

**Elektronentransferprozesse und  
Funktionalisierung von  
Organik/Anorganik-Grenzflächen**

**Dissertation**

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

dem

**Fachbereich Physik**

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Master of Science

**Alexa S. Adamkiewicz**

aus Marburg

**Universitätsstadt Marburg, 2023**

Eingereicht am: 14.11.2023  
Als Dissertation angenommen am: 06.12.2023  
Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2023  
Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Ulrich Höfer  
Zweitgutachter: Prof. Dr. rer. nat. Michael Dürr  
Hochschulkenziffer: 1180

ADAMKIEWICZ, Alexa S.:

*Elektronentransferprozesse und Funktionalisierung von Organik/Anorganik-Grenzflächen,*

Philipps-Universität Marburg, Dissertation, 2023

Textsatz durch den Autor mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X

FÜR  
MEINE FAMILIE



# Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Funktionalisierung von Organik/Anorganik-Grenzflächen anhand von elektronisch induzierten Oberflächenreaktionen und Ladungstransferprozessen an Grenzflächen untersucht.

In Experimenten zum Einfluss der molekularen Struktur von Adsorbaten auf die Produkte einer elektronisch induzierten Oberflächenreaktion wurde zunächst dativ gebundener Diethylether auf Si(001) untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass ein temporäres Besetzen des LUMO und damit des antibindenden C–O  $\sigma^*$ -Orbitals der Moleküle durch Tunnelelektronen eine STM-spitzeninduzierte Etherspaltung hervorrufen kann. Dieser Mechanismus wird nicht durch die starken Restriktionen des Übergangszustands der thermisch aktivierten C–O-Dissoziation beschränkt, wodurch Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat erhöhten Einfluss auf die Reaktionsprodukte nehmen können. Dies wirkt sich unter anderem darin aus, dass die kovalente Anbindung der Ethylgruppe in den finalen Konfigurationen vorwiegend an Si-Atome mit ursprünglich unbesetzten  $D_{\text{down}}$ -Zuständen stattfindet. Weiterhin ermöglicht die induzierte Etherspaltung in den Diethylether-Molekülen die Desorption der abgespaltenen Ethylgruppe. Ein Vergleich zu Tetrahydrofuran, welches eine ähnliche chemische Zusammensetzung, aber eine unterschiedliche räumliche Molekülgeometrie besitzt, zeigte, dass diese bestimmen kann, inwieweit die lokale elektronische Struktur der Oberflächenzustände Einfluss auf den Reaktionsprozess nimmt.

Weiterhin wurde in Experimenten zur STM-spitzeninduzierten Modifikation von oberflächenreagiertem Diethylether auf Si(001) gezeigt, dass ausgehend von den kovalent gebundenen Ausgangskonfigurationen eine komplexe Oberflächenreaktion ausgelöst werden kann, bei welcher eine C–H-Dissoziation in der Ethylgruppe durch eine substratvermittelte und thermisch aktivierte Ein-Elektron-Anregung induziert wird. Die Produkte dieser Oberflächenreaktion binden brückenartig auf Si-Dimeren. Eine solche kontrollierte Verbindung von Dimeren über Alkane oder andere Kohlenwasserstoffketten ist unter anderem für den Bau logischer Architekturen auf Si(001) auf molekularer Skala von Interesse.

Zur Untersuchung von Ladungstransferprozessen an Organik/Anorganik-Grenzflächen wurden Experimente mittels zeitaufgelöster Photoemissions-Orbitaltomografie an Kupfer-Phthalocyanin/Cu(001)–2O durchgeführt. Ladungstransfer über molekulare Grenzflächen hinweg spiegelt sich in der Besetzung elektronischer Orbitale wider. Durch die zeitabhängigen Änderungen der Impulsverteilung der Photoelektronen

konnten unbesetzte molekulare Zustände charakterisiert sowie die zeitliche Entwicklung ihrer vorübergehenden Besetzung verfolgt werden. Am Beispiel des untersuchten Systems wurde zudem in einem *proof-of-principle*-Experiment demonstriert, dass in den gemessenen Impulsverteilungen auch eindeutige Signaturen kohärenter Zwei-Photonen-Photoemission beobachtet werden können. Die Identifizierung und Separation von kohärenten und inkohärenten Photoemissionsbeiträgen ist insbesondere für organische Systeme von großem Interesse, da diese in der Regel eine Vielzahl von räumlich lokalisierten und oftmals überlappenden Zuständen aufweisen, was eine eindeutige Zuordnung der Photoemissionsbeiträge hinsichtlich der Molekülorbitale erschwert. Durch sorgfältige Analyse konnten im untersuchten System die beiden beobachteten Anregungspfade, die Photoemission aus dem temporär besetzten LUMO und die kohärente Zwei-Photonen-Photoemission aus dem HOMO, voneinander getrennt und systematisch untersucht werden. Zur quantitativen Analyse wurden Dichtematrix-Berechnungen angestellt und die optischen Blochgleichungen für ein Dreiniveausystem numerisch gelöst. Schließlich konnte eine präferentielle Anregung von CuPc-Molekülen spezifischer Orientierung auf dem Substrat gezeigt werden, indem das elektrische Feld der Anregimpulse an den Molekülachsen ausgerichtet wurde.

Die Ergebnisse dieser Arbeit erweitern das Verständnis von gezielter Funktionalisierung von Siliziumoberflächen mit organischen Molekülen und der optischen Anregung organischer Systeme mittels zeitaufgelöster Impulsmikroskopie und bieten vielversprechende Anknüpfungspunkte für zukünftige Experimente in komplexeren Systemen wie organischen Heterostrukturen.

# Abstract

In this thesis, the functionalization of organic/inorganic interfaces was studied. To this end, electronically induced surface reactions as well as charge transfer processes at molecular interfaces were measured and analyzed.

The influence of the molecular structure of adsorbates on the products of electronically induced surface reactions was studied on datively bound diethyl ether on Si(001). Transient occupation of the LUMO and therefore the antibonding C–O  $\sigma^*$  orbital of the molecules by tunneling electrons was found to induce ether cleavage. While thermally activated C–O dissociation is governed by strong restrictions in the transition state, the reaction products of STM tip-induced ether cleavage were significantly influenced by adsorbate-substrate interaction. In particular, the ethyl group of the final state configurations was found to predominantly form covalent bonds with Si atoms with originally unoccupied  $D_{\text{down}}$  states. Tip-induced ether cleavage also allows for the desorption of the ethyl group as it was split off. A comparison with tetrahydrofuran, a molecule of similar chemical composition but different spatial geometry, demonstrated that the molecular structure may determine to what extent the local electronic structure of the surface states influences the reaction process.

Furthermore, tip-induced modification of surface-reacted diethyl ether on Si(001) was studied by means of STM, where covalently bound initial states were modified by a complex surface reaction. C–H dissociation in the ethyl group was induced by substrate mediated and thermally activated one electron excitation. The products of this type of surface reaction were found to form bridge-like configurations on the Si dimers. The controlled bridging of Si dimers with alkanes or other hydrocarbon chains might be considerably useful for building logical architectures on Si(001) on the molecular scale.

For the investigation of charge transfer processes across organic/inorganic interfaces, experiments on copper(II) phthalocyanine on Cu(001)–2O were performed by means of time-resolved photoemission orbital tomography. Charge transfer across molecular interfaces is reflected in the population of electronic orbitals. Making use of the time-dependent evolution of the momentum distribution of the photoelectrons, unoccupied electronic states could be characterized and the temporal evolution of their distribution could be traced. It was demonstrated in a proof of principle experiment, that in the measured momentum distributions, signatures of coherent two-photon photoemission may also be observed. The separation and identification of

coherent and incoherent photoemission contributions is of particular advantage when applied to organic systems as they are often characterized by many spatially localized electronic states that sometimes overlap and render the unambiguous assignment of photoemission contributions difficult. With a careful analysis of the different excitation pathways, coherent two-photon photoemission from the HOMO and photoemission from the transiently populated LUMO could be disentangled and systematically investigated in the studied system. In addition, it was demonstrated that a preferential excitation of CuPc molecules of specific orientation on the substrate could be realised by aligning the electric field of the pump pulse along the molecular axes.

The insights on the functionalization of silicon surfaces with organic molecules and on optical excitation by means of time-resolved photoemission orbital tomography which were gained in this work offer possible use for future experiments on even more complex systems like organic heterostructures.



# Liste der Publikationen

Diese kumulative Dissertation basiert auf den **Artikeln I** bis **III**. Die jeweilige Eigenleistung der Autorin ist im folgenden Abschnitt aufgelistet.

## **I Tip-induced $\beta$ -hydrogen dissociation in an alkyl group bound on Si(001)**

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr;  
*Journal of Physics: Condensed Matter* **33**, 344004 (2021).

In **Artikel I** wurde die STM-spitzeninduzierte C–H-Dissoziation in kovalent gebundenen Diethylether-Konfigurationen auf Si(001) untersucht. M.D. und U.H. konzipierten die Experimente. A.A. und T.B. präparierten die Proben und führten die Messungen durch. A.A., T.B. und M.D. analysierten die Daten. A.A. erstellte die Abbildungen für das Manuskript. Das Manuskript wurde von A.A. und M.D. mit Beiträgen aller Autoren geschrieben.

## **II Tip-induced dissociation of diethyl ether on Si(001) – Influence of molecular structure on final reaction products**

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr;  
*The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 15819 (2023).

In **Artikel II** wurde der Einfluss der molekularen Struktur von auf Si(001) adsorbierten organischen Molekülen auf die Reaktionsprodukte einer STM-spitzen-induzierten C–O-Dissoziation untersucht. M.D. und U.H. konzipierten die Experimente. A.A. und T.B. präparierten die Proben und führten die Messungen durch. A.A., T.B. und M.D. analysierten die Daten. A.A. erstellte die Abbildungen für das Manuskript. Das Manuskript wurde von A.A. und M.D. mit Beiträgen aller Autoren geschrieben.

### III Coherent and incoherent excitation pathways in time-resolved photoemission orbital tomography of CuPc/Cu(001)-2O

A. Adamkiewicz, M. Raths, M. Stettner, M. Theilen, L. Münster, S. Wenzel, M. Hutter, S. Soubatch, C. Kumpf, F. C. Bocquet, R. Wallauer, F. S. Tautz, and U. Höfer;

*The Journal of Physical Chemistry C* **127**, 20411 (2023).

