC). Die vertikalen Linien in (b) und (c) markieren die Position der Signale.

Die N 1s-Region der freien Corrollbase (Abb. A-12.01, unten) zeigt die charakteristische Form einer H₃(HEDMC)-Multilage mit einem Signal der pyrrolischen und einem Signal der iminischen

Stickstofffunktionen. Nach erfolgter Deposition von Calcium kommt es zu einer Veränderung in der N 1s-Region. Im Zuge dessen können die beiden Signale nach der Deposition von Calcium ($n_{Ca} > 0.6$) nicht aufgelöst werden, sondern gehen in ein sehr breites asymmetrisches Signal über. Ab einer aufgedampften Menge von $n_{Ca} > 1.4$ sind keine weiteren signifikanten Veränderungen der Signale zu erkennen.

Sublimationsexperiment

Es wurde eine zweistufige Sublimation des Reaktionsgemischs durchgeführt, wobei das Sublimat jeweils auf einen Ag(111)-Kristall aufgefangen wurde. Sowohl der Rückstand als auch das Sublimat wurden mittels XPS näher charakterisiert (Abb. A-12.02). Im ersten Sublimationsschritt bei 420 K wurde $H_3(HEDMC)$ unvollständig abgetrennt, während im Sublimat kein Calcium nachgewiesen wurde. Durch den zweiten Sublimationsschritt bei 600 K konnte $H_3(HEDMC)$ vollständig abgetrennt werden.

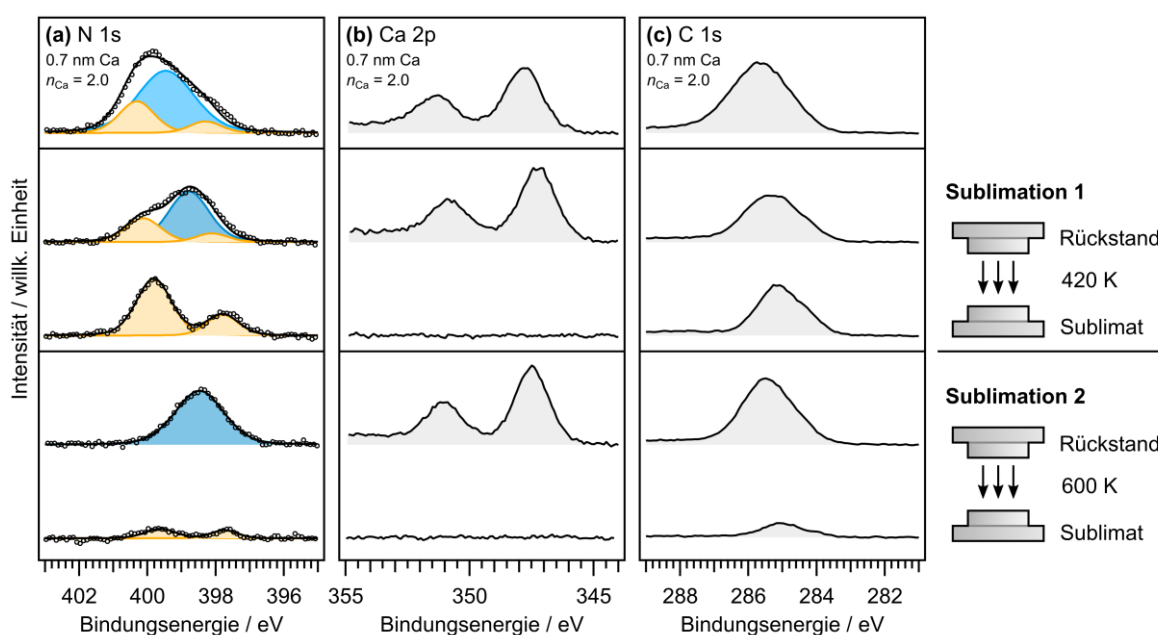
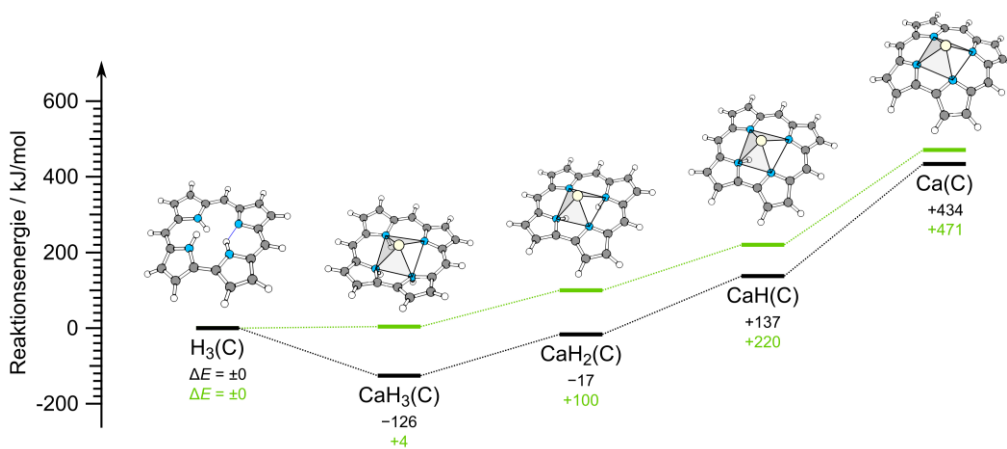


Abb. A-12.02: N 1s- (a), Ca 2p- (b) und C 1s-Spektren einer $H_3(HEDMC)$ -Multilage (5.4 nm) auf Ag(111) nach Aufdampfen von Calcium (0.7 nm, $n_{Ca} = 2.0$) sowie zweistufige Sublimation auf einen zweiten Ag(111)-Kristall bei 420 K und 600 K. Im Sublimationsexperiment wurde die Probe kurzzeitig auf die angegebene Temperatur erhitzt. Der angegebene Wert n_{Ca} bezieht sich auf die berechnete Calcium-Stoffmenge relativ zur Stoffmenge von $H_3(HEDMC)$.

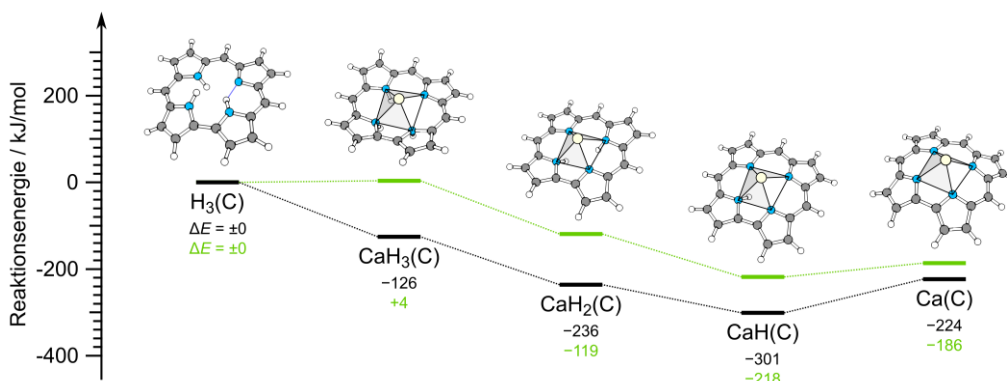
Quantenchemische Rechnungen

Im Rahmen der DFT wird die Reaktion von $H_3(HEDMC)$ mit Calcium unter Verwendung des $H_3(C)$ -Modellsystems näher beschrieben. In Abb. A-12.03 ist der energetische Vergleich möglicher Produkte in Form eines postulierten Reaktionspfads aufgestellt. Die individuellen Reaktionsgleichungen sowie die Reaktionsenergien werden in Tabelle A-12.01 zusammengefasst. Zudem wird ein Vergleich mit den entsprechenden Werten der Reaktion von $H_3(C)$ mit Magnesium vorgenommen (Abb. A-12.03, grün). Insgesamt zeigt sich ein analoger Verlauf zur Metallierung mit Magnesium. Der energetische

Unterschied ist hauptsächlich auf die niedrigere Ionisationsenergie des Calciums im Vergleich zu Magnesium zurückzuführen.



A-12.03: Vergleich der relativen Reaktionsenergien ΔE für die Bildung möglicher Produkte ausgehend von $\text{H}_3(\text{C})$ und Calcium unter Abspaltung von Wasserstoffatomen. Zudem sind die Reaktionsenergien für die entsprechenden Magnesium-Corrolkomplexe (*grün*) angegeben. Die Werte einzelner Teilschritte sind in Tabelle A-12.01 zusammengefasst. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

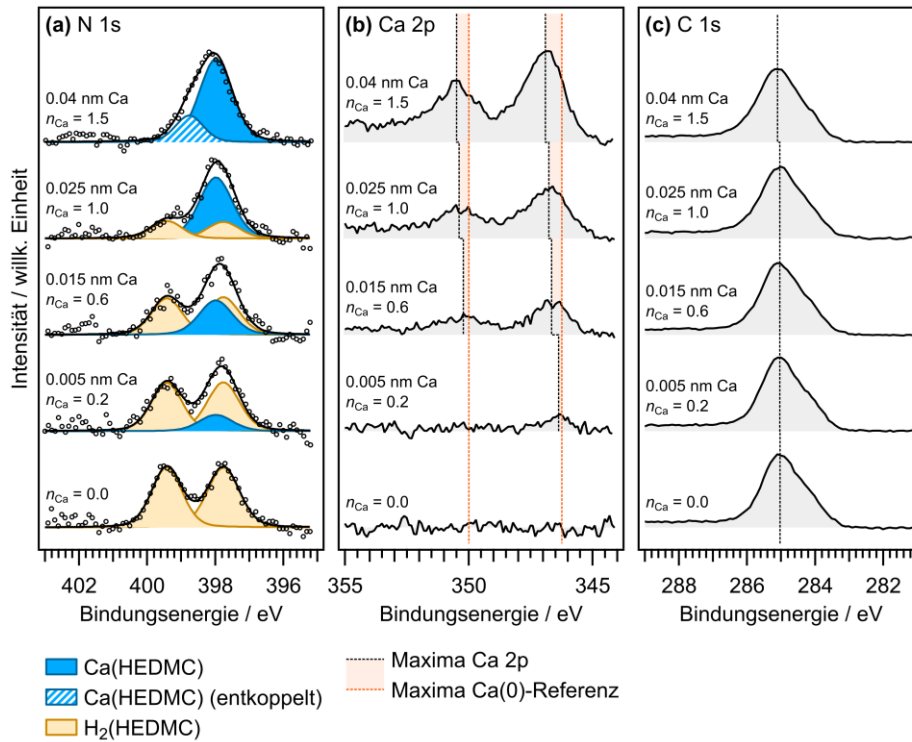


A-12.04: Vergleich der relativen Reaktionsenergien ΔE für die Bildung möglicher Produkte ausgehend von $\text{H}_3(\text{C})$ und Calcium unter Abspaltung von H_2 . Zudem sind die Reaktionsenergien für die entsprechenden Magnesium-Corrolkomplexe (*grün*) angegeben. Die Werte einzelner Teilschritte sind in Tabelle A-12.01 zusammengefasst. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben. Die gestrichelten Linien zwischen den Energieniveaus dienen der Übersicht, beschreiben aber nicht den Energieverlauf. Theoretisches Niveau: PBE/def2-TZVPP.

Tabelle A-12.01: Berechnete Reaktionsenergien ΔE der Reaktion von $\text{H}_3(\text{C})$ mit Calcium. Alle Werte sind in kJ/mol angegeben.

Reaktionsgleichung	ΔE	Reaktionsgleichung	ΔE
$\text{H}_3(\text{C}) + \text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_3(\text{C})$	-126	$\text{H}_3(\text{C}) + \text{Ca} \rightarrow \text{CaH}_3(\text{C})$	-126
$\text{CaH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{CaH}_2(\text{C}) + \text{H}$	+109	$\text{CaH}_3(\text{C}) \rightarrow \text{CaH}_2(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-110
$\text{CaH}_2(\text{C}) \rightarrow \text{CaH}(\text{C}) + \text{H}$	+154	$\text{CaH}_2(\text{C}) \rightarrow \text{CaH}(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-65
$\text{CaH}(\text{C}) \rightarrow \text{Ca}(\text{C}) + \text{H}$	+296	$\text{CaH}(\text{C}) \rightarrow \text{Ca}(\text{C}) + 0.5 \text{H}_2$	-77

A-12.02: Reaktion einer H₂(HEDMC)-Monolage mit Calcium auf der Ag(111)-Oberfläche



A-12.05: N 1s- (a), Ca 2p- (b) und C 1s-Spektrum (c) einer H₂(HEDMC)-Monolage auf der Ag(111)-Oberfläche nach Deposition der angegebenen Mengen Calcium in nm. Der angegebene Wert n_{Ca} bezieht sich auf die berechnete Calcium-Stoffmenge relativ zur Stoffmenge der H₂(HEDMC)-Monolage. Die vertikalen Linien in (b) markieren die Position des Ca 2p_{3/2}- und Ca 2p_{1/2}-Signals (schwarz) sowie des entsprechenden Signals einer Calcium(0)-Referenz (orangefarben, Abb. A-12.07, S. 373). Die vertikale Linie in (c) markiert jeweils die Position des C 1s-Signals.

A-12.03: Untergrundkorrektur der Ca 2p-Region

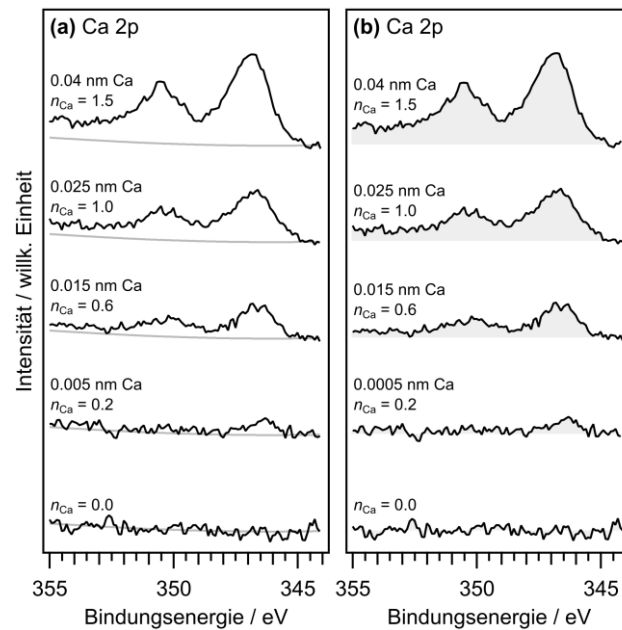


Abb. A-12.06: Untergrundkorrektur der Ca 2p-Region einer H_2 (HEDMC)-Monolage nach der Deposition von Calcium auf der Ag(111)-Oberfläche. Spektren ohne Untergrundkorrektur (a) und nach erfolgter Korrektur (b) auf Basis des Spektrums der H_2 (HEDMC)-Monolage vor der Deposition. Der Untergrund ist jeweils grau dargestellt.

A-12.04: Ca 2p-Spektrum der Calcium(0)-Referenz

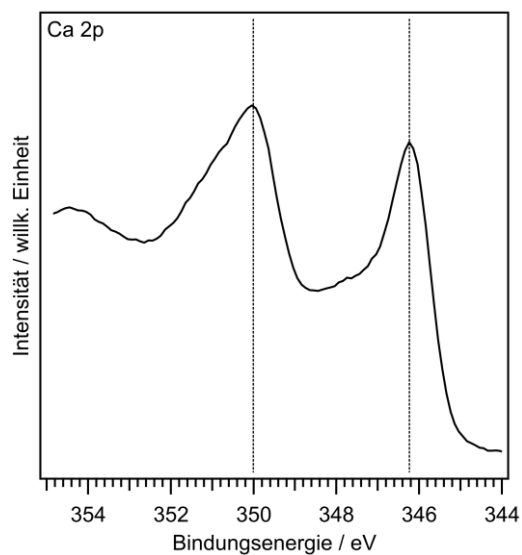


Abb. A-12.07: Ca 2p-Spektrum einer Silberfolie bedeckt mit Calcium (11 nm Schichtdicke).

Anhang zu Kapitel 13

A-13.01: Untergrundkorrektur der Pb 4f-Region

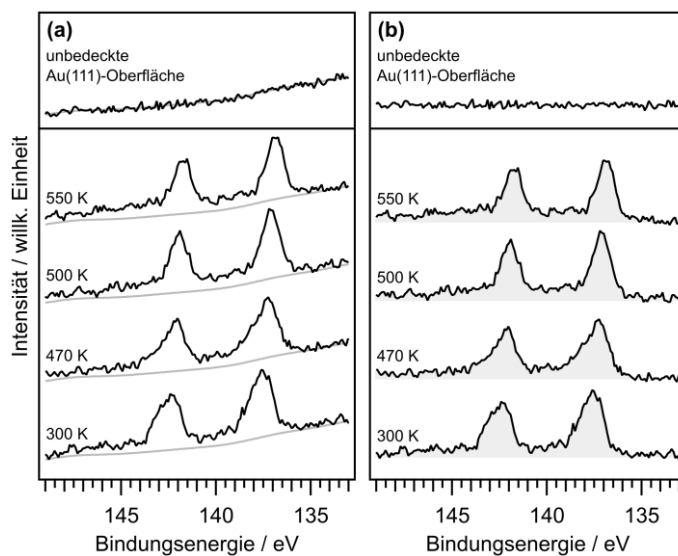


Abb. A-13.01: Untergrundkorrektur der Pb 4f-Region auf der Au(111)-Oberfläche auf Basis des Spektrums der unbedeckten Oberfläche (*oben*). Spektren der Heizreihe ohne Untergrundkorrektur (*a*) und nach erfolgter Korrektur (*b*) der Pb(TPP)-Monolage, jeweils nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen. Das jeweilige Spektrum ist als schwarze Linie und der Untergrund in (*a*) als graue Linie dargestellt.