In **Artikel III** wurden kohärente und inkohärente Anregungswege mittels zeitaufgelöster Photoemissions-Orbitaltomografie an Kupfer(II)-Phthalocyanin/Cu(001)-2O voneinander separiert. F.S.T. und U.H. konzipierten die Experimente. M.R., M.S. und F.C.B. präparierten die Proben. M.R., M.S., S.W., M.H., S.S., C.K., F.C.B. und F.S.T. charakterisierten die Proben mittels LEED und STM. A.A., M.R., M.S., M.T. und L.M. führten die tr-POT-Experimente durch. A.A., R.W. und U.H. analysierten die tr-POT-Daten. A.A. erstellte die Abbildungen für das Manuskript. Das Manuskript wurde von A.A., S.S. und U.H. mit Beiträgen aller Autoren geschrieben.

Weitere Publikationen der Autorin, die nicht Teil dieser Dissertation sind:

G. Mette, A. Adamkiewicz, M. Reutzel, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer;  
Controlling an  $S_N2$  reaction by electronic and vibrational excitation: Tip-induced ether cleavage on Si(001)  
*Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 3417 (2019).

T. Bohamud, M. Reutzel, A. Adamkiewicz, U. Höfer, and M. Dürr;  
Electric-field-induced depolarization of Si–C bond leads to a strongly reduced barrier for alkyl-hopping on Si(001)  
*J. Phys. Chem. C* **124**, 5270 (2020).

# Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b> . . . . .	V
<b>Abstract</b> . . . . .	VII
<b>Liste der Publikationen</b> . . . . .	IX
<b>Inhaltsverzeichnis</b> . . . . .	XI
<b>1. Einleitung</b> . . . . .	1
<b>2. Physikalische Grundlagen</b> . . . . .	3
2.1 Probensysteme . . . . .	3
2.1.1 Diethylether/Si(001) . . . . .	3
2.1.2 Kupfer-Phthalocyanin/Cu(001)–2O . . . . .	6
2.2 Experimentelle Techniken . . . . .	8
2.2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	8
2.2.2 Zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie (tr-POT) . . . . .	10
<b>3. Ergebnisse und Diskussion</b> . . . . .	15
3.1 Diethylether/Si(001) . . . . .	15
3.1.1 Einfluss der Molekülstruktur auf Reaktionsprodukte . . . . .	15
3.1.2 Modifikation kovalent gebundener organischer Adsorbate . . . . .	19
3.2 CuPc/Cu(001)–2O . . . . .	21
<b>Literaturverzeichnis</b> . . . . .	27
<b>Abbildungsverzeichnis</b> . . . . .	37
<b>Publikationen</b> . . . . .	39
<b>Wissenschaftlicher Werdegang</b> . . . . .	41
<b>Danksagung</b> . . . . .	43



# Kapitel 1

## Einleitung

Organische Moleküle haben sich im Laufe der letzten Jahrzehnte in verschiedenen optoelektronischen Anwendungsbereichen wie den Leuchtdioden, photovoltaischen Zellen und Dünnschichttransistoren etabliert [1–7]. Das Potenzial von Hybrid-Systemen, die aus organischen und anorganischen Materialien bestehen, ist allerdings noch lange nicht ausgeschöpft. Molekulare Elektronik eignet sich für eine Vielzahl komplexer und vielseitiger Anwendungen, da sie konventionelle anorganische Technologien mit der großen Vielfalt an Funktionalitäten kombiniert, die die organische Chemie zur Verfügung stellt [8–18]. Dementsprechend sind Hybridsysteme auch in der aktuellen Forschung Schwerpunkt vieler Studien, deren Ziele unter anderem die Entwicklung und Anwendung neuer Materialklassen sowie eine flexible Anpassung an funktionelle Anforderungen („Funktionalität *on-demand*“) sind.

Gleichzeitig schreitet die Miniaturisierung von Hybrid-Bauelemente voran. Es konnten bereits logische Strukturen auf der Nanoskala anhand von einzelnen Molekülen oder Molekülverbunden konstruiert werden [19–21]. Bei der Anwendung in der molekularen Elektronik werden die Moleküleinheiten zwischen zwei Elektroden platziert und es wird ein elektrisches Feld an das System angelegt. Der funktionale Charakter solcher Einheiten konnte bereits vielfach erfolgreich gezeigt werden [22–25].

Eines der Schlüsselemente bei der Effizienz von Hybrid-Bauelementen liegt im Ladungstransport an den Kontakten und damit an den Organik/Anorganik-Grenzflächen. Dies macht den Ladungstransport in organischer Elektronik [26–28] sowie die Dynamik von Ladungstransferprozessen an Grenzflächen wohldefinierter Organik/Anorganik-Modellsysteme [29–32] zum Gegenstand vieler Studien der Grundlagenforschung, insbesondere auch in dieser Arbeitsgruppe [33–37]. Unser Ansatz ist, Ladungstransport nicht an einzelnen Atomen und Molekülen zu untersuchen, wie beispielsweise an Bruchkontakten mittels Rastertunnelmikroskopie [28, 38], sondern an wohlgeordneten, molekular dünnen Filmen auf einkristallinen Substraten mittels zeitaufgelöster Zwei-Photonen-Photoemission.

In den letzten Jahren konnte diese Methode zudem erfolgversprechend mit der Photoemissions-Orbitaltomografie kombiniert werden [39], welche es sich zunutze macht, dass sich der Ladungstransfer über molekulare Grenzflächen hinweg in der Besetzung elektronischer Orbitale widerspiegelt. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, Ladungs-

transferprozesse an Organik/Anorganik-Grenzflächen noch genauer untersuchen zu können, in Zukunft vielleicht sogar auf der Attosekundenzeitskala. Die Verwendung von Attosekudentechnologie, deren Fortschritte in diesem Jahr (2023) mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet wurden, stellt dabei in Aussicht, in Zukunft nicht nur die Untersuchung der Ladungsträgerdynamik an Grenzflächen, sondern mittels Orbital-Cinematografie auch ein Verfolgen der ultraschnellen Bewegung von Elektronen in Molekülorbitalen zu ermöglichen. Dadurch könnte beispielsweise die zeitliche Entwicklung von Orbitalkonturen während chemischer Oberflächenreaktionen aufgezeichnet werden [40]. Bei der zeitaufgelösten Photoemissions-Orbitaltomografie ist eine genaue Kenntnis der Photoemissionsbeiträge notwendig, zu deren systematischer Zuordnung diese Arbeit beisteuert.

Zusammenfassend trägt die vorliegende Arbeit zum Verständnis der Funktionalisierung von Anorganik-Systemen durch organische Moleküle mit den folgenden drei Artikeln bei:

**Artikel I** zeigt die elektronisch induzierte Modifikation kovalent gebundener organischer Moleküle auf Silizium. Mittels STM-spitzeninduzierter Anregung wurde eine komplexe Oberflächenreaktion ausgelöst, deren Produkt brückenartig auf Si-Dimeren bindet. Eine solche kontrollierte Verbindung von Dimeren über Alkane oder andere Kohlenwasserstoffketten ist unter anderem für den Bau logischer Architekturen auf Si(001) auf molekularer Skala von Interesse.

In **Artikel II** wurde der Einfluss der molekularen Struktur von Adsorbaten auf die Produkte einer elektronisch induzierten Oberflächenreaktion untersucht. Ein Vergleich zwischen Adsorbaten ähnlicher chemischer Zusammensetzung, aber unterschiedlicher räumlicher Molekülgeometrie, zeigte, dass diese bestimmen kann, inwieweit die lokale elektronische Struktur der Oberflächenzustände Einfluss auf den Reaktionsprozess nimmt. Hiermit konnte demonstriert werden, dass eine geschickte Wahl der Molekülgeometrie die kontrollierte chemische Modifikation von Organik/Anorganik-Systemen gezielt lenken kann.

In **Artikel III** wurden Elektronentransferprozesse und deren Dynamik an Organik/Anorganik-Grenzflächen untersucht. Dabei wurde unter anderem gezeigt, dass die zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie neben der inkohärenten zeitlichen Entwicklung der Photoemissionsintensität auch Zugang zum kohärenten Regime liefert. Durch Analyse der zeitabhängigen Änderungen der Winkelverteilung photoemittierter Elektronen konnten unterschiedliche optische Anregungspfade voneinander separiert werden. Dies ist insbesondere für organische Systeme von großem Interesse, da diese in der Regel eine Vielzahl von räumlich lokalisierten und oftmals überlappenden Zuständen aufweisen, was eine eindeutige Zuordnung der Photoemissionsbeiträge hinsichtlich der Molekülorbitale erschwert. Es konnte mit diesem Artikel gezeigt werden, dass Impulsverteilungen von Molekülorbitalen einen entscheidenden Beitrag zur Separation und Aufklärung von molekularen Zuständen in zeitaufgelösten Photoemissions-Experimenten liefern können, was für zukünftige Messungen an Organik/Anorganik-Systemen, beispielsweise an Heterostrukturen, von großer Bedeutung ist.

## Kapitel 2

# Physikalische Grundlagen

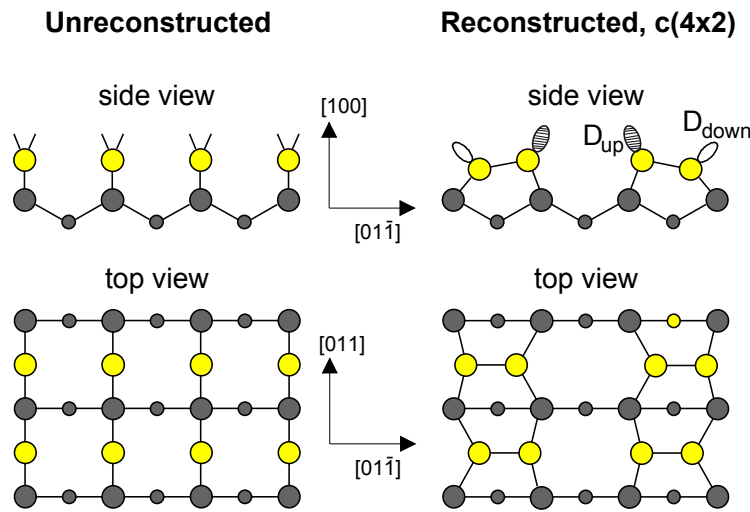
Im Rahmen dieser Arbeit wurden Elektronentransferprozesse und die Funktionalisierung von Organik/Anorganik-Grenzflächen untersucht. Dabei soll im folgenden Kapitel ein grundlegendes Verständnis für die in diesem Zuge durchgeführten Experimente vermittelt werden. Zu Beginn werden die untersuchten Probensysteme diskutiert. Anschließend werden die beiden für diese Arbeit entscheidenden experimentellen Techniken, die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM) und die zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie (*time-resolved photoemission orbital tomography*, tr-POT), erläutert.