A-13.02: Vergleich des Pb 4f-Signals von Pb(TPP) auf Au(111) mit der Pb(0)-Referenz

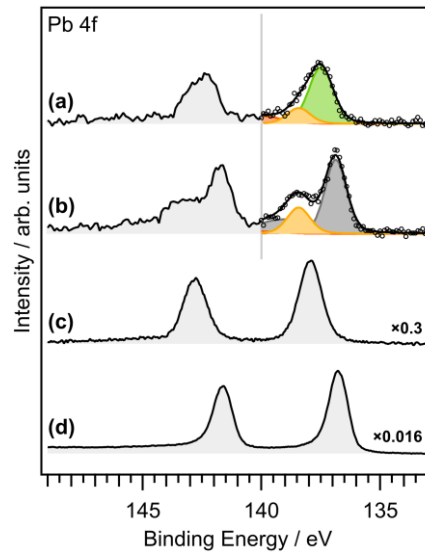


Abb. A-13.02: Vergleich des Pb 4f-Signals einer Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche (a), einer H₂(TPP)-Monolage nach erfolgter Metallierung durch Aufdampfen von Blei (b), eine Pb(TPP)-Multilage (c) und der Blei(0)-Referenz (d). Die Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb 140.5 eV) der Monolagen wird durch eine Funktion des *metal-up*-Isomers (beige), des *metal-down*-Isomers (grün) und des Pb(0)-Signals (grau) beschrieben. Die Spektren der metallierten Monolage (b) und der Blei(0)-Referenz (d) stammen aus einer früheren Studie.^[222]

A-13.03: Weitere STM-Aufnahmen

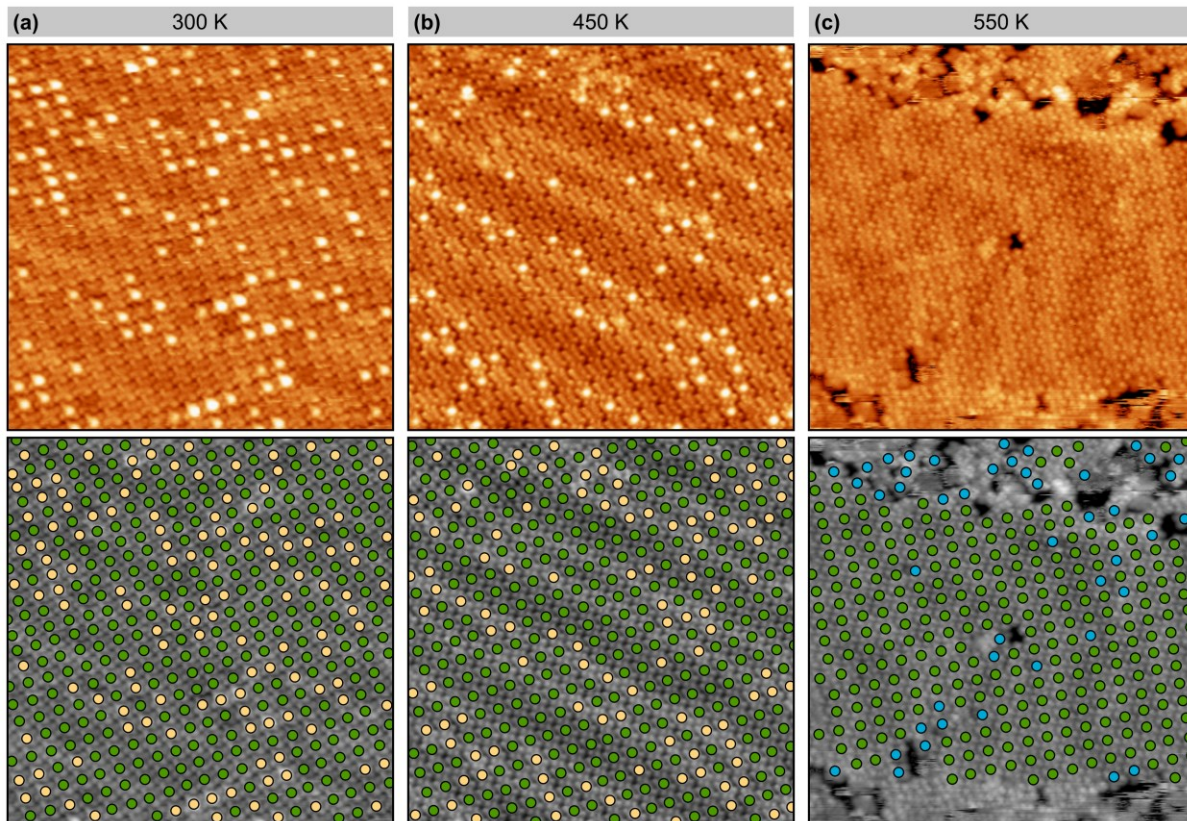


Abb. A-13.03: STM-Aufnahmen einer Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche nach Präparation bei 300 K (a) sowie nach Erhitzen auf 450 K (b) und 550 K (c). Im Allgemeinen können Moleküle mit hell hervortretendem Zentrum, Moleküle mit dunklem Zentrum oder mit einem veränderten Molekülgerüst unterschieden werden. Die unteren Bilder zeigen jeweils dieselbe STM-Aufnahme unter Kennzeichnung der Moleküle mit hervortretendem (*gelbe Punkte*) oder dunklem Zentrum (*grüne Punkte*) sowie verändertem Molekülgerüst (*blaue Punkte*). Anzahl der Moleküle: (a) 323 *grün* (71%), 133 *gelb* (29%); (b) 306 *grün* (306%), 111 *gelb* (27%); (c) 275 *grün* (86%), 45 *blau* (14%). Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a) $U = -1.20$ V, $I = -0.16$ nA, 30×30 nm²; (b) $U = -2.15$ V, $I = -0.14$ nA, 30×30 nm²; (c) $U = -2.22$ V, $I = -0.24$ nA, 30×30 nm².

A-13.04: STM-Aufnahmen der partiell mit Blei metallierten $H_2(TPP)$ -Monolage

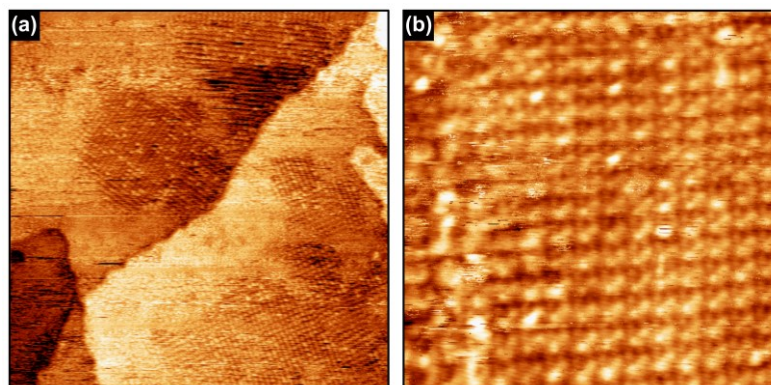


Abb. A-13.04: STM-Aufnahmen einer $H_2(TPP)$ -Monolage nach Deposition von Blei auf der Au(111)-Oberfläche. Das Rauschen im z -Signal deutet eventuell auf die Anwesenheit von Bleiatomen oberhalb der Monolage hin. Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a) $U = -1.32$ V, $I = -0.67$ nA, 100×100 nm²; (b) $U = -1.36$ V, $I = -0.14$ nA, 20×20 nm²; (c) $U = -2.22$ V, $I = -0.24$ nA, 30×30 nm².

A-13.05: Untergrundkorrektur der N 1s-Region

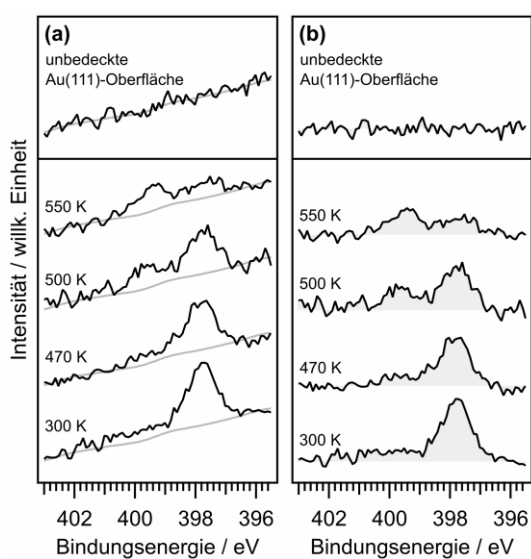


Abb. A-13.05: Untergrundkorrektur der N 1s-Region auf der Au(111)-Oberfläche auf Basis des Spektrums der unbedeckten Oberfläche (*oben*). Spektren der Heizreihe ohne Untergrundkorrektur (a) und nach erfolgter Korrektur (b) der Pb(TPP)-Monolage jeweils nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen. Das jeweilige Spektrum ist als schwarze Linie und der Untergrund in (a) als graue Linie dargestellt.

A-13.06: XP-Spektren einer Heizreihe der Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche

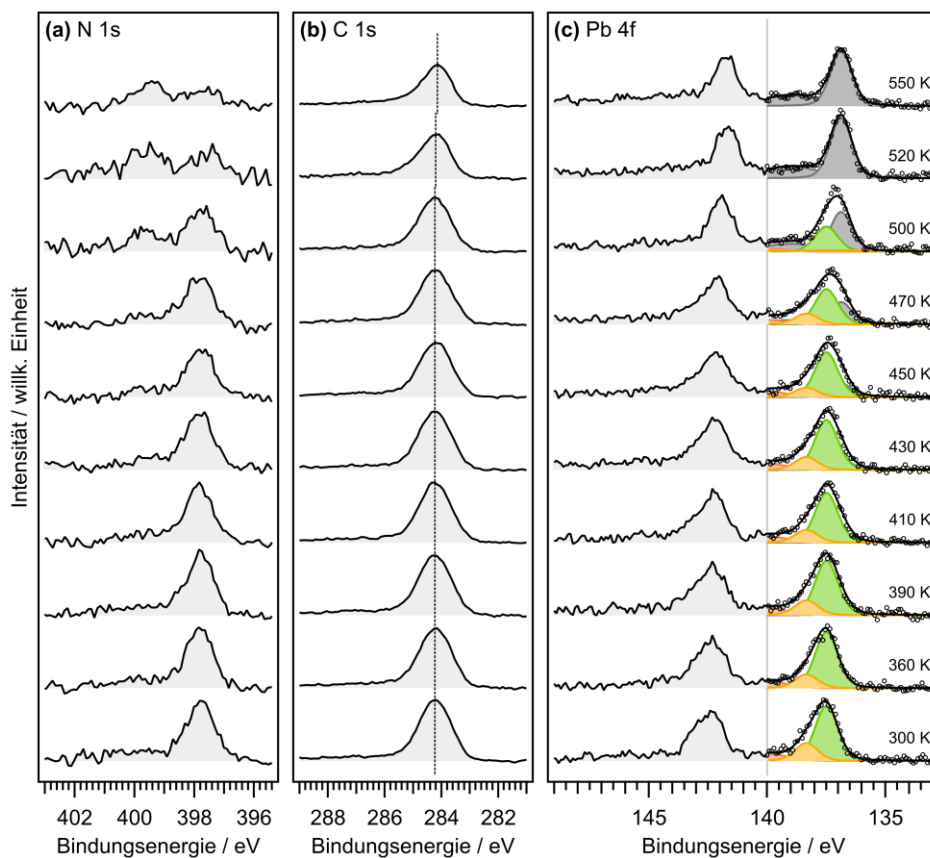


Abb. A-13.06: N 1s- (a), C 1s- (b) und Pb 4f-Spektren (c) einer Pb(TPP)-Monolage nach Erhitzen auf die angegebenen Temperaturen. Die Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb von 140.5 eV) wird durch eine Funktion des *metal-up*-Isomers (*beige*), des *metal-down*-Isomers (*grün*) und des Pb(0)-Signals (*grau*) beschrieben. Die vertikale Linie in (c) markiert die Position des C 1s-Signals.

A-13.07: Bestimmung der Aktivierungsenergie der Demetallierungsreaktion

Zur Bestimmung der Aktivierungsenergie E_A der Demetallierungsreaktion E_A wird das Blei(II)-Signal von Pb(TPP) relativ zum Blei(0)-Signal in der Pb $4f_{7/2}$ -Region berücksichtigt (Abb. 13.07, a). Die Reaktion kann in zwei Schritte unterteilt werden. Im ersten Schritt zwischen 360 K und 410 K wird lediglich ein kleiner Teil der Pb^{2+} -Zentren reduziert. Zwischen 430 K und 520 K im zweiten Schritt kommt es zur Reaktion der übrigen Pb^{2+} -Zentren. Die Aktivierungsenergie wird an dieser Stelle für den zweiten Schritt unter Berücksichtigung der Spektren von 430 K bis 500 K und unter der Annahme einer Reaktion erster Ordnung ermittelt. Mithilfe einer Arrhenius-Auftragung wird die Aktivierungsenergie $E_A = -(-11081 \text{ K}) \cdot R = 92 \text{ kJ/mol}$ und der präexponentielle Faktor $\nu = e^{16.816} \text{ s}^{-1} = 2 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ erhalten (Abb. 13.07, b).

Da der beobachteten Demetallierungsreaktion vermutlich ein komplexer Mechanismus zugrunde liegt, ist die hier vorgenommene Auswertung anhand der Arrhenius-Gleichung lediglich als Näherung zu betrachten.

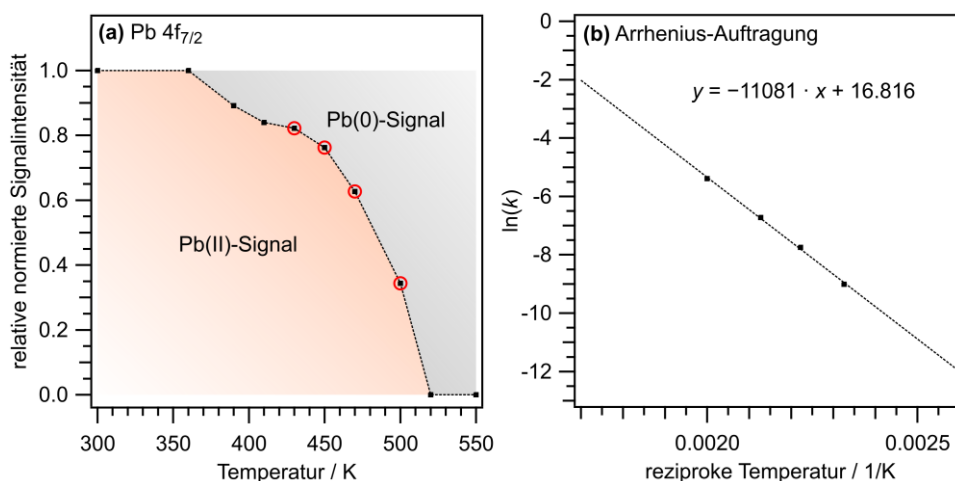


Abb. A-13.07: Temperaturabhängigkeit der Signalintensität des Blei(II)-Signals relativ zum Blei(0)-Signal der Pb(TPP)-Monolage auf der Au(111)-Oberfläche (a). Arrhenius-Auftragung auf Basis der experimentellen Daten zwischen 430 K und 500 K (b). Die in der Arrhenius-Auftragung berücksichtigten Datenpunkte in (a) sind markiert (rote Kreise).

A-13.08: Vergleich der Adsorbatstruktur einer Pb(TPP)-Monolage nach Erhitzen auf 550 K und einer H₂(TPP)-Monolage

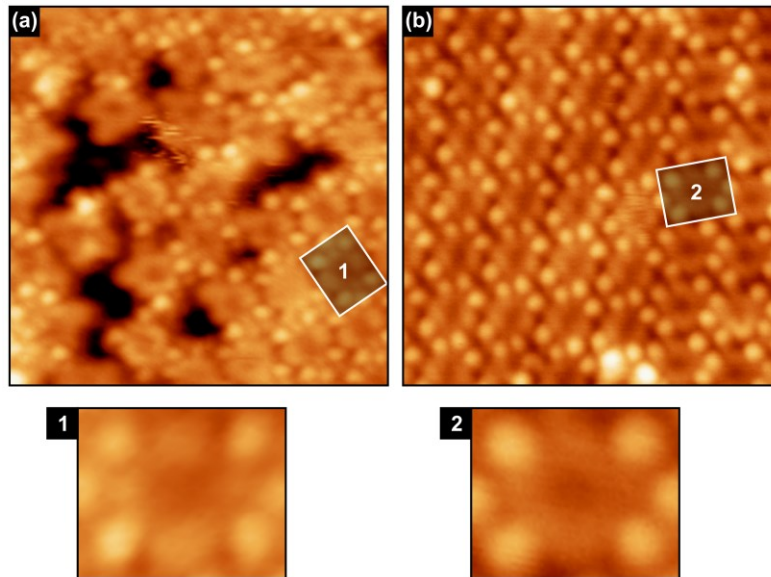


Abb. A-13.08: STM-Aufnahme einer Pb(TPP)-Monolage nach Erhitzen auf 550 K (a) und einer H₂(TPP)-Monolage nach Deposition bei 300 K (b). Durch je einen vergrößerten Bildausschnitt wird das Erscheinungsbild von (a) dem von H₂(TPP) in (b) gegenübergestellt. Tunnelparameter und Bildausschnitt: (a) $U = -1.40$ V, $I = -0.14$ nA, 10×10 nm²; (b) $U = -1.74$ V, $I = -0.16$ nA, 10×10 nm².

Anhang zu Kapitel 14

A-14.01: Untergrundkorrektur der Pb 4f-Region und der N 1s-Region

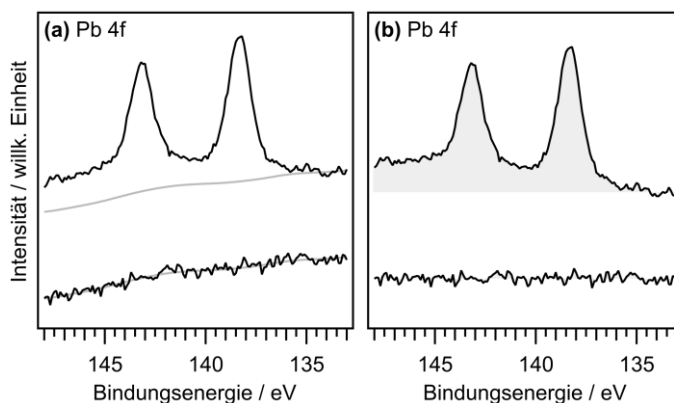


Abb. A-14.01: Untergrundkorrektur der Pb 4f-Region der Pb(TPP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche (*oben*) auf Basis des Spektrums der unbedeckten Oberfläche (*unten*). Spektren ohne Korrektur (*a*) und nach erfolgter Korrektur (*b*). Das jeweilige Spektrum ist als schwarze Linie und der Untergrund in (*a*) als graue Linie dargestellt.

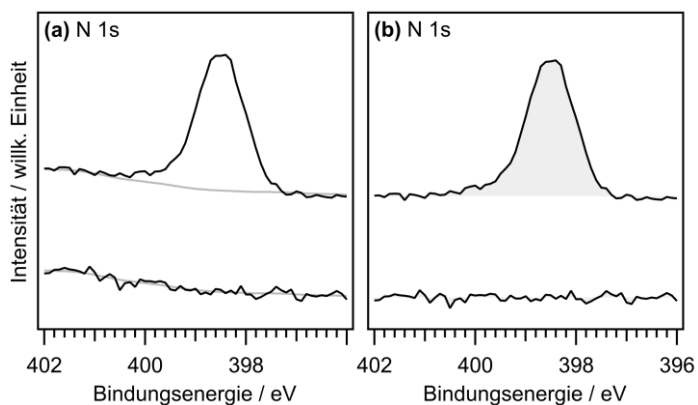


Abb. A-14.02: Untergrundkorrektur der N 1s-Region der Pb(TPP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche (*oben*) auf Basis des Spektrums der unbedeckten Oberfläche (*unten*). Spektren ohne Korrektur (*a*) und nach erfolgter Korrektur (*b*). Das jeweilige Spektrum ist als schwarze Linie und der Untergrund in (*a*) als graue Linie dargestellt.

A-14.02: XP-Spektren einer Heizreihe der Pb(TPP)-Monolage auf der Cu(111)-Oberfläche

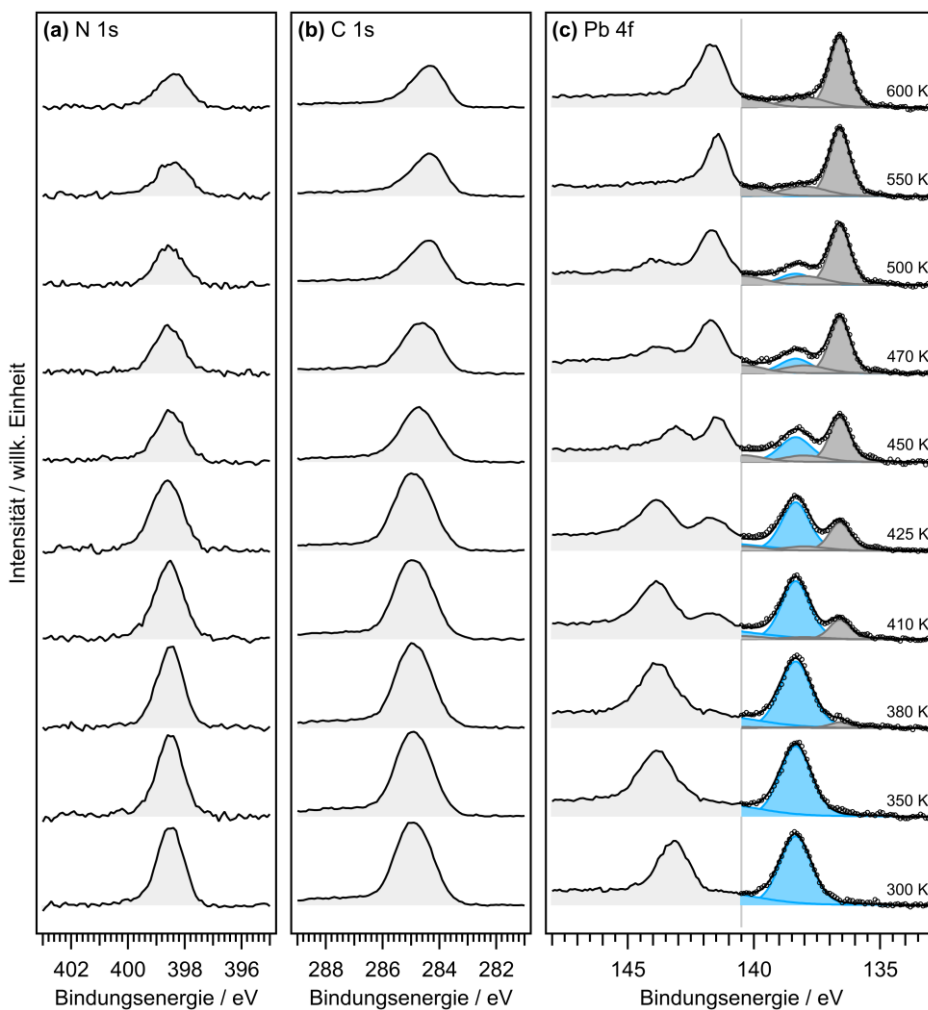


Abb. A-14.03: N 1s- (a), C 1s- (b) und Pb 4f-Spektren (c) einer Pb(TPP)-Monolage nach Erhitzen auf die jeweils angegebenen Temperaturen. Die Pb 4f_{7/2}-Region (unterhalb 140.5 eV) wird durch eine Funktion des Pb(II)-Signals von Pb(TPP) (blau) und des Pb(0)-Signals (grau) beschrieben.

A-14.03: Berechnete Adsorbatstruktur von Pb(TPP) und Cu(TPP) auf Cu(111)

Nach Vorbild der bereits bekannten invertierten Struktur der freien Base $H_2(TPP)^{[547]}$ kann die invertierte Struktur von Pb(TPP) auf der Cu(111)-Oberfläche anhand periodischer DFT-Rechnungen beschrieben werden (Abb. A-14.04, *a*). Die erhaltene Adsorbatstruktur bestätigt die Aufweitung des Porphyrinrings im Zuge der Ausbildung der invertierten Struktur, wodurch dem zentralen Pb^{2+} -Ion mehr Raum zur Verfügung steht. Dies führt zu einer Streckung der Pb–N-Bindungslängen von 2.4 Å in der Gasphase (*c*) auf 2.65 Å bzw. 2.62 Å in der Adsorbatstruktur. Die berechnete Adsorptionsenergie von $\Delta E_{\text{ads}} = -564$ kJ/mol setzt sich aus einem hohen dispersiven Anteil von $\Delta E_{\text{disp}} = -822$ kJ/mol und einem repulsiven elektronischen Anteil von $\Delta E_{\text{elektr}} = +258$ kJ/mol zusammen (Tabelle A-14.01).^{a)}

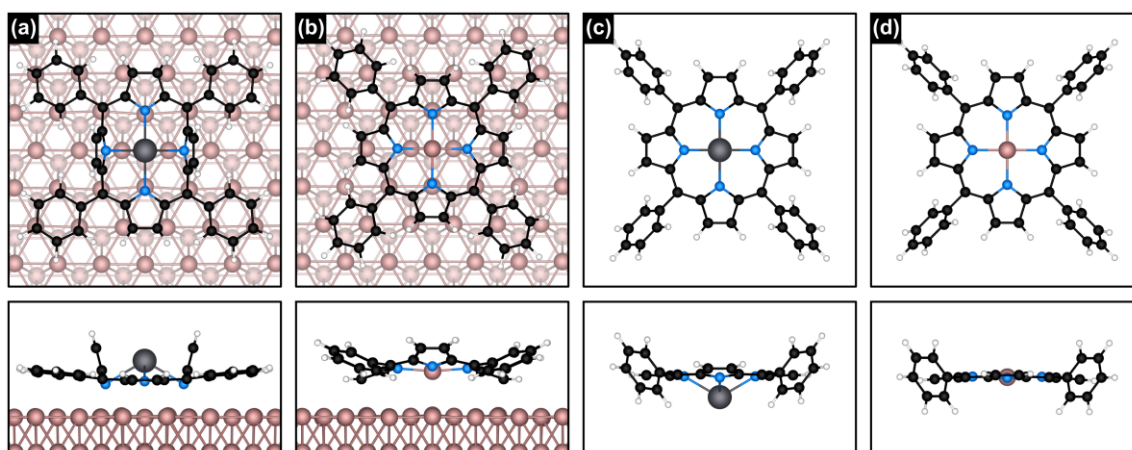


Abb. A-14.04: Berechnete invertierte Adsorbatstruktur von Pb(TPP) (*a*) und Sattelstruktur von Cu(TPP) (*b*) auf der Cu(111)-Oberfläche. Struktur von Pb(TPP) (*c*) und Cu(TPP) (*d*) in der Gasphase. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

Die Adsorbatstruktur von Cu(TPP) (Abb. A-14.04, *b*) als Produkt der Transmetallierungsreaktion besitzt im Vergleich zu Pb(TPP) eine niedrigere Adsorptionsenergie von $\Delta E_{\text{ads}} = -545$ kJ/mol, wobei der disperse Anteil mit $\Delta E_{\text{disp}} = -655.2$ kJ/mol deutlich kleiner wird. Die Reaktionsenergie der Transmetallierung ($Pb(TPP)_{\text{ads}} + Cu_{\text{ads}} \rightarrow Cu(TPP)_{\text{ads}} + Pb_{\text{ads}}$) liegt bei $\Delta E_{\text{R}} = -75$ kJ/mol und setzt sich aus einem positiven dispersiven Term von $\Delta E_{\text{R,disp}} = +157$ kJ/mol und einem elektronischen Term von $\Delta E_{\text{R,elektr}} = -232$ kJ/mol zusammen.

Tabelle A-14.01: Berechnete Energien von Pb(TPP) in der invertierten Adsorbatstruktur und Cu(TPP) in der Sattelstruktur auf der Cu(111)-Oberfläche. Theoretisches Niveau: PBE-D3(BJ)/PAW, *encut* = 400 eV.

	ΔE_{ads}	ΔE_{disp}	ΔE_{elektr}
Pb(TPP)	-564	-822	+258
Cu(TPP)	-545	-655	+110

^{a)} Der entsprechende Wert für die Adsorptionsenergie ΔE_{ads} ergibt sich aus der Energie der invertierten Adsorbatstruktur E_{inv} und der Energie von Pb(TPP) in der Gasphase E_{gas} nach $\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{inv}} - E_{\text{gas}}$.

**A-14.04: STM-Aufnahme einer Pb(TPP)-Submonolage (0.40 ML)
nach Erhitzen auf 450 K**

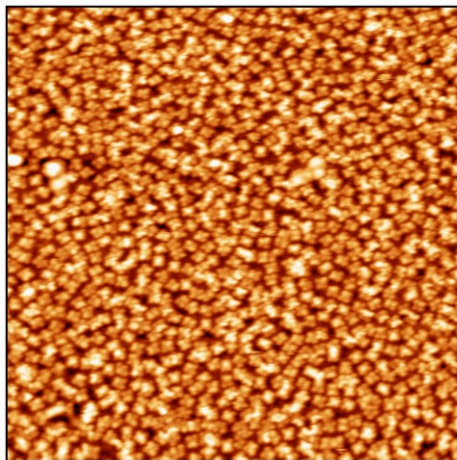


Abb. A-14.05: STM-Aufnahme einer Pb(TPP)-Submonolage (0.40 ML) nach Erhitzen auf 450 K. Tunnelparameter und Bildausschnitt: $U = 1.6 \text{ V}$, $I = 0.02 \text{ nA}$, $70 \times 70 \text{ nm}^2$.

Anhang B – Konstruktionszeichnungen

Anhang B-1.01: Quadrupolhalterungen

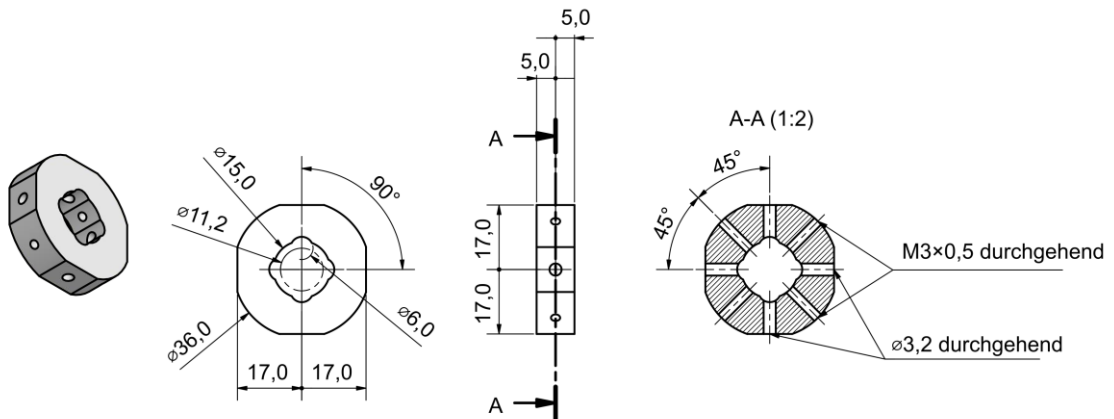


Abb. B-1.01: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung des elektrisch isolierenden Rings zur Halterung der Quadrupolstäbe (vorne). Material = Polyetheretherketon (PEEK); Alternativ ist auch eine Ausführung aus Keramik (Macor[®] oder Shapal[™]) möglich. Maßstab 1:2.

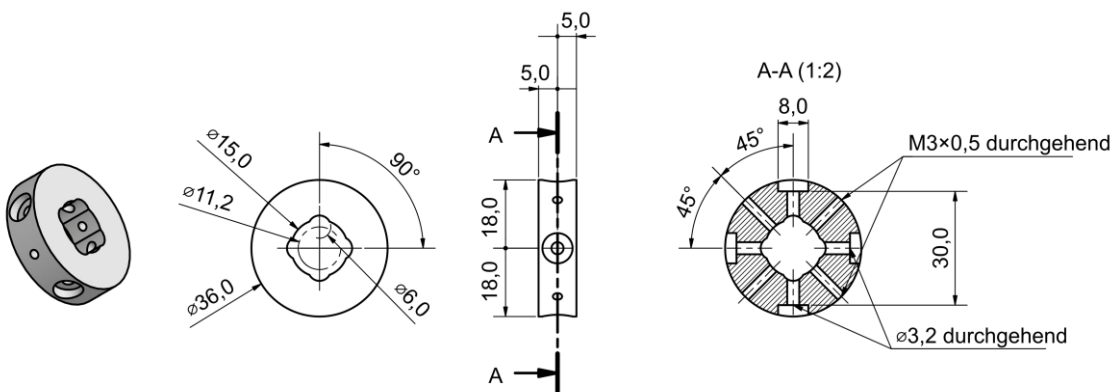


Abb. B-1.02: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung des elektrisch isolierenden Rings zur Halterung der Quadrupolstäbe (hinten). Material = Polyetheretherketon (PEEK); Alternativ ist auch eine Ausführung aus Keramik (Macor[®] oder Shapal[™]) möglich. Maßstab 1:2.

Anhang B-1.02: Detektorhalterung

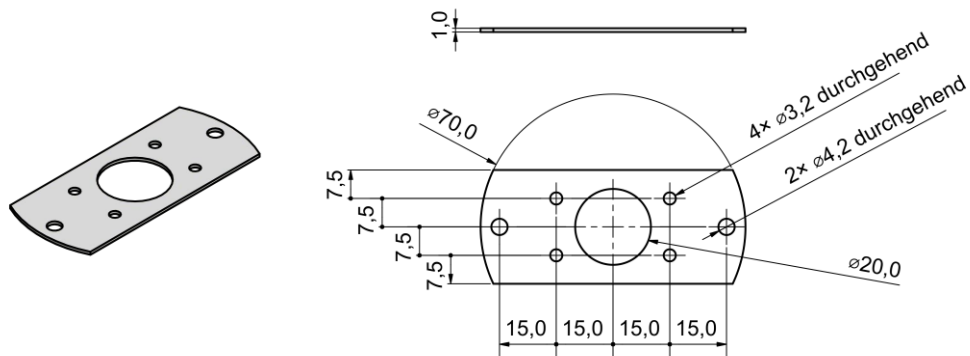


Abb. B-1.03: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung der Detektorhalterung. Material = Aluminium; Maßstab 1:2.

Anhang B-1.03: Probenaufnahme

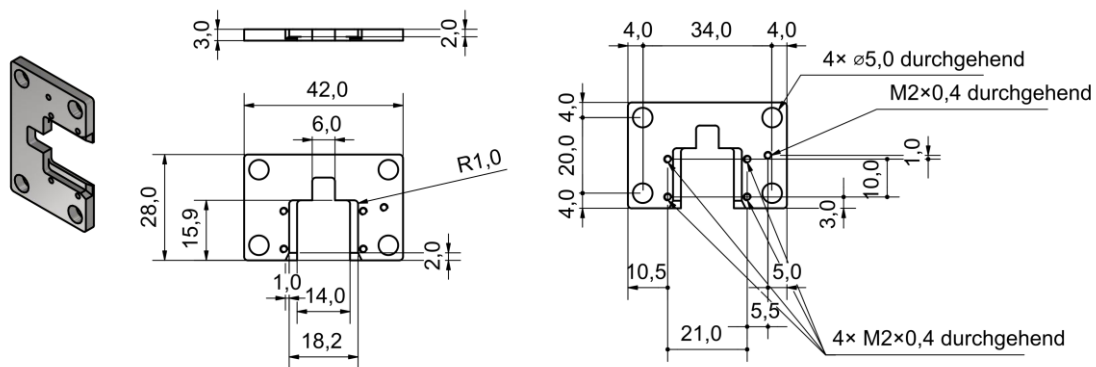


Abb. B-1.04: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung des Probenhalters. Material = Edelstahl 1.4404; Maßstab 1:2.

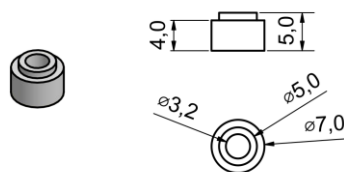


Abb. B-1.05: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung der Isolatoren. Material = PEEK, Macor® oder Shapal™; Maßstab 1:1.

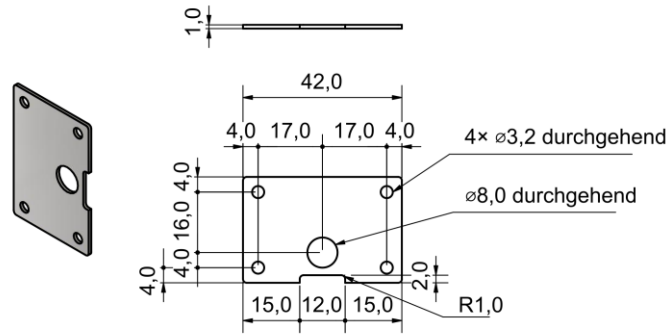


Abb. B-1.06: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung der Blende. Material = Edelstahl 1.4404; Maßstab 1:2.