## 2.1 Probensysteme

Im folgenden Abschnitt werden die zwei Probensysteme vorgestellt, an denen im Rahmen dieser Arbeit Experimente durchgeführt wurden. Die chemische Modifikation organischer Adsorbate durch spitzeninduzierte Oberflächenreaktionen wurde mittels STM an Diethylether/Si(001) untersucht. Die Messungen zur Ladungsträgerdynamik an Grenzflächen mittels zeitaufgelöster Photoemissions-Orbitaltomografie fanden an Kupfer-Phthalocyanin/Cu(001)–2O statt.

### 2.1.1 Diethylether/Si(001)

Die Experimente zur Modifikation organischer Moleküle durch Oberflächenreaktionen der **Artikel I** und **II** wurden an thermisch aktivierten, kovalent gebundenen Konfigurationen (**Artikel I**) sowie an dativ gebundenem Diethylether/Si(001) (**Artikel II**) durchgeführt. Das untersuchte Probensystem weist viele nützliche Eigenschaften auf: Die Si(001)-Oberfläche hat große technologische Bedeutung und besitzt stark lokalisierte freie Valenzen, die zu einer hohen Reaktivität gegenüber organischen Molekülen führen. Damit stellt sie ein besonders attraktives Substrat für die Experimente zu elektronisch induzierten Oberflächenreaktionen dar. Das organische Molekül Diethylether ( $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) wurde für die Experimente gewählt, da sein Adsorptionsmechanismus auf der Si(001)-Oberfläche gut verstanden ist [43, 44] und es eine Vielzahl von strukturell nahe verwandten Molekülen gibt. Durch Variation der Molekülstruktur,

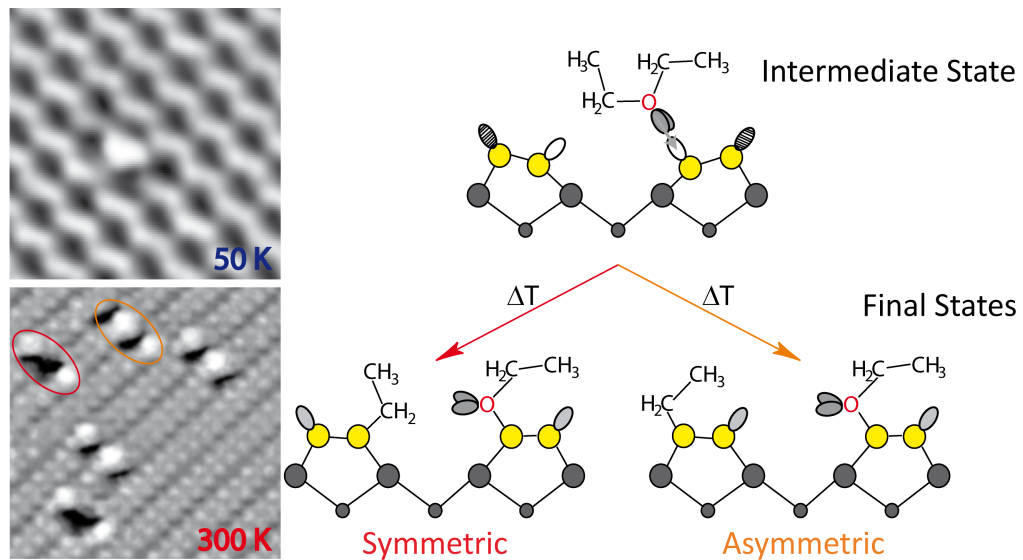


**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der unkonstruierten und rekonstruierten Silizium(001)-Oberfläche in Seitenansicht und Aufsicht. Gelbe, graue und kleine graue Kreise stellen jeweils Si-Atome der ersten, zweiten und dritten Atomlage dar. **Links:** Pro Si-Atom liegen zwei freie Valenzen (dargestellt als freistehende Striche) an der obersten Atomlage vor. **Rechts:** Es bilden sich durch  $\sigma$ -artige Bindungen zwischen je zwei Si-Atomen der obersten Lage Dimere aus, die räumlich verkippt vorliegen. Das  $D_{\text{up}}$ -Orbital des räumlich höher liegenden Dimer-Atoms ist doppelt besetzt, das  $D_{\text{down}}$ -Orbital des tiefer liegenden Si-Atoms unbesetzt. Abbildung aus Referenz [41] (nach [42]).

beispielsweise durch den Austausch funktioneller Gruppen oder durch eine Änderung der Länge des Molekülrückgrats oder seiner räumlichen Geometrie (**Artikel II**), können deswegen leicht geeignete Vergleichssysteme für zukünftige Fragestellungen gefunden werden.

Silizium liegt im Volumenkristall in der Diamantstruktur vor, bei welcher die  $sp^3$ -hybridisierten Atome in tetraedrischer Struktur angeordnet sind [45]. Das Spalten eines Si-Kristalls in (001)-Richtung erzeugt pro Oberflächenatom zwei freie Valenzen (*dangling bonds*), wie in Abb. 2.1 links dargestellt ist. Bei der Rekonstruktion der Oberfläche halbiert sich die Anzahl der freien Valenzen durch das Bilden von Dimeren aus jeweils zwei benachbarten Atomen der obersten Lage. Die Dimere basieren auf einer  $\sigma$ -artigen Bindung und sind durch einen im Gegensatz zum Volumenkristall ( $2.35 \text{ \AA}$ ) verringerten Abstand (ca.  $2.25 \text{ \AA}$ ) der beiden involvierten Atome gekennzeichnet [46–48]. Weiterhin liegt eine Jahn-Teller-artige Verkipfung der Dimere vor [47, 49], welche mit einer Ladungsverschiebung zwischen den beiden Dimeratomen einhergeht. Doppelt besetzte  $D_{\text{up}}$ -Zustände sind dabei überwiegend an den räumlich höher gelegenen, unbesetzte  $D_{\text{down}}$ -Zustände an den räumlich tiefer gelegenen Dimeratomen lokalisiert (vgl. Abb. 2.1 rechts) [12]. Die Oberflächenzustände spalten sich dementsprechend in Bänder auf ( $D_{\text{up}}$ ,  $D_{\text{down}}$ ), mit einer für Halbleiter typischen Bandlücke [47].





**Abb. 2.2:** Schematische Darstellung des Adsorptionsprozesses von Diethylether auf der Silizium(001)-Oberfläche mit STM-Aufnahmen ( $U_t = 1.1$  V,  $I_t = 0.3$  nA,  $T_s = 50$  K;  $U_t = 0.8$  V,  $I_t = 0.5$  nA,  $T_s = 300$  K) der jeweiligen Konfigurationen. **Oben:** Das Molekül adsorbiert über einen dativ gebundenen Zwischenzustand, indem Ladungsdichte aus dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs in das  $D_{\text{down}}$ -Orbital eines Si-Atoms verschoben wird. **Unten:** Thermische Aktivierung induziert eine C–O-Dissoziation, welche zu einer der beiden Endzustände, symmetrisch oder asymmetrisch, führt. Symbolische Darstellung der Si-Atome wie in Abb. 2.1. Abbildung aus Referenz [43].

Über die Oberfläche hinweg bilden die Dimere Reihen aus. Innerhalb einer Reihe erfahren sie dabei eine schwache Wechselwirkung mit ihren Nachbardimeren, was zu einer asymmetrischen, alternierenden Verkippung und damit einer  $c(4 \times 2)$ -Struktur führt [50]. Thermisch aktiviert wechselt sich bei Raumtemperatur die Verkippung der beiden Dimeratome dynamisch ab, weshalb in vergleichsweise langsamen Experimenten wie der STM unter dieser Bedingung eine Überlagerung beider Varianten und damit eine  $2 \times 1$ -Geometrie beobachtet werden kann [50–53].

Der zwitterionische Charakter der Dimere spielt bei der Adsorption organischer Moleküle in der Regel eine wichtige Rolle, insbesondere bei elektrophilen und nukleophilen Reaktionen [11, 12]. Ebenso kann die elektronische Struktur der Oberfläche einen signifikanten Einfluss auf die Modifikation von Molekülen nach initialer Adsorption haben. Dies wird besonders bei der Bindung von Ethyl-Fragmenten nach einer C–O-Spaltung im ursprünglichen Adsorbat an die Si(001)-Oberfläche deutlich, bei welcher Dimeratome mit positiv geladenem  $D_{\text{down}}$ -Orbital stark bevorzugt werden, was in der Folge zur Bildung spezifischer Reaktionsprodukte führt (**Artikel II**).

Wie in Vorarbeiten in dieser Gruppe gezeigt wurde [43, 44], geschieht die Adsorption von Diethylether auf der Silizium(001)-Oberfläche über eine dativ Bindung, bei der Elektronendichte aus dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs in das elektrophile

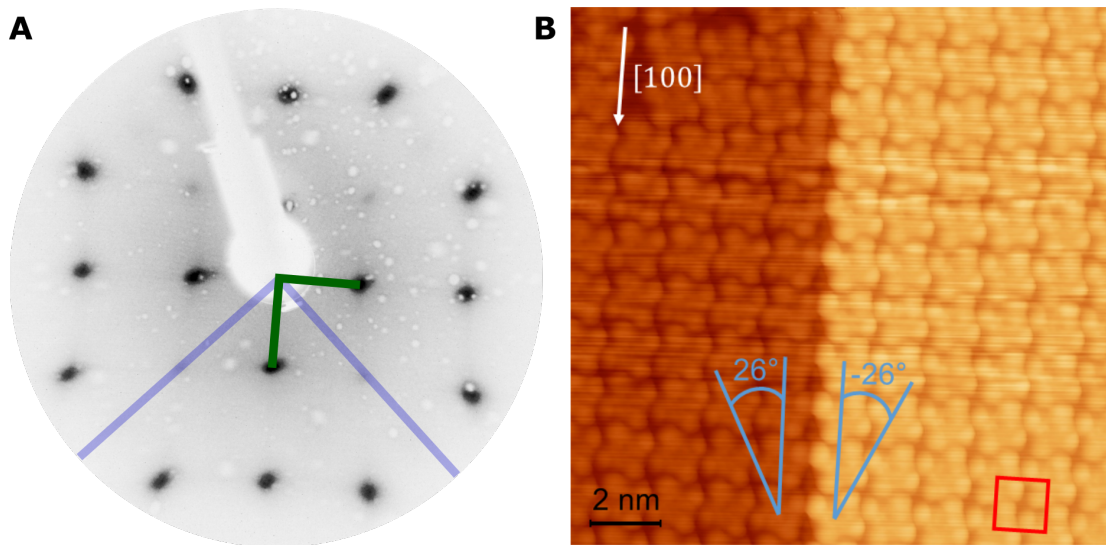
$D_{\text{down}}$ -Orbital eines Si-Atoms verschoben wird (s. Abb. 2.2 oben). Dies ist ein bekannter Adsorptionsmechanismus organischer Moleküle mit freien Elektronenpaaren [11, 13, 54].