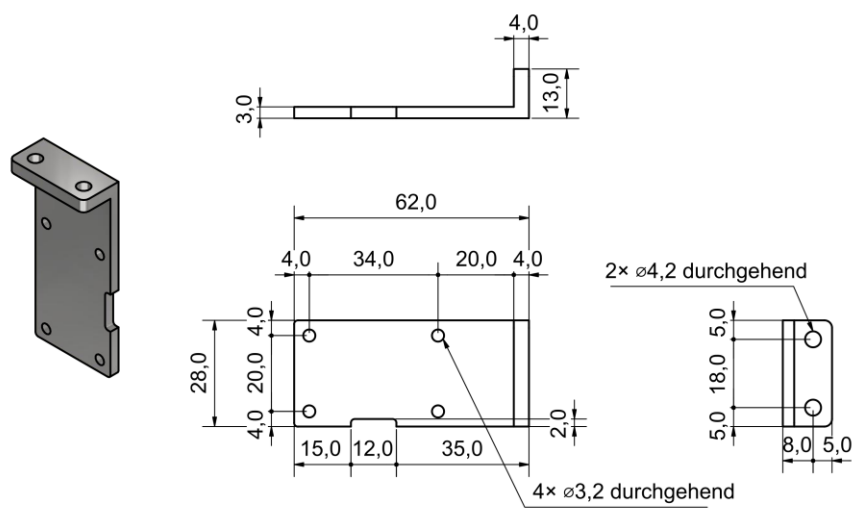


Abb. B-1.07: Isometrische Darstellung und Konstruktionszeichnung der Probenhalterbasis. Material = Edelstahl 1.4404; Maßstab 1:2.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Steffen, A. Sanderson, P. Tyson, J. Jäger, P. Matson, B. Moore, F. Oldfield, K. Richardson, H. J. Schellnhuber, B. L. Turner, R. J. Wasson, *Global Change and the Earth System*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2005**.
- [2] G. Herrington, *J. Ind. Ecol.* **2021**, *25*, 614–626.
- [3] Royal Society of Chemistry, *Chemistry for Tomorrow's World: A roadmap for the chemical sciences*, <https://www.rsc.org/globalassets/04-campaigning-outreach/tackling-the-worlds-challenges/roadmap.pdf> (abgerufen am 29.08.2022).
- [4] C. R. Bertozzi, C. J. Chang, B. G. Davis, M. Olvera de la Cruz, D. A. Tirrell, D. Zhao, *ACS Cent. Sci.* **2016**, *2*, 1–3.
- [5] H. Kroemer, *Rev. Mod. Phys.* **2001**, *73*, 783–793.
- [6] Vereinten Nationen, *General Assembly A/76/L.12*, <https://undocs.org/en/A/RES/76/14>, (abgerufen am 29.08.2022).
- [7] R. P. Feynman, *Eng. Sci.* **1960**, *23*, 22–36.
- [8] J. Lederberg, *Machines Smarter Than Men? Interview with Dr. Norbert Wiener, Noted Scientist*, U.S. News & World Report Inc., Washington, DC, **1964**.
- [9] P. M. Stanley, L. M. Strittmatter, A. M. Vickers, K. C. K. Lee, *Biotechnol. Adv.* **2020**, *45*, 107639.
- [10] L. Ceze, J. Nivala, K. Strauss, *Nat. Rev. Genet.* **2019**, *20*, 456–466.
- [11] F. Akram, I. ul Haq, H. Ali, A. T. Laghari, *Mol. Biol. Rep.* **2018**, *45*, 1479–1490.
- [12] Nanotechnology Advisory Panel, *The National Nanotechnology Initiative at Five Years: Assessment and Recommendations of the National Nanotechnology Advisory Panel*, President's Council Of Advisors On Science And Technology, Washington, D.C., **2005**.
- [13] P. Liu, A. L. Cottrill, D. Kozawa, V. B. Koman, D. Parviz, A. T. Liu, J. Yang, T. Q. Tran, M. H. Wong, S. Wang, M. S. Strano, *Nano Today* **2018**, *21*, 18–40.
- [14] B. Y. Xia, P. Yang, Y. Sun, Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. Yin, F. Kim, H. Yan, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 353–389.
- [15] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 89–112.
- [16] J.-M. Lehn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [17] J. Chen, N. C. Seeman, *Nature* **1991**, *350*, 631–633.
- [18] J. A. Stroschio, R. J. Celotta, *Science* **2004**, *306*, 242–247.
- [19] J. A. Stroschio, F. Tavazza, J. N. Crain, R. J. Celotta, A. M. Chaka, *Science* **2006**, *313*, 948–951.
- [20] R. J. Celotta, S. B. Balakirsky, A. P. Fein, F. M. Hess, G. M. Rutter, J. A. Stroschio, *Rev. Sci. Instrum.* **2014**, *85*, 121301.
- [21] L. Grill, M. Dyer, L. Laffrentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 687–691.

- [22] Q. Sun, L. M. Mateo, R. Robles, N. Lorente, P. Ruffieux, G. Bottari, T. Torres, R. Fasel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 16208–16214.
- [23] L. M. Mateo, Q. Sun, K. Eimre, C. A. Pignedoli, T. Torres, R. Fasel, G. Bottari, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 247–252.
- [24] E. Nardi, M. Koudia, S. Kezilebieke, J.-P. Bucher, M. Abel, in *On-Surface Synthesis, Advances in Atom and Single Molecule Machines* (Ed.: A. Gourdon), Springer International Publishing, Cham, **2016**, S. 115–129.
- [25] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie: Zur Funktion chemischer Elemente in Lebensprozessen*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [26] A. R. Battersby, *Nat. Prod. Rep.* **2000**, *17*, 507–526.
- [27] P. J. Brothers, M. O. Senge, A. Meindl, A. Ghosh, Ü. Isci, F. Dumoulin, C. Brückner, N. Hewage, D. T. Gryko, M. Tasior, T. D. Lash, A. Osuka, T. Tanaka, W. R. Scheidt, M. C. Simpson, N. I. Novikova, E. A. Ermilov, B. Röder, C. J. Medforth, M. Nakamura, T. Nyokong, S. Amanullah, C. Ghosh, S. G. Dey, A. Dey, H. Tamiaki, B. Kräutler, B. M. Jaun, *Fundamentals of Porphyrin Chemistry*, John Wiley & Sons Ltd, Hoboken, **2022**.
- [28] T. L. Poulos, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 3919–3962.
- [29] H. Scheer, in *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Applications* (Ed.: B. Grimm, R. J. Porra, W. Rüdiger, H. Scheer), Springer Netherlands, Dordrecht, **2006**, S. 1–26.
- [30] S. W. Ragsdale, *J. Biol. Chem.* **2009**, *284*, 18571–18575.
- [31] K. C. Bible, M. Buytendorp, P. D. Zierath, K. L. Rinehart, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1988**, *85*, 4582–4586.
- [32] W. Hieringer, K. Flechtner, A. Kretschmann, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, A. Görling, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 6206–6222.
- [33] J. M. Gottfried, *Surf. Sci. Rep.* **2015**, *70*, 259–379.
- [34] W. Auwärter, D. Écija, F. Klappenberger, J. V. Barth, *Nat. Chem.* **2015**, *7*, 105–120.
- [35] K. Siegbahn, K. Edvarson, *Nucl. Phys.* **1956**, *1*, 137–159.
- [36] D. W. Turner, M. I. Al Jobory, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3007–3008.
- [37] T. Koopmans, *Physica* **1934**, *1*, 104–113.
- [38] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, **2012**.
- [39] R. H. Ritchie, *Phys. Rev.* **1957**, *106*, 874–881.
- [40] N. Koch, A. Kahn, J. Ghijsen, J.-J. Pireaux, J. Schwartz, R. L. Johnson, A. Elschner, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 70–72.
- [41] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, K. Seki, *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 605–625.
- [42] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, F. Flores, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 144703.
- [43] H. Vázquez, Y. J. Dappe, J. Ortega, F. Flores, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *254*, 378–382.
- [44] X. Crispin, V. Geskin, A. Crispin, J. Cornil, R. Lazzaroni, W. R. Salaneck, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8131–8141.
- [45] O. T. Hofmann, G. M. Ränger, E. Zojer, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 20357–20365.
- [46] O. T. Hofmann, D. A. Egger, E. Zojer, *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4369–4374.
- [47] P. S. Bagus, D. Käfer, G. Witte, C. Wöll, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 126101.
- [48] A. Nefedov, C. Wöll, *Advanced Applications of NEXAFS Spectroscopy for Functionalized Surfaces*, Springer, Berlin, Heidelberg, **2013**.
- [49] J. Viefhaus, F. Scholz, S. Deinert, L. Glaser, M. Ilchen, J. Seltmann, P. Walter, F. Siewert, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **2013**, *710*, 151–154.

- [50] E. Giangrisostomi, R. Ovsyannikov, F. Sorgenfrei, T. Zhang, A. Lindblad, Y. Sassa, U. B. Cappel, T. Leitner, R. Mitzner, S. Svensson, N. Mårtensson, A. Föhlisch, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2018**, *224*, 68–78.
- [51] S. Speller, W. Heiland, M. Schleberger, *Exp. Methods Phys. Sci.* **2001**, *38*, 1–109.
- [52] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films*, Elsevier, **2002**, S. 417–494.
- [53] Y. Horio, in *Compendium of Surface and Interface Analysis* (Ed.: The Surface Science Society of Japan), Springer, Singapore, **2018**, S. 349–353.
- [54] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40*, 178–180.
- [55] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 57–61.
- [56] P. W. Atkins, J. de Paula, *Physikalische Chemie, Vierte Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2006**.
- [57] R. J. Hamers, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1989**, *40*, 531–559.
- [58] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6*, 57–59.
- [59] J. Tersoff, D. R. Hamann, *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 805–813.
- [60] T. E. Feuchtwang, P. H. Cutler, *Phys. Scr.* **1987**, *35*, 132–140.
- [61] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero, A. M. Baro, *Rev. Sci. Instrum.* **2007**, *78*, 013705.
- [62] S. R. Kachel, *Investigations of Metal/Organic Interfaces and Metalation Reactions of Organic Semiconductors*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2020**.
- [63] B. P. Klein, *Untersuchungen zur Adsorption von Azulen und Naphthalin auf Cu(111) und Ag(111)*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2016**.
- [64] D. A. King, *Surf. Sci.* **1975**, *47*, 384–402.
- [65] J. W. Niemantsverdriet, P. Dolle, K. Markert, K. Wandelt, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1987**, *5*, 875–878.
- [66] A. M. de Jong, J. W. Niemantsverdriet, *Surf. Sci.* **1990**, *233*, 355–365.
- [67] M. Schöniger, S. R. Kachel, J. Herritsch, P. Schröder, M. Hutter, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13665–13668.
- [68] H. Pleijel, *Nobel Lectures: Physics 1922-1941*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1965**.
- [69] E. Schrödinger, *Nobel Lecture: The Fundamental Idea of Wave Mechanics*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, **1933**.
- [70] D. Püschner, *Quantitative Rechenverfahren Der Theoretischen Chemie*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2017**.
- [71] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, **2017**.
- [72] J. Reinhold, *Quantentheorie Der Moleküle*, Springer Fachmedien, Wiesbaden, **2013**.
- [73] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.
- [74] W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2001**.
- [75] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133–A1138.
- [76] H. Schröder, A. Creon, T. Schwabe, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 3163–3170.
- [77] S. Grimme, *Adv. Rev.* **2011**, *1*, 211–228.
- [78] A. D. Becke, E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 154108.

- [79] J. R. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, H. N. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, G. Z. M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, J. H. J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. A. M. M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, E. B. Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, K. R. K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, J. M. A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, C. P. R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, G. A. V. J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, J. B. P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, D. J. F. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, *Gaussian 09 Revision C.01*, Gaussian Inc, Wallingford CT, **2009**.
- [80] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [81] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
- [82] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [83] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297.
- [84] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [85] N. M. O'boyle, A. L. Tenderholt, K. M. Langner, *J. Comput. Chem.* **2008**, *29*, 839–845.
- [86] T. Ziegler, A. Rauk, *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [87] L. Zhao, M. von Hopffgarten, D. M. Andrada, G. Frenking, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, 1–37.
- [88] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, *Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry*, Wiley-VCH, New York, **2000**.
- [89] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler, *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [90] G. te Velde, F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, C. Fonseca Guerra, S. J. A. van Gisbergen, J. G. Snijders, T. Ziegler, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [91] E. Van Lenthe, E. J. Baerends, *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [92] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15–50.
- [93] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558–561.
- [94] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [95] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B* **1989**, *40*, 3616–3621.
- [96] G. A. Andrienko, *Chemcraft - Graphical program for visualization of quantum chemistry computations*, <http://www.chemcraftprog.com>, (abgerufen am 29.08.2022).
- [97] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **2011**, *44*, 1272–1276.
- [98] S. Saito, A. Osuka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4342–4373.
- [99] J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175.
- [100] IUPAC, *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, IUPAC, Research Triangle Park, NC, **2006**, S. 2867.
- [101] E. Hückel, *Zeitschrift für Phys.* **1931**, *72*, 310–337.
- [102] E. Hückel, *Zeitschrift für Phys.* **1931**, *70*, 204–286.
- [103] E. Hückel, *Zeitschrift für Phys.* **1932**, *76*, 628–648.
- [104] F. Sondheimer, R. Wolovsky, Y. Amiel, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 274–284.
- [105] E. Vogel, H. D. Roth, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1964**, *76*, 145.
- [106] C. B. Storm, Y. Teklu, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1745–1747.
- [107] T. D. Lash, S. A. Jones, G. M. Ferrence, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12786–12787.
- [108] T. D. Lash, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2011**, *15*, 1093–1115.

- [109] A. Tulinsky, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 47–69.
- [110] S. Fatayer, F. Albrecht, Y. Zhang, D. Urbonas, D. Peña, N. Moll, L. Gross, *Science* **2019**, *365*, 142–145.
- [111] T. M. Krygowski, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, *33*, 70–78.
- [112] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1385–1419.
- [113] E. D. Raczynska, M. Hallman, K. Kolczyńska, T. M. Stepniewski, *Symmetry* **2010**, *2*, 1485–1509.
- [114] P. von Ragué Schleyer, C. Maerker, A. Dransfeld, H. Jiao, N. J. R. van Eikema Hommes, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [115] E. Steiner, P. W. Fowler, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 114–116.
- [116] Z. Chen, C. S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P. von Ragué Schleyer, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842–3888.
- [117] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowski, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 187–190.
- [118] M. K. Cyrański, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3773–3811.
- [119] Y. Yamamoto, A. Yamamoto, S. Y. Furuta, M. Horie, M. Kodama, W. Sato, K. Y. Akiba, S. Tsuzuki, T. Uchimar, D. Hashizume, F. Iwasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14540–14541.
- [120] Y. Yamamoto, Y. Hirata, M. Kodama, T. Yamaguchi, S. Matsukawa, K. Akiba, D. Hashizume, F. Iwasaki, A. Muranaka, M. Uchiyama, P. Chen, K. M. Kadish, N. Kobayashi, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12627–12638.
- [121] C. Liu, D. M. Shen, Q. Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5814–5815.
- [122] W. Suzuki, H. Kotani, T. Ishizuka, Y. Shiota, K. Yoshizawa, T. Kojima, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 1973–1977.
- [123] J. Kruszewski, T. M. Krygowski, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *13*, 3839–3842.
- [124] J. A. Cissell, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12212–12213.
- [125] J. A. Cissell, T. P. Vaid, G. P. A. Yap, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2401–2404.
- [126] S. Hiramatsu, S. Sugawara, S. Kojima, Y. Yamamoto, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2013**, *17*, 1183–1187.
- [127] J. A. Cissell, T. P. Vaid, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2367–2369.
- [128] A. Gebauer, D. Y. Dawson, J. Arnold, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 111–112.
- [129] P. Gao, Z. Chen, Z. Zhao-Karger, J. E. Mueller, C. Jung, S. Klyatskaya, T. Diemant, O. Fuhr, T. Jacob, R. J. Behm, M. Ruben, M. Fichtner, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 10341–10346.
- [130] M. Gosmann, B. Franck, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1986**, *25*, 1100–1101.
- [131] B. Franck, A. Nonn, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, *34*, 1795–1811.
- [132] A. W. Johnson, I. T. Kay, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* **1965**, *288*, 334–341.
- [133] A. W. Johnson, I. T. Kay, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1620.
- [134] J. L. Sessler, M. Cyr, A. K. Burrell, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 9661–9672.
- [135] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1972**, 2111–2116.
- [136] H. Rexhausen, A. Gossauer, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 275–275.
- [137] Y. Pareek, M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2012**, *45*, 1801–1816.
- [138] S. Cinar, B. Temelli, C. Unaleroglu, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 544–547.
- [139] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1355–1360.
- [140] E. Vogel, *Pure Appl. Chem.* **1993**, *65*, 143–152.
- [141] E. Vogel, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4278–4287.
- [142] A. Mahammed, J. J. Weaver, H. B. Gray, M. Abdelas, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 2077–2079.

- [143] J. A. Greco, A. Rossi, R. R. Birge, C. Brückner, *Photochem. Photobiol.* **2014**, *90*, 402–414.
- [144] Y. B. Yin, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1080*, 38–46.
- [145] H. Yang, R. Shi, L. Shang, T. Zhang, *Small Struct.* **2021**, *2*, 2100007.
- [146] M. Jurow, A. E. Schuckman, J. D. Batteas, C. M. Drain, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2297–2310.
- [147] I. Aviv, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2007**, 1987.
- [148] I. Aviv-Harel, Z. Gross, *Chem. – A Eur. J.* **2009**, *15*, 8382–8394.
- [149] A. B. Alemayehu, L. K. Hansen, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7608–7610.
- [150] J. H. Palmer, in *Molecular Electronic Structures of Transition Metal Complexes I. Structure and Bonding* (Ed.: D. Mingos, P. Day, J. Dahl), Springer, Berlin, Heidelberg, **2011**, S. 49–89.
- [151] D. Shimizu, A. Osuka, *Chem. Sci.* **2018**, *9*, 1408–1423.
- [152] S. Nardis, F. Mandoj, M. Stefanelli, R. Paolesse, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *388*, 360–405.
- [153] S. Ganguly, A. Ghosh, *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2003–2014.
- [154] S. Will, J. Lex, E. Vogel, H. Schmickler, J.-P. Gisselbrecht, C. Hauptmann, M. Bernard, M. Gorss, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 357–361.
- [155] K. E. Thomas, H. Vazquez-Lima, Y. Fang, Y. Song, K. J. Gagnon, C. M. Beavers, K. M. Kadish, A. Ghosh, *Chem. – A Eur. J.* **2015**, *21*, 16839–16847.
- [156] W. Sinha, M. G. Sommer, N. Deibel, F. Ehret, M. Bauer, B. Sarkar, S. Kar, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 13769–13774.
- [157] C. M. Lemon, M. Huynh, A. G. Maher, B. L. Anderson, E. D. Bloch, D. C. Powers, D. G. Nocera, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 2176–2180.
- [158] K. Pierloot, H. Zhao, S. Vancoillie, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 10316–10329.
- [159] A. Ghosh, T. Wondimagegn, A. B. J. Parusel, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 5100–5104.
- [160] D. B. Berezin, D. R. Karimov, V. P. Barannikov, A. S. Semeikin, *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, *85*, 2171–2176.
- [161] K. Diller, F. Klappenberger, F. Allegretti, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, A. Wiengarten, S. Joshi, K. Seufert, D. Ećija, W. Auwärter, J. V. Barth, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 0–9.
- [162] K. Diller, F. Klappenberger, F. Allegretti, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, D. A. Duncan, R. J. Maurer, J. A. Lloyd, S. C. Oh, K. Reuter, J. V. Barth, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 144703.
- [163] M. Müller, K. Diller, R. J. Maurer, K. Reuter, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 024701.
- [164] W. Auwärter, K. Seufert, F. Bischoff, D. Ećija, S. Vijayaraghavan, S. Joshi, F. Klappenberger, N. Samudrala, J. V. Barth, *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7*, 41–46.
- [165] S. Ditze, M. Stark, F. Buchner, A. Aichert, N. Jux, N. Luckas, A. Görling, W. Hieringer, J. Hornegger, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1609–1616.
- [166] A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Ećija, K. Diller, F. Allegretti, F. Bischoff, S. Fischer, D. A. Duncan, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R. G. Acres, T. H. Ngo, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9346–9354.
- [167] K. Seufert, F. McBride, S. Jaekel, B. Wit, S. Haq, A. Steiner, P. Poli, M. Persson, R. Raval, L. Grill, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16690–16698.
- [168] F. Bischoff, Y. He, K. Seufert, D. Stassen, D. Bonifazi, J. V. Barth, W. Auwärter, *Chem. – A Eur. J.* **2016**, *22*, 15298–15306.
- [169] K. Diller, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, F. Allegretti, J. V. Barth, W. Auwärter, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 1629–1656.
- [170] H. Marbach, *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 2649–2658.
- [171] C. Bürker, A. Franco-Cañellas, K. Broch, T. L. Lee, A. Gerlach, F. Schreiber, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 13659–13666.

- [172] M. Stark, S. Ditze, M. Lepper, L. Zhang, H. Schlott, F. Buchner, M. Röckert, M. Chen, O. Lytken, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10225–8.
- [173] S. Ditze, M. Stark, M. Drost, F. Buchner, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 10898–10901.
- [174] C. M. Doyle, S. A. Krasnikov, N. N. Sergeeva, A. B. Preobrajenski, N. A. Vinogradov, Y. N. Sergeeva, M. O. Senge, A. A. Cafolla, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12134.
- [175] J. Xiao, S. Ditze, M. Chen, F. Buchner, M. Stark, M. Drost, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 12275–12282.
- [176] M. Röckert, M. Franke, Q. Tariq, S. Ditze, M. Stark, P. Uffinger, D. Wechsler, U. Singh, J. Xiao, H. Marbach, H.-P. Steinrück, O. Lytken, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 8948–8953.
- [177] M. Röckert, S. Ditze, M. Stark, J. Xiao, H.-P. Steinrück, H. Marbach, O. Lytken, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1661–1667.
- [178] R. González-Moreno, C. Sánchez-Sánchez, M. Trelka, R. Otero, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, M. Ruiz-Bermejo, A. García-Lekue, J. Á. Martín-Gago, C. Rogero, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 6849–6854.
- [179] L. Smykalla, P. Shukryna, D. R. T. Zahn, M. Hietschold, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17228–17234.
- [180] B. Cirera, B. de la Torre, D. Moreno, M. Ondráček, R. Zbořil, R. Miranda, P. Jelínek, D. Ěcija, *Chem. Mater.* **2019**, *31*, 3248–3256.
- [181] D. Sen, P. Błoński, B. D. La Torre, P. Jelínek, M. Otyepka, *Nanoscale Adv.* **2020**, *2*, 2986–2991.
- [182] A. Goldoni, C. A. Pignedoli, G. Di Santo, C. Castellarin-Cudia, E. Magnano, F. Bondino, A. Verdini, D. Passerone, *ACS Nano* **2012**, *6*, 10800–10807.
- [183] S. Ditze, M. Röckert, F. Buchner, E. Zillner, M. Stark, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Nanotechnology* **2013**, *24*, 115305.
- [184] J. Köbl, T. Wang, C. Wang, M. Drost, F. Tu, Q. Xu, H. Ju, D. Wechsler, M. Franke, H. Pan, H. Marbach, H. Steinrück, J. Zhu, O. Lytken, *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 6103–6105.
- [185] G. Lovat, D. Forrer, M. Abadia, M. Dominguez, M. Casarin, C. Rogero, A. Vittadini, L. Floreano, *Nanoscale* **2017**, *9*, 11694–11704.
- [186] D. Wechsler, C. C. Fernández, Q. Tariq, N. Tsud, K. C. Prince, F. J. Williams, H. Steinrück, O. Lytken, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 13197–13201.
- [187] J. Schneider, M. Franke, M. Gurrath, M. Röckert, T. Berger, J. Bernardi, B. Meyer, H.-P. Steinrück, O. Lytken, O. Diwald, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 1744–1749.
- [188] C. Wang, R. Wang, J. Hauns, T. Fauster, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 14167–14175.
- [189] L. Egger, M. Hollerer, C. S. Kern, H. Herrmann, P. Hurdax, A. Haags, X. Yang, A. Gottwald, M. Richter, S. Soubatch, F. S. Tautz, G. Koller, P. Puschnig, M. G. Ramsey, M. Sterrer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 5078–5082.
- [190] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5644–5645.
- [191] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9476–9483.
- [192] P. Borghetti, G. Di Santo, C. Castellarin-Cudia, M. Fanetti, L. Sangaletti, E. Magnano, F. Bondino, A. Goldoni, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 1–10.
- [193] A. Baklanov, M. Garnica, A. Robert, M. L. Bocquet, K. Seufert, J. T. Kühle, P. T. P. Ryan, F. Haag, R. Kakavandi, F. Allegretti, W. Auwärter, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1871–1881.
- [194] Ö. Sağlam, G. Yetik, J. Reichert, J. V. Barth, A. C. Papageorgiou, *Surf. Sci.* **2016**, *646*, 26–30.
- [195] A. C. Papageorgiou, K. Diller, S. Fischer, F. Allegretti, F. Klappenberger, S. C. Oh, Ö. Sağlam, J. Reichert, A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 8751–8758.

- [196] S. Kuck, G. Hoffmann, M. Bröring, M. Fechtel, M. Funk, R. Wiesendanger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14072–14073.
- [197] S. Kuck, M. Probst, M. Funk, M. Bröring, G. Hoffmann, R. Wiesendanger, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **2010**, *28*, 795–798.
- [198] F. Wu, J. Liu, P. Mishra, T. Komeda, J. Mack, Y. Chang, N. Kobayashi, Z. Shen, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–8.
- [199] M. Schmid, M. Zugermeier, J. Herritsch, B. P. Klein, C. K. Krug, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Kothe, P. Schweyen, M. Bröring, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10392–10399.
- [200] M. Paszkiewicz, T. Biktagirov, H. Aldahhak, F. Allegretti, E. Rauls, W. Schöfberger, W. G. Schmidt, J. V. Barth, U. Gerstmann, F. Klappenberger, *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 6412–6420.
- [201] M. Rashidi, S. Müllegger, M. Roithner, W. Schöfberger, R. Koch, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 91–94.
- [202] S. Tebi, H. Aldahhak, G. Serrano, W. Schöfberger, E. Rauls, W. G. Schmidt, R. Koch, S. Müllegger, *Nanotechnology* **2015**, *27*, 025704.
- [203] S. Tebi, M. Paszkiewicz, H. Aldahhak, F. Allegretti, S. Gonglach, M. Haas, M. Waser, P. S. Deimel, P. C. Aguilar, Y. Q. Zhang, A. C. Papageorgiou, D. A. Duncan, J. V. Barth, W. G. Schmidt, R. Koch, U. Gerstmann, E. Rauls, F. Klappenberger, W. Schöfberger, S. Müllegger, *ACS Nano* **2017**, *11*, 3383–3391.
- [204] H. Aldahhak, M. Paszkiewicz, F. Allegretti, D. A. Duncan, S. Tebi, P. S. Deimel, P. Casado Aguilar, Y. Q. Zhang, A. C. Papageorgiou, R. Koch, J. V. Barth, W. G. Schmidt, S. Müllegger, W. Schöfberger, F. Klappenberger, E. Rauls, U. Gerstmann, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2192–2200.
- [205] H. Aldahhak, M. Paszkiewicz, E. Rauls, F. Allegretti, S. Tebi, A. C. Papageorgiou, Y. Q. Zhang, L. Zhang, T. Lin, T. Paintner, R. Koch, W. G. Schmidt, J. V. Barth, W. Schöfberger, S. Müllegger, F. Klappenberger, U. Gerstmann, *Chem. - A Eur. J.* **2018**, *24*, 6787–6797.
- [206] P. S. Deimel, P. C. Aguilar, M. Paszkiewicz, D. A. Duncan, J. V. Barth, F. Klappenberger, W. Schöfberger, F. Allegretti, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 11219–11222.
- [207] L. Scudiero, D. E. Barlow, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 996–1003.
- [208] L. Scudiero, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17516–17520.
- [209] Y. Bai, F. Buchner, I. Kellner, M. Schmid, F. Vollnhals, H.-P. Steinrück, H. Marbach, J. Michael Gottfried, *New J. Phys.* **2009**, *11*, 125004.
- [210] M. Fanetti, A. Calzolari, P. Vilmercati, C. Castellarin-Cudia, P. Borghetti, G. Di Santo, L. Floreano, A. Verdini, A. Cossaro, I. Vobornik, E. Annese, F. Bondino, S. Fabris, A. Goldoni, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 11560–11568.
- [211] B. Chilukuri, U. Mazur, K. W. Hipps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14096–14107.
- [212] L. G. Teugels, L. G. Avila-Bront, S. J. Sibener, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 2826–2834.
- [213] J. Herritsch, *Metallierungsreaktionen zyklischer Tetrapyrrole auf der Ag(111)- und der Cu(111)-Oberfläche*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2018**.
- [214] P. G. Gassman, A. Ghosh, J. Almlöf, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9990–10000.
- [215] R. Zandoni, T. Boschi, S. Licoccia, R. Paolesse, P. Tagliatesta, *Inorganica Chim. Acta* **1988**, *145*, 175–177.
- [216] A. Schöll, Y. Zou, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14741–14748.
- [217] Y. Zou, L. Kilian, A. Schöll, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, *Surf. Sci.* **2006**, *600*, 1240–1251.
- [218] F. S. Tautz, *Prog. Surf. Sci.* **2007**, *82*, 479–520.
- [219] M.-N. Shariati, J. Lüder, I. Bidermane, S. Ahmadi, E. Göthelid, P. Palmgren, B. Sanyal, O. Eriksson, M. N. Piancastelli, B. Brena, C. Puglia, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 7018–7025.
- [220] S. K. M. Henze, O. Bauer, T.-L. Lee, M. Sokolowski, F. S. Tautz, *Surf. Sci.* **2007**, *601*, 1566–1573.
- [221] M. Chen, *Surface-Assisted Chemistry at Interfaces between Metals and Organic Thin Films*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2016**.

- [222] M. Zugermeier, *Reactive Aromatic Molecules on Metal Surfaces: Syntheses, Reactions and Structures, Dissertation*, Philipps-Universität Marburg, **2018**.
- [223] M. Zugermeier, J. Herritsch, J.-N. Luy, M. Chen, B. P. Klein, F. Niefind, P. Schweyen, M. Bröring, M. Schmid, R. Tonner, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 13825–13836.
- [224] D. A. Duncan, P. Casado Aguilar, M. Paszkiewicz, K. Diller, F. Bondino, E. Magnano, F. Klappenberger, I. Piš, A. Rubio, J. V. Barth, A. Pérez Paz, F. Allegretti, *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 094702.
- [225] M. Gouterman, G. H. Wagnière, L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **1963**, *11*, 108–127.
- [226] P. Borghetti, G. Di Santo, C. Castellarin-Cudia, M. Fanetti, L. Sangaletti, E. Magnano, F. Bondino, A. Goldoni, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 1–10, Supporting Material.
- [227] M. Hollerer, D. Lüftner, P. Hurdax, T. Ules, S. Soubatch, F. S. Tautz, G. Koller, P. Puschnig, M. Sterrer, M. G. Ramsey, *ACS Nano* **2017**, *11*, 6252–6260.
- [228] P. Hurdax, M. Hollerer, P. Puschnig, D. Lüftner, L. Egger, M. G. Ramsey, M. Sterrer, *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000592.
- [229] F. Bischoff, K. Seufert, W. Auwärter, S. Joshi, S. Vijayaraghavan, D. Écija, K. Diller, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, F. Allegretti, D. A. Duncan, F. Klappenberger, F. Blobner, R. Han, J. V. Barth, *ACS Nano* **2013**, *7*, 3139–3149.
- [230] O. V. Molodtsova, M. Grobosch, M. Knupfer, V. Y. Aristov, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 244103.
- [231] B. P. Klein, N. J. van der Heijden, S. R. Kachel, M. Franke, C. K. Krug, K. K. Greulich, L. Ruppenthal, P. Müller, P. Rosenow, S. Parhizkar, F. C. Bocquet, M. Schmid, W. Hieringer, R. J. Maurer, R. Tonner, C. Kumpf, I. Swart, J. M. Gottfried, *Phys. Rev. X* **2019**, *9*, 011030.
- [232] T. Breuer, M. Klues, G. Witte, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2015**, *204*, 102–115.
- [233] M. Epshtein, V. Scutelnic, Z. Yang, T. Xue, M. L. Vidal, A. I. Krylov, S. Coriani, S. R. Leone, *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 9524–9531.
- [234] B. P. Klein, S. J. Hall, R. J. Maurer, *J. Phys. Condens. Matter* **2021**, *33*, 154005.
- [235] L. Triguero, O. Plashkevych, L. G. M. Pettersson, H. Ågren, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **1999**, *104*, 195–207.
- [236] N. Pueyo Bellafont, P. S. Bagus, F. Illas, *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 214102.
- [237] M. Stener, A. Lisini, P. Decleva, *Chem. Phys.* **1995**, *191*, 141–154.
- [238] C.-H. Hu, D. P. Chong, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *262*, 729–732.
- [239] P. Schweyen, K. Brandhorst, R. Wicht, B. Wolfram, M. Bröring, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 8213–8216.
- [240] D. Jacob, M. Soriano, J. J. Palacios, *Phys. Rev. B* **2013**, *88*, 134417.
- [241] R. J. Maurer, K. Reuter, *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 044003.
- [242] Z. Xu, J. Liu, S. Hou, Y. Wang, *Nanomaterials* **2020**, *10*, 2393.
- [243] R. Orłowski, M. Tasiór, O. Staszewska-Krajewska, Ł. Dobrzycki, W. Schilf, B. Ventura, M. K. Cyrański, D. T. Gryko, *Chem. - A Eur. J.* **2017**, *23*, 10195–10204.
- [244] J.-N. Luy, *Density Functional Studies of Tetrapyrroles on Ag(111)*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [245] X.-L. Zhou, J. M. White, B. E. Koel, *Surf. Sci.* **1989**, *218*, 201–210.
- [246] G. Lee, P. T. Sprunger, M. Okada, D. B. Poker, D. M. Zehner, E. W. Plummer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **1994**, *12*, 2119–2123.
- [247] A. Montoya, A. Schlunke, B. S. Haynes, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 17145–17154.
- [248] K. Flechtner, A. Kretschmann, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12110–12111.

- [249] C. Wäckerlin, D. Chylarecka, A. Kleibert, K. Müller, C. Iacovita, F. Nolting, T. A. Jung, N. Ballav, *Nat. Commun.* **2010**, *1*, 61.
- [250] C. Wäckerlin, K. Tarafder, J. Girovsky, J. Nowakowski, T. Hählen, A. Shchyrba, D. Siewert, A. Kleibert, F. Nolting, P. M. Oppeneer, T. A. Jung, N. Ballav, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 4568–4571.
- [251] A. Köbke, F. Gutzeit, F. Röhrich, A. Schlimm, J. Grunwald, F. Tuzcek, M. Studniarek, D. Longo, F. Choueikani, E. Otero, P. Ohresser, S. Rohlf, S. Johannsen, F. Diekmann, K. Rossnagel, A. Weismann, T. Jasper-Toennies, C. Näther, R. Herges, R. Berndt, M. Gruber, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 18–21.
- [252] S. R. Burema, K. Seufert, W. Auwärter, J. V. Barth, M.-L. Bocquet, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5273–5281.
- [253] A. G. Martynov, E. A. Safonova, A. Y. Tsivadze, Y. G. Gorbunova, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *387*, 325–347.
- [254] M. Bröring, F. Brégier, E. Cónsul Tejero, C. Hell, M. C. Holthausen, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 449–452.
- [255] H. Lim, K. E. Thomas, B. Hedman, K. O. Hodgson, A. Ghosh, E. I. Solomon, *Inorg. Chem.* **2019**, *58*, 6722–6730.
- [256] P. Yadav, M. Sankar, X. Ke, L. Cong, K. M. Kadish, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 10014–10022.
- [257] K. E. Thomas, N. S. Settineri, S. J. Teat, E. Steene, A. Ghosh, *ACS Omega* **2020**, *5*, 10176–10182.
- [258] I. K. Thomassen, L. J. McCormick, A. Ghosh, *ACS Omega* **2018**, *3*, 5106–5110.
- [259] K. Sudhakar, A. Mahammed, Q.-C. Chen, N. Fridman, B. Tumanskii, Z. Gross, *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3*, 2828–2836.
- [260] Y. K. Maurya, K. Noda, K. Yamasumi, S. Mori, T. Uchiyama, K. Kamitani, T. Hirai, K. Ninomiya, M. Nishibori, Y. Hori, Y. Shiota, K. Yoshizawa, M. Ishida, H. Furuta, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6883–6892.
- [261] A. Alemayehu, M. M. Conradie, A. Ghosh, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2012**, *16*, 695–704.
- [262] J. Li, C. Wäckerlin, S. Schnidrig, E. Joliat, R. Alberto, K. H. Ernst, *Helv. Chim. Acta* **2017**, *100*, 1–8.
- [263] L. Zhang, M. Lepper, M. Stark, R. Schuster, D. Lungerich, N. Jux, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Chem. - A Eur. J.* **2016**, *22*, 3347–3354.
- [264] K. Diller, F. Klappenberger, M. Marschall, K. Hermann, A. Nefedov, C. Wöll, J. V Barth, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 014705.
- [265] F. Xiang, C. Li, Z. Wang, X. Liu, D. Jiang, X. Leng, J. Ling, L. Wang, *Surf. Sci.* **2015**, *633*, 46–52.
- [266] T. Wähler, R. Schuster, J. Libuda, *Chem. - A Eur. J.* **2020**, *26*, 12445–12453.
- [267] B. W. Heinrich, G. Ahmadi, V. L. Müller, L. Braun, J. I. Pascual, K. J. Franke, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 4840–4843.
- [268] D. van Vörden, M. Lange, M. Schmuck, J. Schaffert, M. C. Cottin, C. A. Bobisch, R. Möller, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 211102.
- [269] B. Cirera, N. Giménez-Agulló, J. Björk, F. Martínez-Peña, A. Martín-Jimenez, J. Rodríguez-Fernandez, A. M. Pizarro, R. Otero, J. M. Gallego, P. Ballester, J. R. Galan-Mascaros, D. Eciija, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11002.
- [270] L. M. Arruda, M. E. Ali, M. Bernien, F. Nickel, J. Koppasch, C. Czekelius, P. M. Oppeneer, W. Kuch, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 14547–14555.
- [271] L. M. Arruda, M. E. Ali, M. Bernien, N. Hatter, F. Nickel, L. Kipgen, C. F. Hermanns, T. Bißwanger, P. Loche, B. W. Heinrich, K. J. Franke, P. M. Oppeneer, W. Kuch, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 12688–12696.
- [272] A. Riss, *Mechanistic Insights into Surface-Supported Chemical Reactions*, Springer International Publishing, Cham, **2018**.
- [273] M. Schmid, M. Zugermeier, J. Herritsch, B. P. Klein, C. K. Krug, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Kothe, P. Schweyen, M. Bröring, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 10392–10399.
- [274] T. Ding, E. A. Alemán, D. A. Modarelli, C. J. Ziegler, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7411–7417.