Thermische Aktivierung ( $T_s > 100$  K) führt zu einer C–O-Dissoziation im Molekül, aus der einer von zwei kovalent gebundenen Endzuständen resultiert (s. Abb. 2.2 unten) [43]. Das  $\text{OC}_2\text{H}_5$ -Fragment bindet dabei an das Si-Atom, an welchem zuvor die dative Bindung koordiniert war. Das  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Fragment bindet an eines der beiden Si-Atome des Nachbardimers der angrenzenden Dimerreihe (symmetrische oder asymmetrische Konfiguration).

In dieser Arbeit wurden sowohl Experimente an den thermisch aktivierten, kovalent gebundenen Endzuständen (**Artikel I**) als auch an den dativ gebundenen Zwischenzuständen von  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$  (**Artikel II**) durchgeführt. Für die Probenpräparation wurde zunächst ein sauberes  $\text{Si}(001)$ -Substrat vorbereitet. Dafür wurde eine Silizium(001)-Probe in mehreren Heizzyklen bis auf etwa 700 K erhitzt und mit einer Rate von etwa 1 K/s abgekühlt. Die Qualität der Oberfläche wurde mittels STM überprüft. Anschließend wurde Diethylether über ein Feindosierventil in die Ultrahochvakuum-Kammer eingelassen, bis eine Bedeckung von etwa 0.01 ML erreicht wurde [1 ML (Monolage) entspricht einem Diethylether-Molekül pro Silizium-Dimer]. Der Dosiervorgang fand bei einer Proben temperatur von 300 K (**Artikel I**) beziehungsweise 50 K (LHe-gekühlt; **Artikel II**) statt.

### 2.1.2 Kupfer-Phthalocyanin/ $\text{Cu}(001)$ –2O

Das Probensystem Kupfer-Phthalocyanin/ $\text{Cu}(001)$ –2O wurde für die tr-POT-Experimente in **Artikel III** mitunter gewählt, da die  $\text{CuPc}$ -Moleküle auf dem Substrat in einem wohlgeordneten Film wachsen, der eine ausreichend niedrige Anzahl an möglichen Molekülorientierungen aufweist. Die mittels tr-POT aufgenommenen Impulsbilder zeigen eine Überlagerung von Photoemissions-Intensität aus einem gewissen Probenbereich (in **Artikel III** liegt der Durchmesser dieser Region bei etwa  $130 \mu\text{m}$ ). Eine hohe Anzahl an voneinander abweichenden Molekülorientierungen in diesem Bereich kann zu einer Aufweichung der Impulsbilder der Molekülorbitale und somit einer Abschwächung charakteristischer Impulsstrukturen führen. **Artikel III** zeigt, dass bei  $\text{CuPc}/\text{Cu}(001)$ –2O die Impulsbilder des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO) und des höchsten besetzten Molekülorbitals (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) so deutlich voneinander zu unterscheiden sind, dass sich dadurch Photoemission aus kohärenten und aus inkohärenten Anregungspfaden voneinander separieren lässt. Weiterhin eignet sich das System für die Experimente, da die für den optischen  $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO}$   $S_1$ -Übergang (Resonanz bei 1.91 eV [55], [**Artikel III**]) benötigte Photonenenergie mit dem verwendeten Lasersystem erzeugt werden und somit eine effiziente optische Anregung in der Organikschicht realisiert werden kann. Zudem ist das Metall-Substrat durch die



**Abb. 2.3:** Struktur einer geordneten Monolage CuPc/Cu(001)–2O im reziproken (A) und Realraum (B). (A) LEED-Aufnahme bei 10.5 eV, gemessen bei Raumtemperatur. Die Basisvektoren der CuPc-Einheitszelle der Überstruktur und des Substrats sind jeweils grün und blau markiert. (B) STM-Topographie ( $15 \times 15 \text{ nm}^2$ ,  $U_t = -0.6 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ,  $T_s = 6.2 \text{ K}$ ) von CuPc/Cu(001)–2O. Die CuPc-Einheitszelle ist rot markiert. Die blauen Linien geben die Orientierung der Moleküle in zwei unterschiedlichen Domänen an. (A) wurde an der in (B) eingezeichneten [100]-Richtung des Cu-Kristalls ausgerichtet. Abbildung aus **Artikel III** (Supporting Information).

Sauerstoff-Rekonstruktion so stark elektronisch von den CuPc-Molekülen entkoppelt, dass die Anregung in das CuPc LUMO eine ausreichend lange Lebensdauer besitzt, um Elektronen aus diesem heraus zu photoemittieren und schlussendlich zu detektieren.

Die Herstellung der Kupfer-Phthalocyanin/Cu(001)–2O-Proben wurde von Miriam Rath, Monja Stettner und Francois Bocquet aus der Arbeitsgruppe von Prof. Stefan Tautz (FZ Jülich) durchgeführt. Die Proben wurden anschließend im Ultrahochvakuum nach Marburg transportiert, wo die Experimente mittels tr-POT durchgeführt wurden. Für die Präparation des Probensystems, einem wohlgeordneten Monolagenfilm Kupfer(II)-Phthalocyanin (CuPc) auf einer Cu(001)-( $\sqrt{2} \times 2\sqrt{2}$ )R45°–2O-rekonstruierten Oberfläche, wurde zunächst ein sauberer Cu(001)-Einkristall durch Sputter- und Annealing-Zyklen vorbereitet. Dieser wurde 30 Minuten lang Sauerstoff ( $\text{O}_2$ ,  $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ ) bei einer Probentemperatur von 430 K ausgesetzt (Vorgehen nach Referenz [56]). Die unter diesen Bedingungen präparierte, Sauerstoff-rekonstruierte Cu(001)-Oberfläche besitzt eine rechteckige Einheitszelle und wird durch alternierende Reihen von O- und Cu-Atomen charakterisiert (O-Cu-O), die durch fehlende Reihen separiert sind (*missing-row reconstruction*) [56]. Durch einen Verdampfer sublimierte CuPc-Moleküle wurden auf das auf diese Weise präparierte Substrat aufgedampft.

Die Aufdampftrate wurde im Vorhinein mittels Beugung niederenergetischer Elektronen (*low energy electron diffraction*, LEED) an einem Ag(110)-Kristall kalibriert.

Die Probencharakterisierung wurde mittels LEED und STM durchgeführt (s. Abb. 2.3). Die Größe der quadratischen Einheitszelle wurde mittels LEED (s. Abb. 2.3A) auf  $210 \text{ \AA}^2$  bestimmt und umfasst ein flach liegendes CuPc-Molekül. Abbildung. 2.3B zeigt die zwei Molekülausrichtungen (hier durch eine Stufenkante getrennt), in denen sich die CuPc-Moleküle auf dem Substrat orientieren. Der Winkel zwischen der langen Molekülachse und der [010]-Richtung des Cu-Kristalls wurde mittels Photoemissions-Orbitaltomografie auf  $\pm(25 \pm 1)^\circ$  und mittels STM auf  $\pm(26 \pm 2)^\circ$  bestimmt (**Artikel III**, Supporting Information). Grenzen zwischen den zwei Symmetrie-äquivalenten Domänen wurden nicht nur an Stufenkanten, sondern auch auf Terrassen beobachtet. Einzelne Domänen umfassen in der Regel Bereiche in der Größenordnung 10 - 20 nm. Insgesamt treten beide Molekülorientierungen in etwa gleich häufig auf.

## 2.2 Experimentelle Techniken

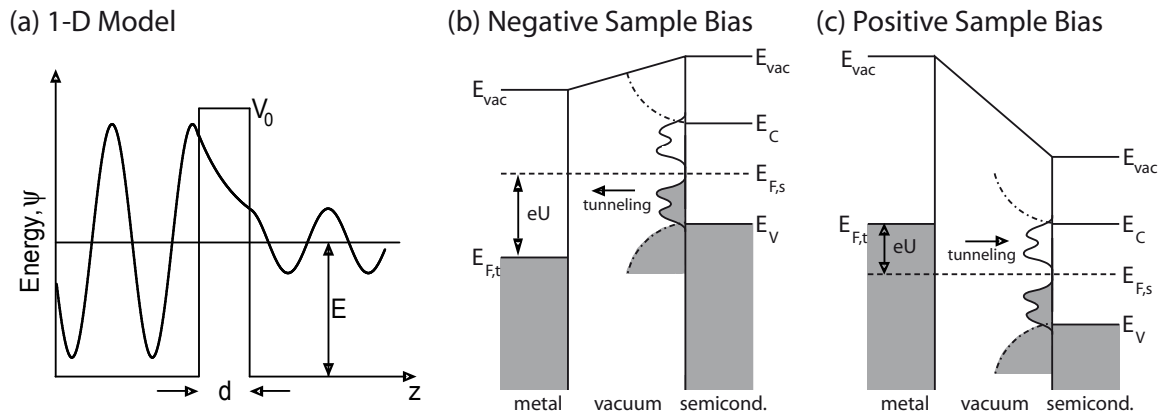
Im folgenden Abschnitt werden die wichtigsten experimentellen Techniken vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Zunächst wird die Rastertunnelmikroskopie erläutert, mittels derer Oberflächenreaktionen an organischen Adsorbaten induziert und untersucht wurden (**Artikel I** und **II**). Anschließend wird die zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie vorgestellt, die auf der zeitaufgelösten Impulsmikroskopie basiert und die für die Untersuchung der Dynamik von Ladungsträgern an Grenzflächen eingesetzt wurde (**Artikel III**). Für eine detaillierte Beschreibung der verwendeten experimentellen Aufbauten sei auf vorangehende Abschlussarbeiten aus dieser Arbeitsgruppe verwiesen (STM [57], Impulsmikroskopie [58]).

### 2.2.1 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie ist eine etablierte Methode der Oberflächenphysik zur Charakterisierung von Oberflächen im Realraum mit atomarer Auflösung, die erstmals 1982 von G. Binnig und H. Rohrer eingeführt wurde [59–65].

Bei der Rastertunnelmikroskopie wird eine metallische Spitze bis auf wenige Ångström an eine (halb)leitende Probe angenähert. Dadurch wird bei einer zwischen den beiden Elektroden angelegten Tunnelspannung  $U$  das Messen eines Tunnelstroms  $I$  (üblicherweise im Nanoamperebereich) ermöglicht. Dieses Phänomen kann durch den quantenmechanischen Tunneleffekt erklärt werden [66].

In einem vereinfachten eindimensionalen Modell lässt sich dieser durch ein Elektron der Energie  $E < V_0$  veranschaulichen, welches auf eine Potenzialbarriere der Höhe  $V_0$  und Breite  $d$  trifft (s. Abb. 2.4a). Im klassischen Bild kann das Elektron die Barriere nicht überwinden. Im quantenmechanischen Modell kann das Elektron hingegen aufgrund seines Wellencharakters als einfallende Welle beschrieben werden, die zum Teil



**Abb. 2.4:** (a) Eindimensionales quantenmechanisches Modell des Tunnelprinzips mit einfallender Elektronenwelle der Energie  $E$  auf eine Barriere der Höhe  $V_0$  und Breite  $d$ . (b),(c) Energieschemata des Tunnelprozesses für negative (b) und positive (c) Probenspannung  $U$  zwischen einer metallischen Spitze und einer halbleitenden Probe. Bei negativer Probenspannung (b) tragen überwiegend die am energetisch höchsten besetzten Zustände der Probe zum Gesamttunnelstrom bei, bei positiver Probenspannung (c) die unbesetzten Zustände nahe des Fermi-niveaus  $E_{F,t}$  der Spitze.  $E_V$  bezeichnet das Valenzbandmaximum,  $E_C$  das Leitungsbandminimum und  $E_{vac}$  das Vakuumniveau. Die grau hinterlegten Flächen kennzeichnen Bereiche besetzter Zustände. Abbildung aus Referenz [41] nach [57, 59, 66].

an der Barriere reflektiert wird und zum Teil in diese eindringt. Der transmittierte Anteil erfährt innerhalb der Potenzialbarriere eine exponentielle Abschwächung. Die Transmissionswahrscheinlichkeit  $T$ , mit der ein Elektron die Potenzialbarriere durch quantenmechanisches Tunneln überwinden kann, wird durch

$$T \approx \frac{16\kappa^2 k^2}{(\kappa^2 + k^2)^2} \exp(-4\kappa d) \quad (2.1)$$

beschrieben, mit der Zerfallskonstante  $\kappa = \frac{\sqrt{2m_e(V_0 - E)}}{\hbar}$  und dem Wellenvektor  $k = \frac{\sqrt{2m_e E}}{\hbar}$ . Die hohe laterale und axiale Auflösung, die in der STM erreicht werden kann, liegt in der exponentiellen Abhängigkeit der Transmissionswahrscheinlichkeit von der Breite der Potenzialbarriere (und damit vom Abstand zwischen Spitze und Probe) begründet. Im Vergleich zu den übrigen Atomen der STM-Spitze liefert das am nächsten an der Probe positionierte Spitzen-Atom den größten Beitrag zum Gesamttunnelstrom.

J. Bardeen, J. Tersoff und D. R. Hamann trugen maßgeblich zur theoretischen Beschreibung des Tunnelprozesses unter Betrachtung der Zustandsdichte der Spitze und der Probe bei [67–69]. Durch Separation des Gesamtsystems in getrennte Potenziallandschaften von Spitze und Probe [67] lässt sich mittels zeitabhängiger Störungstheorie 1. Ordnung der Tunnelstrom mit

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} f(E_\mu)[1 - f(E_\nu + eU)] \times |M_{\mu,\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.2)$$

beschreiben, mit dem Übergangs-Matrixelement  $M_{\mu,\nu}$  zwischen jeweils ungestörten Spitzen- und Oberflächenzuständen und der Fermifunktion  $f(E)$ .

Unter der Annahme eines punktförmigen Spitzenapex mit sphärischer s-artiger Wellenfunktion fanden J. Tersoff und D. R. Hamann eine Proportionalität zwischen dem Tunnelstrom und der lokalen Zustandsdichte der Probe, gemessen am Mittelpunkt der sphärischen Spitze. Sie stellten zudem fest, dass bei konstantem Tunnelstrom und kleiner Probenspannung aufgenommene STM-Topographien einem Konturplot konstanter Ladungsdichte von Zuständen am Ferminiveau entsprechen [68].

Bei höherer Tunnelspannung  $U$  müssen jedoch für eine zutreffende Beschreibung des Tunnelstroms die Beiträge aller mitwirkenden Zustände berücksichtigt werden. Für den Tunnelstrom ergibt sich dann [63, 70, 71]

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F+eU} \rho_t(E') \cdot \rho_s(E') \cdot T(E', U) dE', \quad (2.3)$$

mit der lokalen Zustandsdichte der Probe  $\rho_s$  und der Spitze  $\rho_t$  sowie dem Transmissionskoeffizienten  $T(E, U) = \exp(-2\kappa'd)$ , wobei

$$\kappa'(E, U) = \left[ \frac{2m_e}{\hbar^2} \left( \frac{\phi_t + \phi_s}{2} + \frac{eU}{2} - E \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.4)$$

die Zerfallskonstante beschreibt, mit den Austrittsarbeiten der Probe  $\phi_s$  und der Spitze  $\phi_t$ .

Abbildung 2.4b und c zeigen beispielhafte Schemata für Tunnelprozesse in einem aus einer metallischen Spitze und einem halbleitenden Festkörper bestehenden System. Wird eine negative Probenspannung angelegt (s. Abb. 2.4b), tragen größtenteils die am energetisch höchsten besetzten Zustände der Probe zum Gesamtstrom bei, bei positiver Probenspannung (s. Abb. 2.4c) hingegen die unbesetzten Zustände nahe des Fermiveaus der Spitze.

## 2.2.2 Zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie (tr-POT)

Die zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie basiert auf der zeit- und winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. In den Experimenten zur Ladungsträgerdynamik an Grenzflächen wurde für die Spektroskopie ein Impulsmikroskop verwendet [58].

## Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine oberflächensensitive Methode zur Untersuchung der elektronischen Struktur von Materialien [72–74]. Sie basiert auf dem photoelektrischen Effekt [75, 76], bei welchem durch den Einfall elektromagnetischer Strahlung der Energie  $\hbar\omega$  ein Elektron aus der Probe photoemittiert wird, falls dieses die Austrittsarbeit  $\phi_s$  der Probe überwinden kann.

Das photoemittierte Elektron mit der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  verlässt die Probe unter dem Emissionswinkel  $\theta$  relativ zur Oberflächennormalen und kann anschließend im Vakuum detektiert werden. Es gilt

$$E_{\text{kin}} = \hbar\omega - E_{\text{B}} - \phi_s, \quad (2.5)$$

wobei  $E_{\text{B}} = E - E_{\text{F}}$  die Bindungsenergie des elektronischen Zustands relativ zur Fermi-Energie angibt. Bei der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie (*angle-resolved photoelectron spectroscopy*, ARPES) wird die Photoemissions-Intensität in Abhängigkeit des Austrittswinkels  $\theta$  gemessen. Aus dem Emissionswinkel und der kinetischen Energie des photoemittierten Elektrons kann der Parallelimpuls

$$k_{\parallel} = |k| \sin \theta = \sqrt{\frac{2m_e E_{\text{kin}}}{\hbar^2}} \sin \theta \quad (2.6)$$

ermittelt werden, der für geordnete Oberflächen mit Translationsinvarianz gegenüber dem ursprünglichen Parallelimpuls im Material erhalten bleibt. Eine Auftragung von  $E_{\text{B}}(k_{\parallel})$  entspricht der Bandstruktur des Materials oder der Impulsverteilung der aus Molekülorbitalen emittierten Elektronen.

Mithilfe eines Impulsmikroskops können die Parallelimpulse der photoemittierten Elektronen sowie ihre Bindungsenergie in dreidimensionalen Datensätzen aufgenommen werden ( $k_x, k_y, E_{\text{B}}$ ). Wird ein Flugzeitspektrometer [77, 78] eingesetzt, findet deren Messung simultan statt. Das in dieser Arbeit verwendete Flugzeit-Impulsmikroskop [39, 58] besitzt, ähnlich einem Photoemissionselektronenmikroskop, ein elektrostatisches Linsensystem, mit welchem der Parallelimpuls der photoemittierten Elektronen direkt auf den Detektor abgebildet wird. Bei der verwendeten Abfragephotonenenergie  $\hbar\omega_{\text{probe}} = 21.7 \text{ eV}$  (7. Harmonische von 400 nm) können Photoelektronen im Bereich bis etwa  $\pm 2 \text{ \AA}^{-1}$  detektiert werden. Der Einfallswinkel der Abfrageimpulse beträgt  $70^\circ$  relativ zur Oberflächennormalen. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus des verwendeten Flugzeit-Impulsmikroskops sei auf Referenz [58] verwiesen.

## Photoemissions-Orbitaltomografie

Basierend auf der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie können mittels Photoemissions-Orbitaltomografie [79] Moleküle anhand der kinetischen Energie und der Winkelverteilung photoemittierter Elektronen untersucht werden. In ihrer ein-

fachsten Interpretation kann näherungsweise für den Endzustand eine ebene Welle angenommen werden (*plane wave approximation*, PW-Näherung) [80, 81]. Bei der PW-Näherung propagieren die Photoelektronen frei zum Detektor, wobei unter anderem von der kinetischen Energie abhängige Streuprozesse vernachlässigt werden [82]. Aufgrund der hohen Abfragephotonenenergie  $\hbar\omega_{\text{probe}} = 21.7 \text{ eV}$  in den Experimenten dieser Arbeit kann die PW-Näherung zur Beschreibung der Photoemission herangezogen werden. Zudem hat sich gezeigt, dass mithilfe der PW-Näherung Impulsverteilungen einer Vielzahl organischer Systeme effizient beschrieben werden können [39, 79, 83–90].