- [275] R. Goldschmidt, I. Goldberg, Y. Balazs, Z. Gross, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2006**, *10*, 76–86.
- [276] J. Xu, L. Zhu, H. Gao, C. Li, M. Zhu, Z. Jia, X. Zhu, Y. Zhao, S. Li, F. Wu, Z. Shen, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 11702–11706.
- [277] U. G. E. Perera, H. J. Kulik, V. Iancu, L. G. G. V. Dias da Silva, S. E. Ulloa, N. Marzari, S.-W. Hla, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 106601.
- [278] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [279] D. Osman, A. Cooke, T. R. Young, E. Deery, N. J. Robinson, M. J. Warren, *Biochim. Biophys. Acta* **2021**, *1868*, 118896.
- [280] P. G. Lenhert, D. C. Hodgkin, *Nature* **1961**, *192*, 937–938.
- [281] R. Scheffold, *Nachrichten aus Chemie, Tech. und Lab.* **1988**, *36*, 261–268.
- [282] H. Su, L. Walder, Z. Zhang, R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **1988**, *71*, 1073–1078.
- [283] J. Riquelme, K. Neira, J. F. Marco, P. Hermosilla-Ibáñez, W. Orellana, J. H. Zagal, F. Tasca, *Electrochim. Acta* **2018**, *265*, 547–555.
- [284] P. Sabhapathy, C.-C. Liao, W.-F. Chen, T.-C. Chou, I. Shown, A. Sabbah, Y.-G. Lin, J.-F. Lee, M.-K. Tsai, K.-H. Chen, L.-C. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7*, 7179–7185.
- [285] A. Ogawa, K. Oohora, T. Hayashi, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 14644–14652.
- [286] R. M. Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2373–2377.
- [287] R. M. Kellett, T. G. Spiro, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2378–2382.
- [288] T. Abe, F. Taguchi, H. Imaya, F. Zhao, J. Zhang, M. Kaneko, *Polym. Adv. Technol.* **1998**, *9*, 559–562.
- [289] C. H. Lee, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 8775–8777.
- [290] M. M. Roubelakis, D. K. Bediako, D. K. Dogutan, D. G. Nocera, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7737.
- [291] B. H. Solis, A. G. Maher, T. Honda, D. C. Powers, D. G. Nocera, S. Hammes-Schiffer, *ACS Catal.* **2014**, *4*, 4516–4526.
- [292] B. B. Beyene, S. B. Mane, C.-H. Hung, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 15067–15070.
- [293] B. B. Beyene, C.-H. Hung, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *410*, 213234.
- [294] M. Natali, A. Luisa, E. Iengo, F. Scandola, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 1842.
- [295] B. B. Beyene, S. B. Mane, C.-H. Hung, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, H481–H487.
- [296] M. Liao, S. Scheiner, *Mol. Phys.* **2003**, *101*, 1227–1238.
- [297] M.-S. Liao, T. Kar, S. M. Gorun, S. Scheiner, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7151–7161.
- [298] A. Ghosh, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3798–3881.
- [299] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, M. Parrinello, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 11–17.
- [300] S. Vancoillie, H. Zhao, V. T. Tran, M. F. A. Hendrickx, K. Pierloot, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 3961–3977.
- [301] D. K. Dogutan, R. McGuire, D. G. Nocera, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9178–9180.
- [302] B. Mondal, K. Sengupta, A. Rana, A. Mahammed, M. Botoshansky, S. G. Dey, Z. Gross, A. Dey, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3381–3387.
- [303] A. Mahammed, B. Mondal, A. Rana, A. Dey, Z. Gross, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2725–2727.
- [304] X. Li, H. Lei, X. Guo, X. Zhao, S. Ding, X. Gao, W. Zhang, R. Cao, *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4632–4641.
- [305] H. Lei, X. Li, J. Meng, H. Zheng, W. Zhang, R. Cao, *ACS Catal.* **2019**, *9*, 4320–4344.
- [306] A. Kumar, S. S. P. Varshney, A. Paul, S. Jeyaraman, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 11345–11351.
- [307] H. Lin, M. S. Hossain, S. Zhan, H. Liu, L. Si, *Appl. Organomet. Chem.* **2020**, *34*, 1–10.

- [308] S. Gonglach, S. Paul, M. Haas, F. Pillwein, S. S. Sreejith, S. Barman, R. De, S. Müllegger, P. Gerschel, U.-P. Apfel, H. Coskun, A. Aljabour, P. Stadler, W. Schöfberger, S. Roy, *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 3864.
- [309] M. Gottfried, H. Marbach, *Zeitschrift für Phys. Chemie* **2009**, *223*, 53–74.
- [310] L.-Q. Mo, X.-F. Huang, G. Huang, G.-P. Yuan, S.-J. Wei, *ChemistryOpen* **2019**, *8*, 104–113.
- [311] J. G. Kleingardner, B. Kandemir, K. L. Bren, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4–7.
- [312] T. Lukaszcyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3090–3098.
- [313] Y. Bai, M. Sekita, M. Schmid, T. Bischof, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 4336.
- [314] M. Schmid, A. Kaftan, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 945–949.
- [315] F. Buchner, K. Seufert, W. Auwärter, D. Heim, J. V Barth, K. Flechtner, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *ACS Nano* **2009**, *3*, 1789–1794.
- [316] M. Chen, H. Zhou, B. P. Klein, M. Zugermeier, C. K. Krug, H.-J. Drescher, M. Gorgoi, M. Schmid, J. M. Gottfried, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 30643–30651.
- [317] O. R. Zhelytsheva, D. V Surnin, D. E. Guy, F. Z. Gil'mutdinov, Y. V Ruts, V. I. Grebennikov, *Microsc. Microanal.* **2005**, *11*, 562–566.
- [318] A. Kudielka, M. Schmid, B. P. Klein, C. Pietzonka, J. M. Gottfried, B. Harbrecht, *J. Alloys Compd.* **2020**, *824*, 153925.
- [319] T. J. Chuang, C. R. Brundle, D. W. Rice, *Surf. Sci.* **1976**, *59*, 413–429.
- [320] D. C. Frost, C. A. McDowell, I. S. Woolsey, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 1473–1489.
- [321] Y. G. Borod'ko, S. I. Vetchinkin, S. L. Zimont, I. N. Ivleva, Y. M. Shul'ga, *Chem. Phys. Lett.* **1976**, *42*, 264–267.
- [322] T. Ivanova, A. Naumkin, A. Sidorov, I. Eremenko, M. Kiskin, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2007**, *156–158*, 200–203.
- [323] S. Ganguly, D. Renz, L. J. Giles, K. J. Gagnon, L. J. McCormick, J. Conradie, R. Sarangi, A. Ghosh, *Inorg. Chem.* **2017**, *56*, 14788–14800.
- [324] A. Wiengarten, K. Seufert, W. Auwärter, D. Ecija, K. Diller, F. Allegretti, F. Bischoff, S. Fischer, D. A. Duncan, A. C. Papageorgiou, F. Klappenberger, R. G. Acres, T. H. Ngo, J. V. Barth, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 9346–9354.
- [325] K. Diller, F. Klappenberger, F. Allegretti, A. C. Papageorgiou, S. Fischer, D. A. Duncan, R. J. Maurer, J. A. Lloyd, S. C. Oh, K. Reuter, J. V. Barth, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 1–8.
- [326] J. L. Craft, Y. C. Horng, S. W. Ragsdale, T. C. Brunold, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2004**, *9*, 77–89.
- [327] Z.-Y. Wu, T. Wang, Y.-S. Meng, Y. Rao, B.-W. Wang, J. Zheng, S. Gao, J.-L. Zhang, *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5953–5961.
- [328] Z.-Y. Wu, H. Xue, T. Wang, Y. Guo, Y.-S. Meng, X. Li, J. Zheng, C. Brückner, G. Rao, R. D. Britt, J.-L. Zhang, *ACS Catal.* **2020**, *10*, 2177–2188.
- [329] H. H. Inhoffen, J. Ullrich, H. A. Hoffmann, G. Klinzmann, *Tetrahedron Lett.* **1969**, *10*, 613–616.
- [330] C. Kieninger, K. Wurst, M. Podewitz, M. Stanley, E. Deery, A. D. Lawrence, K. R. Liedl, M. J. Warren, B. Kräutler, *Angew. Chem.* **2020**, *132*, 20304–20311.
- [331] W. S. Caughey, R. M. Deal, B. D. McLees, J. O. Alben, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1735–1736.
- [332] D. Kim, C. Kirmaier, D. Holten, *Chem. Phys.* **1983**, *75*, 305–322.
- [333] D. Kim, D. Holten, *Chem. Phys. Lett.* **1983**, *98*, 584–589.
- [334] L. X. Chen, W. J. H. Jäger, G. Jennings, D. J. Gosztota, A. Munkholm, J. P. Hessler, *Science* **2001**, *292*, 262–264.

- [335] S. Thies, C. Bornholdt, F. Köhler, F. D. Sönnichsen, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *Chem. - A Eur. J.* **2010**, *16*, 10074–10083.
- [336] S. Thies, H. Sell, C. Schütt, C. Bornholdt, C. Näther, F. Tuczek, R. Herges, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 16243–16250.
- [337] M. Dommaschk, F. Gutzeit, S. Boretius, R. Haag, R. Herges, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 12476–12478.
- [338] M. Dommaschk, V. Thoms, C. Schütt, C. Näther, R. Puttreddy, K. Rissanen, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 9390–9392.
- [339] M. Dommaschk, C. Näther, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2015**, *80*, 8496–8500.
- [340] C. Schütt, G. Heitmann, T. Wendler, B. Krahwinkel, R. Herges, *J. Org. Chem.* **2016**, *81*, 1206–1215.
- [341] M. K. Peters, R. Herges, *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 3177–3182.
- [342] E. F. Meyer, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1972**, *28*, 2162–2167.
- [343] R. G. Alden, B. A. Crawford, R. Doolen, M. R. Ondrias, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2070–2072.
- [344] X. Y. Li, R. S. Czernuszewicz, T. G. Spiro, J. R. Kincaid, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7012–7023.
- [345] J. A. Shelnutt, C. J. Medforth, M. D. Berber, K. M. Barkigia, K. M. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4077–4087.
- [346] K. K. Anderson, J. D. Hobbs, J. A. Shelnutt, L. Luo, K. D. Stanley, J. M. E. Quirke, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12346–12352.
- [347] W. Jentzen, M. C. Simpson, J. D. Hobbs, X. Song, J. A. Shelnutt, T. Ema, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, K. M. Smith, M. Veyrat, M. Mazzanti, R. Ramasseul, J. C. Marchon, T. Takeuchi, W. A. Goddard, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11085–11097.
- [348] C. M. Drain, S. Gentemann, J. A. Roberts, N. Y. Nelson, C. J. Medforth, S. Jia, M. C. Simpson, K. M. Smith, J. Fajer, J. A. Shelnutt, D. Holten, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3781–3791.
- [349] J. S. Evans, R. L. Musselman, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 5613–5629.
- [350] J. L. Hoard, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1973**, *206*, 18–31.
- [351] S. Nardis, D. Monti, R. Paolesse, *Mini-Rev. Org. Chem.* **2005**, *2*, 355–374.
- [352] T. Ito, Y. Hayashi, S. Shimizu, J. Shin, N. Kobayashi, H. Shinokubo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 8542–8545.
- [353] R. Grigg, A. W. Johnson, G. Shelton, *Chem. Commun.* **1968**, 1151.
- [354] R. Grigg, A. W. Johnson, G. Shelton, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1971**, *746*, 32–53.
- [355] Y. Murakami, Y. Matsuda, K. Sakata, S. Yamada, Y. Tanaka, Y. Aoyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 163–169.
- [356] B. van Oort, E. Tangen, A. Ghosh, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, *2004*, 2442–2445.
- [357] A. Ghosh, I. H. Wasbotten, W. Davis, J. C. Swarts, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005*, 4479–4485.
- [358] M. Bröring, S. Köhler, C. Kleeberg, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5740–5743.
- [359] R. Nozawa, H. Tanaka, W. Cha, Y. Hong, I. Hisaki, S. Shimizu, J. Shin, T. Kowalczyk, S. Irle, D. Kim, H. Shinokubo, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13620.
- [360] T. Yoshida, K. Takahashi, Y. Ide, R. Kishi, J. Fujiyoshi, S. Lee, Y. Hiraoka, D. Kim, M. Nakano, T. Ikeue, H. Yamada, H. Shinokubo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 2209–2213.
- [361] C. Wang, Q. Fan, S. Hu, H. Ju, X. Feng, Y. Han, H. Pan, J. Zhu, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 8291–8294.
- [362] M. Chen, X. Feng, L. Zhang, H. Ju, Q. Xu, J. Zhu, J. M. Gottfried, K. Ibrahim, H. Qian, J. Wang, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9908–9916.
- [363] M. Schmid, S. R. Kachel, B. P. Klein, N. Bock, P. Müller, R. Riedel, N. Hampp, J. M. Gottfried, *J. Phys. Condens. Matter* **2019**, *31*, 094002.

- [364] P. S. Johnson, J. M. García-Lastra, C. K. Kennedy, N. J. Jerrett, I. Boukahil, F. J. Himpsel, P. L. Cook, *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, 114706.
- [365] S. A. Krasnikov, A. B. Preobrajenski, N. N. Sergeeva, M. M. Brzhezinskaya, M. A. Nesterov, A. A. Cafolla, M. O. Senge, A. S. Vinogradov, *Chem. Phys.* **2007**, *332*, 318–324.
- [366] G. I. Svirskiy, N. N. Sergeeva, S. A. Krasnikov, N. A. Vinogradov, Y. N. Sergeeva, A. A. Cafolla, A. B. Preobrajenski, A. S. Vinogradov, *Phys. Solid State* **2017**, *59*, 368–377.
- [367] R. De Francesco, M. Stener, G. Fronzoni, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 2885–2894.
- [368] G. Fronzoni, G. Balducci, R. De Francesco, M. Romeo, M. Stener, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 18910–18919.
- [369] D. Lexa, M. Momenteau, J. Mispelter, J. M. Saveant, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 30–35.
- [370] G. S. Nahor, P. Neta, P. Hambright, L. R. Robinson, A. Harriman, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6659–6663.
- [371] Y. Han, H. Fang, H. Jing, H. Sun, H. Lei, W. Lai, R. Cao, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5457–5462.
- [372] G. Zamborlini, D. Lüftner, Z. Feng, B. Kollmann, P. Puschnig, C. Dri, M. Panighel, G. Di Santo, A. Goldoni, G. Comelli, M. Jugovac, V. Feyer, C. M. Schneidery, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 1–7.
- [373] G. Zamborlini, M. Jugovac, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, D. Lüftner, P. Puschnig, V. Feyer, C. M. Schneider, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13423–13426.
- [374] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends, **2007**, *15*, 1–86.
- [375] R. J. Cheng, P. Y. Chen, T. Lovell, T. Liu, L. Noodleman, D. A. Case, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6774–6783.
- [376] X. Yang, A. Wang, B. Qiao, J. Li, J. Liu, T. Zhang, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 1740–1748.
- [377] F. Chen, X. Jiang, L. Zhang, R. Lang, B. Qiao, *Chinese J. Catal.* **2018**, *39*, 893–898.
- [378] L. Li, X. Chang, X. Lin, Z. Zhao, J. Gong, *Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 8156–8178.
- [379] Q. Zhang, J. Guan, *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30*, 2000768.
- [380] L. Jiao, H. Jiang, *Chem* **2019**, *5*, 786–804.
- [381] Y. Wang, H. Yuan, Y. Li, Z. Chen, *Nanoscale* **2015**, *7*, 11633–11641.
- [382] Z. Shi, L. Wang, H. Xu, J. Wei, H. Yue, H. Dong, Y. Yin, S. Yang, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 12056–12059.
- [383] D. Zhang, W. Chen, Z. Li, Y. Chen, L. Zheng, Y. Gong, Q. Li, R. Shen, Y. Han, W.-C. Cheong, L. Gu, Y. Li, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 4274–4277.
- [384] S. Gong, C. Wang, P. Jiang, L. Hu, H. Lei, Q. Chen, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 13254–13262.
- [385] A. Ogunrinde, K. W. Hipps, L. Scudiero, *Langmuir* **2006**, *22*, 5697–5701.
- [386] S. Fatayer, R. G. A. Veiga, M. J. Prieto, E. Perim, R. Landers, R. H. Miwa, A. De Siervo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 18344–18352.
- [387] A. N. Mansour, *Surf. Sci. Spectra* **1994**, *3*, 221–230.
- [388] I. Cojocariu, H. M. Sturmeit, G. Zamborlini, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, E. D’Incecco, M. Stredansky, E. Vesselli, M. Jugovac, M. Cinchetti, V. Feyer, C. M. Schneider, *Appl. Surf. Sci.* **2020**, *504*, 144343.
- [389] H. M. Sturmeit, I. Cojocariu, M. Jugovac, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, A. Sala, G. Comelli, S. Moro, M. Stredansky, M. Corva, E. Vesselli, P. Puschnig, C. M. Schneider, V. Feyer, G. Zamborlini, M. Cinchetti, *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 8876–8886.
- [390] M. Stredansky, S. Moro, M. Corva, M. Jugovac, G. Zamborlini, V. Feyer, C. M. Schneider, I. Cojocariu, H. M. Sturmeit, M. Cinchetti, A. Verdini, A. Cossaro, L. Floreano, E. Vesselli, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 6297–6303.
- [391] C. M. Doyle, J. P. Cunniffe, S. A. Krasnikov, A. B. Preobrajenski, Z. Li, N. N. Sergeeva, M. O. Senge, A. A. Cafolla, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3447–3449.