Für Anregungsprozesse von einem ursprünglich besetzten Anfangszustand  $\psi_i$  eines Molekülorbitals in einen unbesetzten Endzustand  $\psi_f$  kann die Intensität der Photoemission  $I(k_x, k_y; E_{\text{kin}})$  mithilfe von Fermis Goldener Regel [80] beschrieben werden [79]:

$$I(k_x, k_y; E_{\text{kin}}) \propto \sum_i |\langle \psi_f(k_x, k_y; E_{\text{kin}}) | \mathbf{A} \cdot \mathbf{k} | \psi_i \rangle|^2 \times \delta(E_i + \phi_s + E_{\text{kin}} - \hbar\omega), \quad (2.7)$$

mit dem Vektorpotenzial  $\mathbf{A}$  der einfallenden elektromagnetischen Welle des Abfrageimpulses und dem Wellenvektor des photoemittierten Elektrons  $\mathbf{k}$ .

Wird näherungsweise für den Endzustand eine ebene Welle angenommen [80, 81], verhält sich die Photoemissions-Intensität  $I_i$ , die auf das Molekülorbital  $i$  zurückzuführen ist, proportional zum Produkt aus dem Betragsquadrat der Fouriertransformation  $\tilde{\psi}_i(k_x, k_y, k_z)$  der Wellenfunktion des Anfangszustands  $\psi_i(x, y, z)$  und dem Polarisationsfaktor  $P(k) = |\mathbf{A} \cdot \mathbf{k}|^2$  [79]:

$$I_i(k_x, k_y) \propto P(\mathbf{k}) |\tilde{\psi}_i(\mathbf{k})|^2, \quad (2.8)$$

wobei  $\mathbf{k} = (k_x, k_y, k_z)$  mit

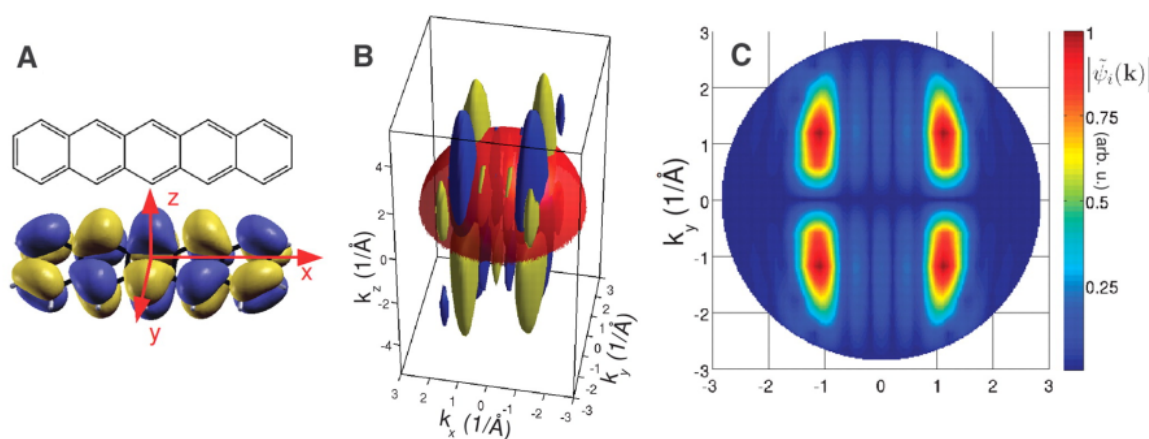
$$k_z = \sqrt{\frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2} - k_x^2 - k_y^2}. \quad (2.9)$$

In dieser Arbeit wurde ein p-polarisierter Abfrageimpuls mit Einfallsrichtung in der  $y$ - $z$ -Ebene [(100)-Ebene der CuPc/Cu(001)-2O-Probe] verwendet. Das Vektorpotenzial ergibt sich damit zu  $\mathbf{A} = (0, A \cos \alpha, A \sin \alpha)$  mit dem Einfallswinkel  $\alpha$  des Abfrageimpulses relativ zur Oberflächennormalen. Mit  $\alpha = 70^\circ$  beträgt der Polarisationsfaktor

$$P \propto |k_x \cos 70^\circ + k_z \sin 70^\circ|^2 \approx |0.34k_x + 0.94k_z|^2. \quad (2.10)$$

Gleichung 2.9 beschreibt einen hemisphärischen Schnitt im dreidimensionalen  $k$ -Raum mit dem Radius  $\frac{2mE_{\text{kin}}}{\hbar^2}$  durch  $|\tilde{\psi}_i(\mathbf{k})|^2$ , gewichtet mit dem Polarisationsfaktor  $P(\mathbf{k})$  (vgl. Abb. 2.5B). Projektionen solcher Schnitte auf  $k_x, k_y$  ergeben Impulsbilder, in





**Abb. 2.5:** Zusammenhang zwischen Molekülorbitalen und Impulsbildern. **(A)** Molekülstruktur und Konturplot des Pentacene HOMO im Realraum (DFT-Rechnung an einem isolierten Pentacene-Molekül). **(B)** Dreidimensionale Fouriertransformation des Pentacene HOMO mit hemisphärischem Schnitt im  $k$ -Raum (rot markiert). **(C)** Impulsbild des Pentacene-HOMO, das aus der Projektion des in (B) eingezeichneten Schnittes auf  $k_x, k_y$  entsteht. Abbildung nach Referenz [79].

denen die Photoemissions-Intensität gegen  $k_x$  und  $k_y$  aufgetragen ist. In Abbildung 2.5C wird ein auf diese Weise erstelltes Impulsbild für das Pentacene HOMO gezeigt. Es wurde erzeugt, indem zunächst eine dreidimensionale Fouriertransformation auf das Molekülorbital im Realraum (s. Abb. 2.5A) angewendet wurde. Ein hemisphärischer Schnitt durch das Pentacene HOMO im  $k$ -Raum (s. Abb. 2.5B) wurde anschließend auf  $k_x, k_y$  projiziert (s. Abb. 2.5C).

Ebenso können in umgekehrter Richtung unter Anwendung der PW-Näherung auf den Endzustand Molekülorbitale im  $k$ -Raum über inverse Fouriertransformation mit denjenigen im Realraum verknüpft und im Realraum ausgehend von Impulsinformationen rekonstruiert werden [79, 85, 91–93]. Dabei ist zu beachten, dass für eine vollständige Rekonstruktion eine Variation der Photonenenergie sowie Algorithmen zur Rekonstruktion der Phaseninformation notwendig sind [85, 91, 93]. Im Folgenden werden die Impulsbilder daher nur für die eindeutige Identifizierung von Molekülorbitalen verwendet.

### Zeitaufgelöste Photoemissions-Orbitaltomografie

Wird die statische Photoelektronenspektroskopie mit einem Anrege-Abfrage-Schema (*pump-probe scheme*) kombiniert, liefert sie Zugang zur Messung unbesetzter Zustände wie der unbesetzten Bandstruktur von Metallen und Halbleitern zwischen Fermi- und Vakuumniveau sowie von unbesetzten Molekülorbitalen. Bei dieser sogenannten Zwei-Photonen-Photoemissionsspektroskopie [*two-photon photoemission (2PPE) spectroscopy*] [73, 94, 95] werden zwei Laserimpulse unterschiedlicher Photonenenergie mit

einer zeitlichen Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Anrege- und Abfrageimpuls auf die Probe eingestrahlt. Der Anregeimpuls regt Elektronen aus zuvor besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände an, aus welchen sie dann mit dem Abfrageimpuls photoemittiert werden können. Durch Variation von  $\Delta t$  kann über die 2PPE die Dynamik von Ladungsträgern im angeregten System untersucht werden, was ein wichtiger Forschungsschwerpunkt dieser Arbeitsgruppe ist [33, 35, 96, 97].

In den letzten Jahren wurde die 2PPE, auch insbesondere durch Arbeiten dieser Gruppe [39], [**Artikel III**], zudem erfolgreich mit der Photoemissions-Orbitaltomografie kombiniert (tr-POT) [98, 99]. Voraussetzung sind dabei ultrakurze, extrem ultraviolette (*extreme-ultraviolet*, XUV) Abfrageimpulse, welche durch die Erzeugung von Harmonischen höherer Ordnung in Gasen realisiert werden können [100].

In einem ersten tr-POT-Experiment [39] wurde eine wohlgeordnete Monolage 3,4,9,10-Perylentetracarbonsäuredianhydrid (PTCDA) auf Cu(001)-2O untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass in den Anrege-Abfrage-Experimenten mit XUV Abfrageimpulsen auch unbesetzte Molekülorbitale spektroskopiert werden können. Durch Änderung der Polarisierung der Anregeimpulse konnten außerdem zwei unterschiedliche Anregungskanäle der PTCDA-Moleküle identifiziert werden. Es wurde gezeigt, dass das LUMO von PTCDA durch Anregung aus dem HOMO sowie durch Elektronentransfer aus dem Substrat besetzt werden konnte.

Die Methode der tr-POT zeichnet sich durch die zeitaufgelöste Messung der Impulsverteilungen von Photoelektronen aus besetzten und unbesetzten Molekülzuständen in wohlgeordneten Systemen aus. Sie ermöglicht die Verknüpfung der Dynamik angeregter Molekülzustände mit optischen Anregungspfaden im Realraum und kann zur Aufklärung der Dynamik von Anregungs- und Ladungstransferprozessen verwendet werden. Da in Molekülen die Impulsverteilung vorübergehend angeregter Elektronen eng mit der Form der Orbitale verknüpft ist, wird die tr-POT in zukünftigen Experimenten zudem dazu in der Lage sein, die ultraschnelle Bewegung von Elektronen in Molekülorbitalen in Zeit und Raum zu verfolgen [40]. Dadurch könnte beispielsweise die zeitliche Entwicklung von Orbitalkonturen während chemischer Oberflächenreaktionen aufgezeichnet werden.

## Kapitel 3

# Ergebnisse und Diskussion

Zur Verbesserung des Verständnisses von Organik/Anorganik-Grenzflächen und deren Funktionalisierung wurden in dieser Arbeit die chemische Modifikation von Ether-Spezies auf Si(001) mittels STM-spitzeninduzierter Oberflächenreaktionen sowie deren Reaktionsprodukte untersucht (**Artikel I** und **II**). **Artikel II** befasst sich dabei mit dem Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktionsprodukte einer STM-spitzeninduzierten Oberflächenreaktion, während in **Artikel I** die chemische Modifikation von kovalent an das Substrat gebundenen Adsorbaten untersucht wurde.

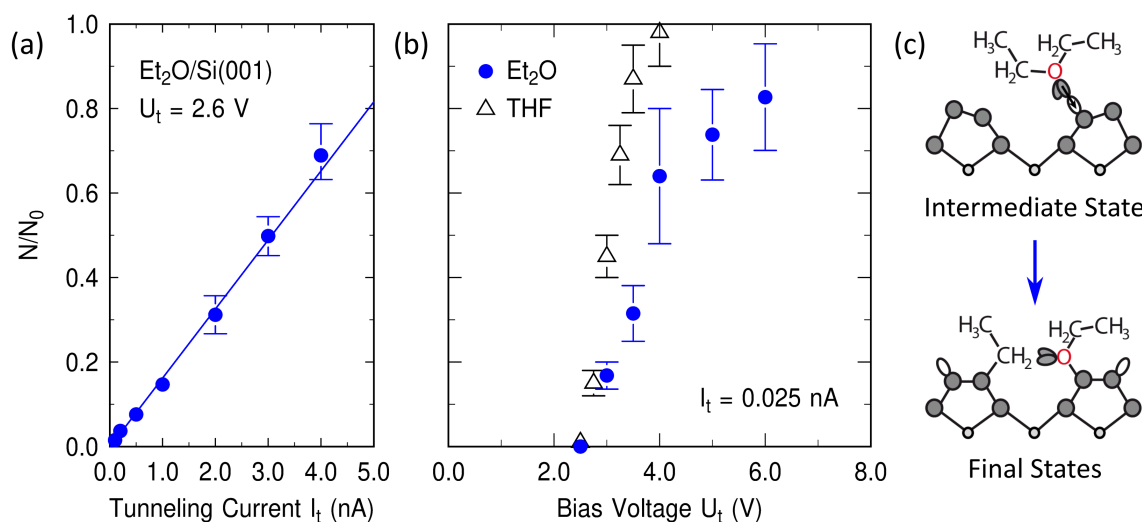
Beim Einsatz von Organik/Anorganik-Systemen in der Elektronik spielen überdies Ladungstransferprozesse an Grenzflächen eine entscheidende Rolle. Die ultraschnelle Dynamik solcher Ladungstransferprozesse wurde in **Artikel III** an dem System Kupfer-Phthalocyanin/Cu(001)–2O mittels zeitaufgelöster Photoemissions-Orbitaltomografie untersucht.

### 3.1 Diethylether/Si(001)

In den **Artikeln I** und **II** wurde die chemische Modifikation durch spitzeninduzierte Oberflächenreaktionen sowie deren Reaktionsprodukte mittels STM analysiert. Die Experimente wurden an auf Si(001) adsorbierten Ether-Molekülen durchgeführt und werden in den folgenden Abschnitten vorgestellt.

#### 3.1.1 Einfluss der Molekülstruktur auf Reaktionsprodukte

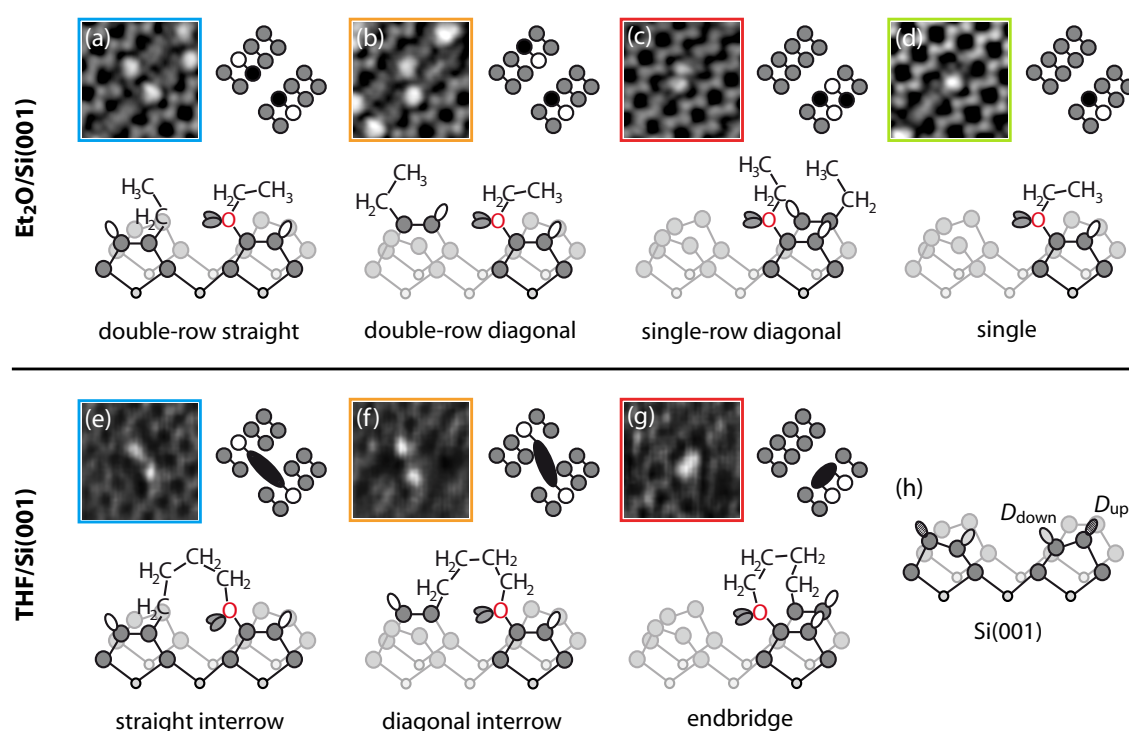
Das Ziel der Experimente in **Artikel II** war, die Auswirkung der Molekülstruktur von Adsorbaten auf elektronisch induzierte Oberflächenreaktionen in Organik/Anorganik-Systemen zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde die STM-spitzeninduzierte Etherspaltung an Diethylether/Si(001) analysiert und in Vergleich zu Experimenten an Tetrahydrofuran/Si(001) [101] gesetzt, um den Einfluss der Molekülstruktur auf die Reaktion und die daraus resultierenden Reaktionsprodukte herauszuarbeiten. Erste Ergebnisse zur spitzeninduzierten Etherspaltung an dativ gebundenem Et<sub>2</sub>O/Si(001) stammten dabei aus vorherigen Experimenten der Autorin an diesem System [102].



**Abb. 3.1:** Tunnelstrom- (a) und Spannungsabhängigkeit (b) der relativen Anzahl  $N/N_0$  an Reaktionen von  $\text{Et}_2\text{O}$ -Molekülen auf  $\text{Si}(001)$  nach einem Scan bei den angegebenen Tunnelparametern. In (b) sind zum Vergleich Daten gemessen an  $\text{THF}/\text{Si}(001)$  aus Referenz [101] aufgetragen (schwarze Dreiecke). Für beide Systeme verhalten sich die Schwellenspannung  $U_{\text{th}} \approx 2.6$  V und der generelle Verlauf der Abhängigkeit vom Tunnelstrom ähnlich. (c) Schematische Seitenansicht der dativ gebundenen Ausgangskonfiguration von  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$  (oben) und eines der vier STM-spitzeninduzierten Reaktionsprodukte (unten). Abbildung nach **Artikel II**.

Ether-Moleküle wie  $\text{Et}_2\text{O}$  und Tetrahydrofuran (THF) adsorbieren auf der  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche bei niedrigen Proben Temperaturen ( $T_s \lesssim 150$  K) in einem dativ gebundenen Zwischenzustand (vgl. Abb. 3.1c oben) [13, 54]. Thermische Aktivierung dieser Systeme führt zu einer C–O-Dissoziation in den Molekülen und resultiert in kovalent gebundenen Endzuständen (s. Abschnitt 2.1.1) [43, 44, 103]. Eine elektronisch induzierte Anregung der dativ gebundenen Adsorbate durch Tunnelelektronen aus einer STM-Spitze kann zudem Zugang zu einer Vielzahl neuer, kovalent gebundener Reaktionsprodukte schaffen, die über thermische Aktivierung nicht zugänglich sind. Dies wurde in vorangehenden Experimenten in dieser Arbeitsgruppe zunächst an  $\text{THF}/\text{Si}(001)$  demonstriert [101]. In **Artikel II** wurde der nahe verwandte Diethylether auf dem gleichen Substrat untersucht. Er besitzt eine ähnliche chemische Zusammensetzung wie THF, weist jedoch im Gegensatz zur zyklischen Geometrie des THF eine lineare Molekülstruktur auf.

Wie bei der spitzeninduzierten Etherspaltung an  $\text{THF}/\text{Si}(001)$  [101] konnte auch für  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$  im Vergleich zur thermischen Aktivierung eine Vielzahl neuer spitzeninduzierter Reaktionsprodukte erzeugt werden: Neben der bereits von der thermischen Aktivierung her bekannten Konfiguration (s. Abb. 3.2a) [43] konnten noch drei weitere spitzeninduzierte Produkte (s. Abb. 3.2b-d) beobachtet werden, die durch Scans bei hoher positiver Tunnelspannung induziert werden konnten.



**Abb. 3.2:** Vergleich der spitzeninduzierten Reaktionsprodukte von dativ gebundenem  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$  (a-d) und  $\text{THF}/\text{Si}(001)$  [101] (e-g). Zu den  $\text{Et}_2\text{O}$ -Produkten mit zwei reaktierten Si-Atomen (a-c) existiert jeweils ein Analogon aus modifiziertem THF (e-g), das sich mitunter durch die involvierten Dimeratome unterscheidet. Ein Gegenstück zur *single*-Konfiguration (d) wurde bei  $\text{THF}/\text{Si}(001)$  nicht beobachtet. (h) Schematische Seitenansicht der  $\text{Si}(001)$ -Oberfläche. In den 2D-Schemata in Aufsicht in (a-g) stellen graue, schwarze und weiße Kreise unreaktierte und reaktierte Si-Atome sowie freie Valenzen dar, in der Seitenansicht symbolisieren graue, kleine graue Kreise und weiße Ellipsen Si-Atome der obersten beiden Atomlagen, der dritten Lage sowie isolierte freie Valenzen. Abbildung nach **Artikel II**.