- [392] A. Resta, R. Felici, M. Kumar, M. Pedio, *J. Non. Cryst. Solids* **2010**, *356*, 1951–1954.
- [393] R. Forker, M. Meissner, T. Fritz, *Soft Matter* **2017**, *13*, 1748–1758.
- [394] K. W. Hipps, X. Lu, X. D. Wang, U. Mazur, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11207–11210.
- [395] J. Herritsch, J.-N. Luy, S. Rohlf, M. Gruber, B. P. Klein, M. Kalläne, P. Schweyen, M. Bröring, K. Rossnagel, R. Tonner, J. M. Gottfried, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 061005.
- [396] G. Zamborlini, M. Jugovac, A. Cossaro, A. Verdini, L. Floreano, D. Lüftner, P. Puschnig, V. Feyer, C. M. Schneider, *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13423–13426.
- [397] I. Cojocariu, S. Carlotto, G. Zamborlini, M. Jugovac, L. Schio, L. Floreano, M. Casarin, V. Feyer, C. M. Schneider, *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9*, 12559–12565.
- [398] B. D. Baker Cortés, M. Enache, K. Küster, F. Studener, T. Lee, N. Marets, V. Bulach, M. W. Hosseini, M. Stöhr, *Chem. – A Eur. J.* **2021**, *27*, 12430–12436.
- [399] H. Gao, F. Wu, Y. Zhao, X. Zhi, Y. Sun, Z. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 3458–3467.
- [400] Q.-C. Chen, S. Fite, N. Fridman, B. Tumanskii, A. Mahammed, Z. Gross, *ACS Catal.* **2022**, 4310–4317.
- [401] M. Müller, K. Diller, R. J. Maurer, K. Reuter, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 1–7.
- [402] J. Arnold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 976.
- [403] D. Y. Dawson, J. Arnold, *J. Porphy. Phthalocyanines* **1997**, *01*, 121–124.
- [404] J. W. Buchler, J. Hüttermann, J. Löffler, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 71–77.
- [405] J. W. Buchler, P. Hammerschmitt, I. Kaufeld, J. Löffler, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2151–2159.
- [406] L. M. Berreau, J. A. Hays, V. G. Young, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 105–108.
- [407] D. Y. Dawson, H. Brand, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9797–9798.
- [408] K. M. Kane, C. R. Lorenz, D. M. Heilman, F. R. Lemke, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 669–673.
- [409] J. L. Thorman, I. A. Guzei, V. G. Young, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3814–3824.
- [410] D. S. Grubisha, I. A. Guzei, N. Al-Salim, P. D. W. Boyd, P. J. Brothers, L. K. Woo, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 4743–4745.
- [411] T. J. Foley, K. A. Abboud, J. M. Boncella, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 1704–1706.
- [412] J. A. Cissell, T. P. Vaid, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7841–7847.
- [413] S. N. Remello, F. Kuttassery, T. Hirano, Y. Nabetani, D. Yamamoto, S. Onuki, H. Tachibana, H. Inoue, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 20011–20020.
- [414] W. Li, H. Yao, K. Yan, G. Zheng, Z. Liang, Y.-M. Chiang, Y. Cui, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7436.
- [415] B.-Q. Li, S.-Y. Zhang, L. Kong, H.-J. Peng, Q. Zhang, *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707483.
- [416] H. Lin, L. Yang, X. Jiang, G. Li, T. Zhang, Q. Yao, G. W. Zheng, J. Y. Lee, *Energy Environ. Sci.* **2017**, *10*, 1476–1486.
- [417] M. Lee, H. Liu, D. Brandell, *Batter. Supercaps* **2020**, *3*, 1370–1376.
- [418] P. Albertus, S. Babinec, S. Litzelman, A. Newman, *Nat. Energy* **2018**, *3*, 16–21.
- [419] Y. Shen, Y. Zhang, S. Han, J. Wang, Z. Peng, L. Chen, *Joule* **2018**, *2*, 1674–1689.
- [420] K. Thanner, A. Varzi, D. Buchholz, S. J. Sedlmaier, S. Passerini, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 32851–32862.
- [421] Z. Tang, S. Li, Y. Li, H. Xu, Y. Yu, Y. Huang, J. Li, *Nano Energy* **2020**, *69*, 104399.
- [422] M. Nojabae, K. Küster, U. Starke, J. Popovic, J. Maier, *Small* **2020**, *16*, 2000756.
- [423] Y. Huang, R. Pan, D. Rehnlund, Z. Wang, L. Nyholm, *Adv. Energy Mater.* **2021**, *11*, 2003674.
- [424] B.-Q. Li, X.-R. Chen, X. Chen, C.-X. Zhao, R. Zhang, X.-B. Cheng, Q. Zhang, *Research* **2019**, *2019*, 1–11.

- [425] H. Yang, S. Zhang, L. Han, Z. Zhang, Z. Xue, J. Gao, Y. Li, C. Huang, Y. Yi, H. Liu, Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 5366–5375.
- [426] J. Arnold, D. Y. Dawson, C. C. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *30*, 2707–2713.
- [427] H. Brand, J. A. Capriotti, J. Arnold, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4334–4337.
- [428] D. J. DeFrees, K. Raghavachari, H. B. Schlegel, J. A. Pople, P. von Ragué Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 1857–1864.
- [429] M. W. Chase, Jr., *J. Phys. Chem. Ref. Data Monogr.* **1998**, *9*, 1–1951.
- [430] H. L. Buckley, W. A. Chomitz, B. Koszarna, M. Tasiar, D. T. Gryko, P. J. Brothers, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10766.
- [431] R. Padilla, H. L. Buckley, A. L. Ward, J. Arnold, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2922.
- [432] R. Padilla, H. L. Buckley, A. L. Ward, J. Arnold, *J. Porphy. Phthalocyanines* **2015**, *19*, 150–153.
- [433] J. Herritsch, S. R. Kachel, Q. Fan, M. Hutter, L. J. Heuplick, F. Münster, J. M. Gottfried, *Nanoscale* **2021**, *13*, 13241–13248.
- [434] P. Preuster, A. Alekseev, P. Wasserscheid, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2017**, *8*, 445–471.
- [435] D. Teichmann, W. Arlt, P. Wasserscheid, R. Freymann, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 2767.
- [436] W. Zhang, X. Zhang, Z. Huang, H.-W. Li, M. Gao, H. Pan, Y. Liu, *Adv. Energy Sustain. Res.* **2021**, *2*, 2100073.
- [437] Y. Yürüm, A. Taralp, T. N. Veziroglu, *Int. J. Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 3784–3798.
- [438] K. Gopalsamy, V. Subramanian, *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, *39*, 2549–2559.
- [439] T. Stergiannakos, E. Tylianakis, E. Klontzas, P. N. Trikalitis, G. E. Froudakis, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 8359–8363.
- [440] Y. An, Z. Zhang, H. Fei, X. Xu, S. Xiong, J. Feng, L. Ci, *J. Power Sources* **2017**, *363*, 193–198.
- [441] T. Liu, J. Zhang, W. Han, J. Zhang, G. Ding, S. Dong, G. Cui, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167*, 070527.
- [442] M. Schöniger, J. Herritsch, J. M. Gottfried, *unveröffentlichte Ergebnisse zur Lithiierung von H₃(HEDMC) mit Lithium – XP-Spektren*.
- [443] L. Neuhaus, *Metallierung von 3H-HEDMC auf der Au(111)-Oberfläche mit Hauptgruppenmetallen*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2020**.
- [444] S. Ooi, K. Ueta, T. Tanaka, A. Osuka, *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 578–588.
- [445] F. Fassioli, R. Dinshaw, P. C. Arpin, G. D. Scholes, *J. R. Soc. Interface* **2014**, *11*, 20130901.
- [446] P. M. Shih, *Curr. Biol.* **2015**, *25*, R855–R859.
- [447] R. Willstätter, *J. Am. Chem. Soc.* **1915**, *37*, 323–345.
- [448] H. Fischer, H. Wenderoth, *Justus Liebigs Ann. der Chemie* **1940**, *545*, 140–147.
- [449] I. Fleming, *Nature* **1967**, *216*, 151–152.
- [450] M. K. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* **1977**, *48*, 17–21.
- [451] P. Pospíšil, *Front. Plant Sci.* **2016**, *7*, 1–12.
- [452] K. D. Borah, J. Bhuyan, *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 6497–6509.
- [453] J. Bhuyan, S. Sarkar, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5410–5414.
- [454] S. A. Ikbāl, S. Brahma, S. P. Rath, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 9666–9676.
- [455] K. Ezzayani, A. Ben Khelifa, F. Ben Taheur, M. Guergueb, A. Mansour, J.-C. Daran, H. Nasri, *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *514*, 119960.
- [456] G. Di Filippo, A. Classen, R. Pöschel, T. Fauster, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 064702.
- [457] J. Hu, D. Huang, G. Zhang, G.-L. Song, X. Guo, *Corros. Sci.* **2012**, *63*, 367–378.

- [458] A. Mahammed, Z. Gross, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, *88*, 305–309.
- [459] X. Liu, A. Mahammed, U. Tripathy, Z. Gross, R. P. Steer, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *459*, 113–118.
- [460] D. Kowalska, X. Liu, U. Tripathy, A. Mahammed, Z. Gross, S. Hirayama, R. P. Steer, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2670–2676.
- [461] J. Vestfrid, M. Botoshansky, J. H. Palmer, A. C. Durrell, H. B. Gray, Z. Gross, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12899–12901.
- [462] Y. Yang, D. Jones, T. von Haimberger, M. Linke, L. Wagnert, A. Berg, H. Levanon, A. Zacarias, A. Mahammed, Z. Gross, K. Heyne, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1023–1029.
- [463] K. E. Brancato-Buentello, W. R. Scheidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 1456–1459.
- [464] C. H. Devillers, D. Lucas, A. K. D. Dime, Y. Rousselin, Y. Mugnier, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2404.
- [465] H. Peisert, A. Petershans, T. Chassé, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5703–5706.
- [466] D. Kolacyak, H. Peisert, T. Chassé, *Appl. Phys. A* **2009**, *95*, 173–178.
- [467] A. Migaou, B. Sarpi, M. Guiltat, K. Payen, R. Daineche, G. Landa, S. Vizzini, A. Hémercyck, *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 194708.
- [468] R. Moroni, F. Bisio, L. Mattera, *Appl. Surf. Sci.* **2003**, *212–213*, 224–229.
- [469] C. Tegenkamp, M. Michailov, J. Wollschläger, H. Pfnür, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, *151*, 40–48.
- [470] J. Shinar, V. Savvateev, in *Organic Light-Emitting Devices* (Ed.: J. Shinar), Springer, New York, **2004**, S. 1–41.
- [471] J. Shinar, R. Shinar, in *Comprehensive Nanoscience and Technology* (Ed.: D. Andrews, G. Scholes, G. Wiederrecht), Academic Press, **2011**, S. 73–107.
- [472] M. S. Weaver, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*, CRC Press, Boca Raton, **2017**.
- [473] E. W. Forsythe, Y. Gao, in *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials* (Ed.: H. S. Nalwa), Elsevier, London, **2001**, S. 285–327.
- [474] T. M. Brown, R. H. Friend, I. S. Millard, D. J. Lacey, J. H. Burroughes, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 174–176.
- [475] S. L. Lai, M. Y. Chan, C. S. Lee, S. T. Lee, *J. Appl. Phys.* **2003**, *94*, 7297–7299.
- [476] V.-E. Choong, Y. Park, N. Shivaparan, C. W. Tang, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **1997**, *71*, 1005–1007.
- [477] V.-E. Choong, M. G. Mason, C. W. Tang, Y. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **1998**, *72*, 2689–2691.
- [478] Y. Gao, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2010**, *68*, 39–87.
- [479] J. Zhu, P. Goetsch, N. Ruzycki, C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6432–6441.
- [480] J. Zhu, F. Bebensee, W. Hieringer, W. Zhao, J. H. Baricuatro, J. A. Farmer, Y. Bai, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, C. T. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13498–13507.
- [481] F. Bebensee, J. Zhu, J. H. Baricuatro, J. A. Farmer, Y. Bai, H.-P. Steinrück, C. T. Campbell, J. M. Gottfried, *Langmuir* **2010**, *26*, 9632–9639.
- [482] F. Bebensee, M. Schmid, H.-P. Steinrück, C. T. Campbell, J. M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12163–12165.
- [483] J. C. Sharp, F. Bebensee, J. H. Baricuatro, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 23781–23789.
- [484] J. C. Sharp, X. F. Feng, J. A. Farmer, Y. X. Guo, F. Bebensee, J. H. Baricuatro, E. Zillner, J. F. Zhu, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, C. T. Campbell, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 2953–2962.
- [485] S. R. Kachel, M. Schöniger, H. Zhou, H.-J. Drescher, C. K. Krug, L. Ruppenthal, B. P. Klein, M. Sachs, K. Gries, J. Hochstraßer, F. Fillsack, R. Riedel, N. Hampp, M. Schmid, J. M. Gottfried, *unveröffentlichte Ergebnisse: Examination of the Reaction Zone in a Metal–Organic Semiconductor Interface by Multi-Technique Approach: Characterization and Control of the Ca/6T Interphase.*

- [486] S. R. Kachel, M. Schöniger, J. M. Gottfried, *unveröffentlichte Ergebnisse zur Reaktion von H₂(TPP) mit Calcium*.
- [487] J. B. Allison, R. S. Becker, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 2675–2679.
- [488] L. Bonomo, M. L. Lehaire, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 771–774.
- [489] C. Allègre, G. Manhès, É. Lewin, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2001**, *185*, 49–69.
- [490] S. Harder, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3852–3876.
- [491] M. S. Hill, D. J. Liptrot, C. Weetman, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45*, 972–988.
- [492] A. G. M. Barrett, M. R. Crimmin, M. S. Hill, P. A. Procopiou, *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2010**, *466*, 927–963.
- [493] M. R. Crimmin, M. S. Hill, in *Topics in Organometallic Chemistry* (Ed.: S. Harder), **2013**, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg S. 191–241.
- [494] M. Arrowsmith, M. S. Hill, G. Kociok-Köhn, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 10548–10557.
- [495] D. Kalden, S. Krieck, H. Görls, M. Westerhausen, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 8089–8099.
- [496] S. Anga, J.-F. Carpentier, T. K. Panda, T. Roisnel, Y. Sarazin, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 57835–57843.
- [497] M. K. Barman, A. Baishya, S. Nembenna, *J. Organomet. Chem.* **2019**, *887*, 40–47.
- [498] T. X. Gentner, B. Rösch, K. Thum, J. Langer, G. Ballmann, J. Pahl, W. A. Donaubaueer, F. Hampel, S. Harder, *Organometallics* **2019**, *38*, 2485–2493.
- [499] P. Schüler, H. Görls, M. Westerhausen, S. Krieck, *Dalton Trans.* **2019**, *48*, 8966–8975.
- [500] Y. Sarazin, J.-F. Carpentier, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 2482–2505.
- [501] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751–767.
- [502] R. M. Gauvin, F. Buch, L. Delevoeye, S. Harder, *Chem. - A Eur. J.* **2009**, *15*, 4382–4393.
- [503] A. E. Platero Prats, V. A. de la Peña-O’Shea, M. Iglesias, N. Snejko, Á. Monge, E. Gutiérrez-Puebla, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 147–149.
- [504] C. Wöll, S. Chiang, R. J. Wilson, P. H. Lippel, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 7988–7991.
- [505] J. V. Barth, H. Brune, G. Ertl, R. J. Behm, *Phys. Rev. B* **1990**, *42*, 9307–9318.
- [506] P. Sayer, M. Gouterman, C. R. Connell, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 73–79.
- [507] K. M. Barkigia, J. Fajer, A. D. Adler, G. J. B. Williams, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 2057–2061.
- [508] M. J. Plater, S. Aiken, T. Gelbrich, M. B. Hursthouse, G. Bourhill, *Polyhedron* **2001**, *20*, 3219–3224.
- [509] O. Q. Munro, J. C. Bradley, R. D. Hancock, H. M. Marques, F. Marsicano, P. W. Wade, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7218–7230.
- [510] T. Yamaki, K. Nobusada, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2351–2355.
- [511] C. M. Lemon, P. J. Brothers, B. Boitrel, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6591.
- [512] S. Le Gac, B. Boitrel, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2016**, *20*, 117–133.
- [513] F. Dai, W. Fan, J. Bi, P. Jiang, D. Liu, X. Zhang, H. Lin, C. Gong, R. Wang, L. Zhang, D. Sun, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 61–65.
- [514] C. Zou, M.-H. Xie, G.-Q. Kong, C.-D. Wu, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 4850.
- [515] K. Lewandowska, D. Wróbel, A. Biadasz, R. Świetlik, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **2008**, *200*, 225–231.
- [516] S. Le Gac, V. Ndoiyom, L. Fusaro, V. Dorcet, B. Boitrel, *Chem. - A Eur. J.* **2019**, *25*, 845–853.
- [517] M. Hutter, *Reactions of Tetraphenylporphyrin with Lithium and Lead on Coinage Metal Surfaces*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2019**.
- [518] D. K. Lavalley, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *61*, 55–96.

- [519] D. K. Lavalley, *Comments Inorg. Chem.* **1986**, *5*, 155–174.
- [520] C. Sun, B. Hu, W. Zhou, S. Xu, Z. Liu, *Ultrason. Sonochem.* **2011**, *18*, 501–505.
- [521] A. Sperl, J. Kröger, R. Berndt, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6973–6978.
- [522] E. S. Dy, H. Kasai, *J. Phys. Condens. Matter* **2007**, *19*, 365240.
- [523] N. Papageorgiou, J. C. Mossoyan, M. Mossoyan-Deneux, G. Terzian, E. Janin, M. Göthelid, L. Giovanelli, J. M. Layet, G. Le Lay, *Appl. Surf. Sci.* **2000**, *162–163*, 178–183.
- [524] J. D. Baran, J. A. Larsson, R. A. J. Woolley, Y. Cong, P. J. Moriarty, A. A. Cafolla, K. Schulte, V. R. Dhanak, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 1–12.
- [525] L. Giovanelli, N. Papageorgiou, G. Terzian, J. M. Layet, J. C. Mossoyan, M. Mossoyan-Deneux, M. Göthelid, G. Le Lay, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **2001**, *114–116*, 375–381.
- [526] A. C. Papageorgiou, S. Fischer, S. C. Oh, Ö. Sağlam, J. Reichert, A. Wiengarten, K. Seufert, S. Vijayaraghavan, D. Écija, W. Auwärter, F. Allegretti, R. G. Acres, K. C. Prince, K. Diller, F. Klappenberger, J. V. Barth, *ACS Nano* **2013**, *7*, 4520–4526.
- [527] C. Yin, Z. Peng, D. Liu, H. Song, H. Zhu, Q. Chen, K. Wu, *Molecules* **2020**, *25*, 3766.
- [528] J. Lu, B. Da, W. Xiong, R. Du, Z. Hao, Z. Ruan, Y. Zhang, S. Sun, L. Gao, J. Cai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 11784–11788.
- [529] W. Xiong, X. Ren, B. Da, Y. Zhang, H. Zhang, J. Lu, J. Cai, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 18930–18935.
- [530] C. Ma, Z. Xiao, P. V. Bonnesen, L. Liang, A. A. Puzos, J. Huang, M. Kolmer, B. G. Sumpter, W. Lu, K. Hong, J. Bernholc, A.-P. Li, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 15637–15644.
- [531] Y. Santiago-Rodríguez, J. A. Herron, M. C. Curet-Arana, M. Mavrikakis, *Surf. Sci.* **2014**, *627*, 57–69.
- [532] K. Shen, B. Narsu, G. Ji, H. Sun, J. Hu, Z. Liang, X. Gao, H. Li, Z. Li, B. Song, Z. Jiang, H. Huang, J. W. Wells, F. Song, *RSC Adv.* **2017**, *7*, 13827–13835.
- [533] A. Rieger, S. Schnidrig, B. Probst, K. Ernst, C. Wäckerlin, *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, *8*, 6193–6198.
- [534] D. Hötger, P. Abufager, C. Morchutt, P. Alexa, D. Grumelli, J. Dreiser, S. Stepanow, P. Gambardella, H. F. Busnengo, M. Etzkorn, R. Gutzler, K. Kern, *Nanoscale* **2018**, *10*, 21116–21122.
- [535] B. D. Baker Cortés, N. Schmidt, M. Enache, M. Stöhr, *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 24557–24567.
- [536] T. Kawai, R. Fujiyoshi, S. Sawamura, *Solvent Extr. Res. Dev.* **2000**, *2000*, 36–43.
- [537] J. D. Baran, J. A. Larsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6179–6186.
- [538] A. Rager, B. Gompf, L. Dürselen, H. Mockert, D. Schmeißer, W. Göpel, *J. Mol. Electron.* **1989**, *5*, 227–238.
- [539] L. Ottaviano, S. Lozzi, S. Santucci, S. Di Nardo, M. Passacantando, *Surf. Sci.* **1997**, *392*, 52–61.
- [540] G. Di Santo, S. Blankenburg, C. Castellarin-Cudia, M. Fanetti, P. Borghetti, L. Sangaletti, L. Floreano, A. Verdini, E. Magnano, F. Bondino, C. A. Pignedoli, M. Nguyen, R. Gaspari, D. Passerone, A. Goldoni, *Chem. - A Eur. J.* **2011**, *17*, 14354–14359.
- [541] A. Wiengarten, J. A. Lloyd, K. Seufert, J. Reichert, W. Auwärter, R. Han, D. A. Duncan, F. Allegretti, S. Fischer, S. C. Oh, Ö. Sağlam, L. Jiang, S. Vijayaraghavan, D. Écija, A. C. Papageorgiou, J. V. Barth, *Chem. - A Eur. J.* **2015**, *21*, 12285–12290.
- [542] F. Bischoff, A. Riss, G. S. Michelitsch, J. Ducke, J. V. Barth, K. Reuter, W. Auwärter, *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 15131–15138.
- [543] F. Buchner, I. Kellner, W. Hieringer, A. Görling, H.-P. Steinrück, H. Marbach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 13082.
- [544] F. Buchner, J. Xiao, E. Zillner, M. Chen, M. Röckert, S. Ditze, M. Stark, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, H. Marbach, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 24172–24177.
- [545] M. Stark, S. Ditze, M. Drost, F. Buchner, H. P. Steinrück, H. Marbach, *Langmuir* **2013**, *29*, 4104–4110.

- [546] F. Albrecht, F. Bischoff, W. Auwärter, J. V. Barth, J. Repp, *Nano Lett.* **2016**, *16*, 7703–7709.
- [547] M. Lepper, J. Köbl, T. Schmitt, M. Gurrath, A. de Siervo, M. A. Schneider, H.-P. Steinrück, B. Meyer, H. Marbach, W. Hieringer, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8207–8210.
- [548] P. T. P. Ryan, P. L. Lalaguna, F. Haag, M. M. Braim, P. Ding, D. J. Payne, J. V. Barth, T.-L. Lee, D. P. Woodruff, F. Allegretti, D. A. Duncan, *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 3681–3684.
- [549] J. Brede, M. Linares, S. Kuck, J. Schwöbel, A. Scarfato, S. H. Chang, G. Hoffmann, R. Wiesendanger, R. Lensen, P. H. J. Kouwer, J. Hoogboom, A. E. Rowan, M. Bröring, M. Funk, S. Stafström, F. Zerbetto, R. Lazzaroni, *Nanotechnology* **2009**, *20*, 275602.
- [550] N. Bock, *Konstruktion und Aufbau einer Apparatur zur Ionenstrahl-Deposition von Molekülen*, Masterarbeit, Philipps-Universität Marburg, **2017**.
- [551] B. P. Klein, *The Surface Chemical Bond of Non-Alternant Aromatic Molecules on Metal Surfaces*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2019**.
- [552] S. Rauschenbach, *Electrospray Ion Beam Deposition and Mass Spectrometry of Nonvolatile Molecules and Nanomaterials*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2007**.
- [553] G. Rinke, *Electrospray Ion Beam Deposition of Complex Non-Volatile Molecules*, Dissertation, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, **2013**.
- [554] S. Rauschenbach, F. L. Stadler, E. Lunedei, N. Malinowski, S. Koltsov, G. Costantini, K. Kern, *Small* **2006**, *2*, 540–547.
- [555] S. Rauschenbach, R. Vogelgesang, N. Malinowski, J. W. Gerlach, M. Benyoucef, G. Costantini, Z. Deng, N. Thontasen, K. Kern, *ACS Nano* **2009**, *3*, 2901–2910.
- [556] G. Rinke, S. Rauschenbach, S. Schrettl, T. N. Hoheisel, J. Blohm, R. Gutzler, F. Rosei, H. Frauenrath, K. Kern, *Int. J. Mass Spectrom.* **2015**, *377*, 228–234.
- [557] S. Hattori, A. Ishitani, H. Kuroda, *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* **1994**, *12*, 2784–2789.
- [558] S. Kowarik, A. Gerlach, F. Schreiber, *J. Phys. Condens. Matter* **2008**, *20*, 184005.
- [559] E. Goiri, *Atomic Layer Injection Ali-1000, Brochure*, BihurCrystal S.L., Donostia-San Sebastian, **2016**.
- [560] *Atomic Layer Injection, Flyer*, BihurCrystal S.L., Donostia-San Sebastian, **2016**.
- [561] C. K. Krug, *Structure and Reactivity of Aromatic Molecules on Metal Single-Crystal Surfaces and at Metal/Organic Interfaces*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, **2020**.
- [562] E. Geringer, M. Gerhard, M. Koch, C. K. Krug, J. M. Gottfried, S. Dehnen, *Chem. - A Eur. J.* **2021**, *27*, 2734–2741.
- [563] S. Förster, W. Widdra, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 054713.
- [564] V. G. Machado, R. I. Stock, C. Reichardt, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 10429–10475.
- [565] L. Krumbein, K. Anggara, M. Stella, T. Michnowicz, H. Ochner, S. Abb, G. Rinke, A. Portz, M. Dürr, U. Schlickum, A. Baldwin, A. Floris, K. Kern, S. Rauschenbach, *Phys. Rev. Lett.* **2021**, *126*, 056001.
- [566] N. Vats, S. Rauschenbach, W. Sigle, S. Sen, S. Abb, A. Portz, M. Dürr, M. Burghard, P. A. van Aken, K. Kern, *Nanoscale* **2018**, *10*, 4952–4961.
- [567] X. Wu, M. Delbianco, K. Anggara, T. Michnowicz, A. Pardo-Vargas, P. Bharate, S. Sen, M. Pristl, S. Rauschenbach, U. Schlickum, S. Abb, P. H. Seeberger, K. Kern, *Nature* **2020**, *582*, 375–378.
- [568] M. Dole, L. L. Mack, R. L. Hines, R. C. Mobley, L. D. Ferguson, M. B. Alice, *J. Chem. Phys.* **1968**, *49*, 2240–2249.
- [569] M. Yamashita, J. B. Fenn, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 4451–4459.
- [570] J. B. Fenn, M. Mann, C. K. Meng, S. F. Wong, C. M. Whitehouse, *Science* **1989**, *246*, 64–71.
- [571] P. Kebarle, U. H. Verkerk, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *28*, 898–917.
- [572] I. Marginean, L. Parvin, L. Heffernan, A. Vertes, *Anal. Chem.* **2004**, *76*, 4202–4207.
- [573] I. Marginean, P. Nemes, L. Parvin, A. Vertes, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 064104.

- [574] P. Nemes, I. Marginean, A. Vertes, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 3105–3116.
- [575] L. Konermann, E. Ahadi, A. D. Rodriguez, S. Vahidi, *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 2–9.
- [576] M. Pauly, M. Sroka, J. Reiss, G. Rinke, A. Albarghash, R. Vogelgesang, H. Hahne, B. Kuster, J. Sesterhenn, K. Kern, S. Rauschenbach, *Analyst* **2014**, *139*, 1856.
- [577] J. S. Page, R. T. Kelly, K. Tang, R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2007**, *18*, 1582–1590.
- [578] J. S. Page, I. Marginean, E. S. Baker, R. T. Kelly, K. Tang, R. D. Smith, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2009**, *20*, 2265–2272.
- [579] L. Bernier, H. Pinfeld, M. Pauly, S. Rauschenbach, J. Reiss, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2018**, *29*, 761–773.
- [580] A. N. Krutchinsky, J. C. Padovan, H. Cohen, B. T. Chait, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2015**, *26*, 659–667.
- [581] S. A. Schaffer, K. Tang, G. A. Anderson, D. C. Prior, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **1997**, *11*, 1813–1817.
- [582] S. A. Shaffer, D. C. Prior, G. A. Anderson, H. R. Udseth, R. D. Smith, *Anal. Chem.* **1998**, *70*, 4111–4119.
- [583] R. T. Kelly, A. V. Tolmachev, J. S. Page, K. Tang, R. D. Smith, *Mass Spectrom. Rev.* **2009**, *29*, 294–312.
- [584] T. Kim, A. V. Tolmachev, R. Harkewicz, D. C. Prior, G. Anderson, H. R. Udseth, R. D. Smith, T. H. Bailey, S. Rakov, J. H. Futrell, *Anal. Chem.* **2000**, *72*, 2247–2255.
- [585] R. R. Julian, S. R. Mabbett, M. F. Jarrold, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2005**, *16*, 1708–1712.
- [586] W. Paul, M. Raether, *Zeitschrift für Phys.* **1955**, *140*, 262–273.
- [587] W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, *Zeitschrift für Phys.* **1958**, *152*, 143–182.
- [588] P. E. Miller, M. B. Denton, *J. Chem. Educ.* **1986**, *63*, 617.
- [589] R. E. March, *J. Mass Spectrom.* **1997**, *32*, 351–369.
- [590] V. Franchetti, B. H. Solka, W. E. Baitinger, J. W. Amy, R. G. Cooks, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1977**, *23*, 29–35.
- [591] J. W. Gerlach, P. Schumacher, M. Mensing, S. Rauschenbach, I. Cermak, B. Rauschenbach, *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88*, 063306.
- [592] A. Portz, M. Baur, G. Rinke, S. Abb, S. Rauschenbach, K. Kern, M. Dürr, *Anal. Chem.* **2018**, *90*, 3328–3334.
- [593] V. J. Bauer, D. L. J. Clive, D. Dolphin, J. B. Paine, F. L. Harris, M. M. King, J. Loder, S. W. C. Wang, R. B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6429–6436.
- [594] T. Chatterjee, A. Srinivasan, M. Ravikanth, T. K. Chandrashekar, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 3329–3376.
- [595] A. Alka, V. S. Shetti, M. Ravikanth, *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *401*, 213063.
- [596] P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. - A Eur. J.* **1995**, *1*, 68–73.
- [597] W. Huang, Z. Ou, X. Chen, Z. Xue, G. Lu, H. Wang, J. Xiao, Y. Fang, K. M. Kadish, *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2015**, *19*, 794–802.
- [598] A. Moyano, J. Paniagua, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1858–1866.
- [599] T. M. Krygowski, M. K. Cyrański, Z. Czarnocki, G. Häfelinger, A. R. Katritzky, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783–1796.
- [600] B. P. Klein, S. E. Harman, L. Ruppenthal, G. M. Ruehl, S. J. Hall, S. J. Carey, J. Herritsch, M. Schmid, R. J. Maurer, R. Tonner, C. T. Campbell, J. M. Gottfried, *Chem. Mater.* **2020**, *32*, 1041–1053.
- [601] M. K. Cyrański, T. M. Krygowski, M. Wisiorowsky, N. J. R. van Eikema Hommes, P. von Ragué Schleyer, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1998**, 177–180.
- [602] J. Leiro, E. Minni, E. Suoninen, *J. Phys. F Met. Phys.* **1983**, *13*, 215–221.

Literaturverzeichnis

- [603] B. P. Klein, J. M. Morbec, M. Franke, K. K. Greulich, M. Sachs, S. Parhizkar, F. C. Bocquet, M. Schmid, S. J. Hall, R. J. Maurer, B. Meyer, R. Tonner, C. Kumpf, P. Kratzer, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 29219–29230.
- [604] K. O'Shea, pyISOPACH PyPI, <https://pypi.org/project/pyisopach/> (abgerufen am 29.08.2022).
- [605] D. T. Gryko, B. Koszarna, *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 350–357.
- [606] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán, S. Alvarez, *Dalton Trans.* **2008**, 2832.
- [607] M. P. Seah, W. A. Dench, *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1*, 2–11.

Publikationen

Bereits veröffentlichte Teile dieser Arbeit

Artikel in Fachzeitschriften

1. *On-Surface Porphyrin Transmetalation by Pb/Cu Redox Exchange*
J. Herritsch, S. R. Kachel, Q. T. Fan, M. Hutter, L. J. Heuplick, F. Münster, J. M. Gottfried, *Nanoscale* **2021**, *13*, 13241–13248.
2. *Influence of Ring Contraction on the Electronic Structure of Nickel Tetrapyrrole Complexes: Corrole vs Porphyrin*
J. Herritsch, J.-N. Luy, S. Rohlf, M. Gruber, B. P. Klein, M. Kalläne, P. Schweyen, M. Bröring, K. Rossnagel, R. Tonner, J. M. Gottfried, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2020**, *9*, 061005.
3. *On-Surface Formation of a Transient Corrole Radical and Aromaticity-Driven Interfacial Electron Transfer*
M. Zugermeier*, J. Herritsch*, J.-N. Luy, M. Chen, B. P. Klein, F. Niefind, P. Schweyen, M. Bröring, M. Schmid, R. Tonner, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 13825–13836.
*geteilte Erstautorenschaft
4. *Direct Synthesis of Dilithium Tetraphenylporphyrin: Facile Reaction of a Free-Base Porphyrin with Vapor-Deposited Lithium*
M. Schöniger*, S. R. Kachel*, J. Herritsch, P. Schröder, M. Hutter, J. M. Gottfried, *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 13665–13668.
*geteilte Erstautorenschaft

Vorträge

1. *Nickel(II) Porphyrins on Metal Surfaces: Oxidation-State Tuning and Formation of a Supramolecular Mixed-Valence Adsorbate Structure*
J. Herritsch, DPG-Tagung der Sektion Kondensierte Materie, 05.09.2022, Regensburg.

2. *Oxidation-State Tuning and Supramolecular Mixed-Valence Phases: Nickel(II) Porphyrin and Nickel(II) Corrole on Different Metal Surfaces*
J. Herritsch, Twelfth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines (ICPP-12), 12.07.2022, Madrid (Spanien).
3. *Strategies towards the development of metal/organic interfaces using tetrapyrrole complexes*
J. Herritsch, SFB 1083 Symposium, Organic Interfaces: Structure, Dynamics and Reactivity, 08.06.2022, Marburg.
4. *Aromaticity of Contracted Porphyrins: Surface Reactivity of an Adsorbed Corrole*
J. Herritsch, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie, 03.04.2019, Regensburg.
5. *Chemie an Oberflächen und Grenzflächen*
J. Herritsch, Fachbereichstag Chemie, 16.10.2019, Marburg.
6. *Interface Reactions of Corroles*
J. Herritsch, Joint Seminar SFB1083 & GRK1782, 04.09.2018, Volkenroda.

Poster

1. *On-Surface Transmetalation of a Lead-Porphyrin on the Cu(111) Surface*
J. Herritsch, S. R. Kachel, Q. Fan, M. Hutter, L. J. Heuplick, F. Münster, J. M. Gottfried, DPG-Tagung der Sektion Kondensierte Materie **2022**, Regensburg.
2. *Nickel Tetrapyrrole Complexes at Metal/Organic Interfaces*
J. Herritsch, Q. Fan, J. M. Gottfried, International Conference on Internal Interfaces (ICII) **2021**, St. Goar.
3. *Influence of Porphyrinoid Ring Contraction: Transition Metal Corroles*
J. Herritsch, J.-N. Luy, M. Zugermeier, F. Niefind, Q. Fan, M. Schmid, P. Schweyen, M. Bröring, R. Tonner, J. M. Gottfried, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie **2019**, Regensburg.
4. *On-Surface Metalation of Corrole Ligands*
J. Herritsch, M. Zugermeier, M. Chen, F. Niefind, Q. Fan, M. Schmid, R. Tonner, J. M. Gottfried, DPG-Frühjahrstagung der Sektion Kondensierte Materie **2018**, Berlin.
5. *On-Surface Reactions of Corroles*
J. Herritsch, M. Zugermeier, M. Chen, F. Niefind, B. P. Klein, Q. Fan, M. Schmid, R. Tonner, J. M. Gottfried, E20 Autumn School **2018**, Berchtesgaden.

Weitere Veröffentlichungen (Auswahl)

Artikel in Fachzeitschriften

1. *Topological Stone-Wales Defect Enhances Bonding and Electronic Coupling at the Graphene/Metal Interface*
B. P. Klein, A. Ihle, S. R. Kachel, L. Ruppenthal, S. J. Hall, L. E. Sattler, S. M. Weber, J. Herritsch, A. Jaegermann, D. Ebeling, R. J. Maurer, G. Hilt, R. Tonner, A. Schirmeisen, J. M. Gottfried, *ACS Nano.*, **2022**, DOI: 10.1021/acsnano.2c01952.
2. *Topology Effects in Molecular Organic Electronic Materials: Pyrene and Azupyrene*
B. P. Klein, L. Ruppenthal, S. J. Hall, L. E. Sattler, S. M. Weber, J. Herritsch, A. Jaegermann, R. J. Maurer, G. Hilt, J. M. Gottfried, *ChemPhysChem* **2021**, 22, 1065–1073.
3. *Photodegradation of dyes in batch and continuous reactors by Cu₂O-CuO nano-photocatalyst on Cu foils prepared by chemical-thermal oxidation*
S. Behjati, S. Sheibani, J. Herritsch, J. M. Gottfried, *Mater. Res. Bull.* **2020**, 130, 110920.
4. *Enhanced Bonding of Pentagon–Heptagon Defects in Graphene to Metal Surfaces: Insights from the Adsorption of Azulene and Naphthalene to Pt(111)*
B. P. Klein, S. E. Harman, L. Ruppenthal, G. M. Ruehl, S. Hall, S. J. Carey, J. Herritsch, M. Schmid, R. J. Maurer, R. Tonner, C. T. Campbell, J. M. Gottfried, *Chem. Mater.* **2020**, 32, 1041–1053.
5. *Binary Lead Fluoride Pb₃F₈*
H. L. Deubner, M. Sachs, J. Bandemehr, S. Ivlev, A. Karttunen, S. R. Kachel, B. P. Klein, L. Ruppenthal, M. Schöniger, C. K. Krug, J. Herritsch, J. M. Gottfried, J. N. M. Aman, J. Schmedt auf der Günne, F. Kraus, *Chem. Eur. J.* **2019**, 25, 25656–25661.
6. *On-Surface Synthesis and Characterization of an Iron Corrole*
M. Schmid, M. Zugermeier, J. Herritsch, B. P. Klein, C. K. Krug, L. Ruppenthal, P. Müller, M. Kothe, P. Schweyen, M. Bröring, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* **2018**, 122, 10392–10399.
7. *Carbodiphosphorane-based nickel pincer complexes and their (de)protonated analogues: dimerisation, ligand tautomers and proton affinities*
L. Maser, J. Herritsch, R. Langer, *Dalton Trans.* **2018**, 47, 10544–10552.
8. *Gas Phase Chemistry of Trimethylboron in Thermal Chemical Vapor Deposition*
M. Imam, L. Souqui, J. Herritsch, A. Stegmüller, C. Höglund, S. Schmidt, R. Hall-Wilton, H. Högberg, J. Birch, R. Tonner, H. Pedersen, *Phys. Chem. C* **2017**, 121, 26465–26471.

Die Seite 415 enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Die Seite 417 enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.

Danksagung

Die Seite 418 enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.