Eine systematische Variation des Tunnelstroms (s. Abb. 3.1a) und der Tunnelspannung (s. Abb. 3.1b) identifizierte den Anregungsmechanismus als Ein-Elektron-Prozess, bei welchem das LUMO und damit das antibindende C–O  $\sigma^*$ -Orbital des Diethylether-Moleküls vorübergehend von einem Tunnelelektron besetzt wird, was wiederum eine C–O-Dissoziation begünstigt.

Dieser Mechanismus wird nicht durch die starken sterischen Restriktionen des Übergangszustands der thermisch aktivierten C–O-Dissoziation beschränkt, welche über eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -ähnliche Oberflächenreaktion abläuft [101, 104]. Im Fall von elektronisch induzierter Etherspaltung können Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat erhöhten Einfluss auf die Reaktionsprodukte nehmen, was die hohe Anzahl an unterschiedlichen Produkten im Vergleich zur thermischen Aktivierung erklärt. Eine sorgfältige Analyse der reaktierten Oberflächenatome und deren unmittelbarer

Umgebung in den finalen Konfigurationen zeigte, dass eine kovalente Anbindung der durch Etherspaltung entstandenen Ethyl-Fragmente an spezifische Si-Atome der obersten Lage stattfand, und zwar überwiegend an solche mit ursprünglich unbesetzten  $D_{\text{down}}$ -Zuständen (s. Abb. 3.2a-c). Dies fügt sich wiederum in das Bild einer vorübergehenden Elektronenanlagerung an das antibindende C–O  $\sigma^*$ -Orbital ein, bei der eine Wechselwirkung mit einem positiv geladenen  $D_{\text{down}}$ -Orbital günstig erscheint.

Ein Vergleich mit den spitzeninduzierten Konfigurationen von THF/Si(001) [101] (s. Abb. 3.2e-g), die unter vergleichbaren experimentellen Bedingungen erzeugt wurden, zeigte signifikante Unterschiede zwischen den beiden Systemen. Die Reaktionsprodukte von Et<sub>2</sub>O mit zwei reagierten Si-Atomen (s. Abb. 3.2a-c) besaßen zwar jeweils ein Gegenstück in der Auswahl an Konfigurationen des reagierten THF (s. Abb. 3.2e-g), an dessen Konfiguration die jeweils gleichen entsprechenden Dimere beteiligt waren, jedoch unterschied sich mitunter das Dimeratom, an welchem die modifizierten Moleküle gebunden waren. Zwei der drei finalen Konfigurationen des reagierten THF (s. Abb. 3.2f,g) zeigten eine Anbindung des freien Moleküleendes an ein Si-Atom mit ursprünglich besetzten  $D_{\text{up}}$ -Zuständen. Dies scheint vom elektronischen Standpunkt aus nicht günstig zu sein, könnte jedoch mit der brückenartigen Molekülstruktur der modifizierten THF-Moleküle erklärt werden, welche bei einer Anbindung an das jeweils andere Dimeratom (mit ursprünglich unbesetztem  $D_{\text{down}}$ -Orbital) einen stärkeren Stress auf das Molekülgerüst ausüben würde. Anders als das zyklische THF fragmentiert der lineare Diethylether bei einer C–O-Dissoziation. Die dabei entstehenden Molekülfragmente weisen im Vergleich zu den modifizierten THF-Adsorbaten eine höhere Flexibilität bezüglich ihrer Position und Orientierung auf der Oberfläche auf. Dadurch können Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen einen stärkeren Einfluss auf die Endkonfigurationen nehmen.

Das Fragmentieren der ursprünglichen Et<sub>2</sub>O-Moleküle ermöglichte zudem die Desorption der abgespaltenen Ethylgruppe, was zu einem Produkt führte, welches lediglich aus einer kovalent an das Substrat gebundenen Ethoxygruppe bestand (s. Abb. 3.2d). Eine vergleichbare Konfiguration konnte für THF nicht beobachtet werden [101].

Zusammenfassend wurde in **Artikel II** gezeigt, dass trotz nahezu gleicher chemischer Zusammensetzung der Moleküle und trotz des ähnlichen Anregungsmechanismus der spitzeninduzierten Oberflächenreaktion deutliche Unterschiede in den Reaktionsprodukten von Et<sub>2</sub>O/Si(001) und THF/Si(001) bestehen. Diese Abweichungen können auf die Unterschiede in der Molekülstruktur zurückgeführt werden. Sie gewähren einen Einblick darauf, wie in Oberflächenreaktionen auf der einen Seite der Einfluss der molekularen Struktur und auf der anderen Seite die elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche miteinander konkurrieren und wie dies den Übergangszustand und die Reaktionsprodukte beeinflusst.

### 3.1.2 Modifikation kovalent gebundener organischer Adsorbate

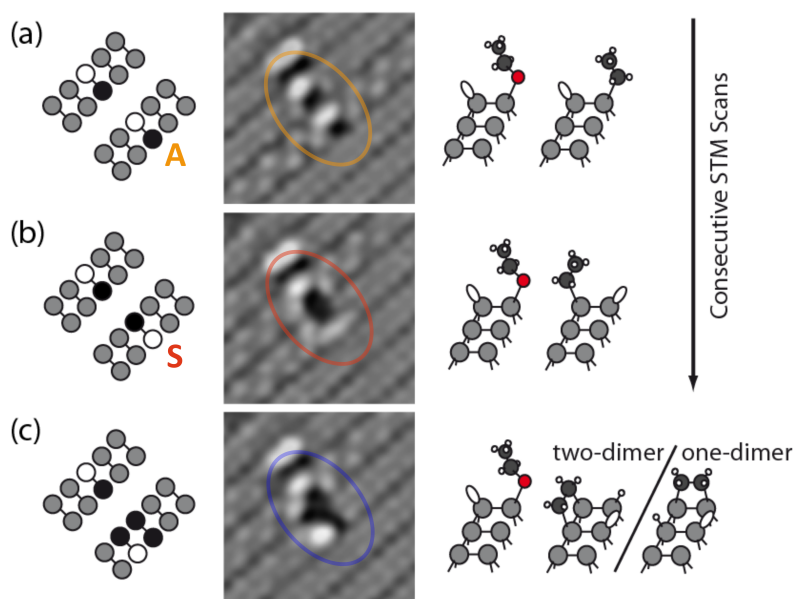
Studien zur Modifikation von Adsorbaten mittels STM auf atomarer Skala befassen sich überwiegend mit spitzeninduzierter lateraler oder vertikaler Translation der Adsorbate [105–109] sowie der Reaktion von Zwischenzuständen in kovalent gebundene Endzustände [101, 110, 111]. **Artikel I** untersuchte hingegen Oberflächenreaktionen, deren Ausgangskonfigurationen kovalent an das Substrat gebunden sind. Solche Prozesse können Wege zu komplexen Reaktionen eröffnen, die bei der kontrollierten chemischen Modifikation von Organik/Anorganik-Grenzflächen Anwendung finden können. In diesem Sinne wurden Experimente zu STM-spitzeninduzierten Oberflächenreaktionen an kovalent gebundenen Diethylether-Konfigurationen auf Si(001) durchgeführt. Erste Ergebnisse dieser Untersuchung stammten dabei aus vorherigen Experimenten der Autorin an diesem System [102].

In **Artikel I** wurde als Ausgangskonfiguration thermisch reagierter Et<sub>2</sub>O auf Si(001) verwendet. Thermisch aktivierte Etherspaltung in dativ gebundenem Et<sub>2</sub>O führt zu zwei kovalent gebundenen möglichen Konfigurationen [asymmetrisch (vgl. Abb. 3.3a) und symmetrisch (vgl. Abb. 3.3b)], die sich lediglich in der Anbindung der Ethylgruppe an eines von zwei Dimeratomen der benachbarten Reihe unterscheiden (vgl. auch Abb. 2.2) [43, 44]. Zwischen den beiden Konfigurationen kann, wie am Beispiel von Abbildung 3.3a zu b gezeigt, bei  $T_s = 300$  K und positiver Tunnelspannung eine spitzeninduzierte Konversion in beide Richtungen stattfinden [109].

Ausgehend von beiden Ausgangskonfigurationen konnten durch STM-Scans bei hoher positiver Tunnelspannung Reaktionen induziert werden, deren Produkte im Vergleich zur Ausgangskonfiguration zwei zusätzliche reagierte Si-Atome aufwiesen (vgl. 2D-Schemata in Abb. 3.3b,c). Die Reaktion fand dabei an der Ethylgruppe statt, welche in der asymmetrischen Konfiguration eindeutig identifiziert werden kann [43]. In der symmetrischen Konfiguration ist sie in der Regel nur dann eindeutig zu bestimmen, wenn der spitzeninduzierten Reaktion ein Hüpfprozess vorangeht (s. Abb. 3.3a zu b), in welchem sich die Ethylgruppe auf einem Dimer umlagert und aus der asymmetrischen die symmetrische Konfiguration entsteht [109].

Unter Betracht der STM-Signatur der Reaktionsprodukte sowie sterischer Einschränkungen möglicher Konfigurationen und deren Stabilität konnte das Reaktionszenario bestmöglich mit der C–H-Dissoziation eines  $\beta$ -Wasserstoff-Atoms erklärt werden, welche in einer zusätzlichen Si–H- und einer Si–C-Bindung resultiert. Basierend auf der Anordnung der reagierten Si-Atome kann die C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Einheit dabei entweder in einer Si–CH<sub>2</sub>–CH<sub>2</sub>–Si-Geometrie an ein einzelnes Dimer oder an Si-Atome zweier benachbarter Dimere binden (vgl. schematische Seitenansicht in Abb. 3.3c). Beide Anordnungen sind bekannte, stabile Adsorptionskonfigurationen von Ethen/Si(001) [112–114].

Durch die systematische Variation des Tunnelstroms bei  $T_s = 300$  K und 50 K

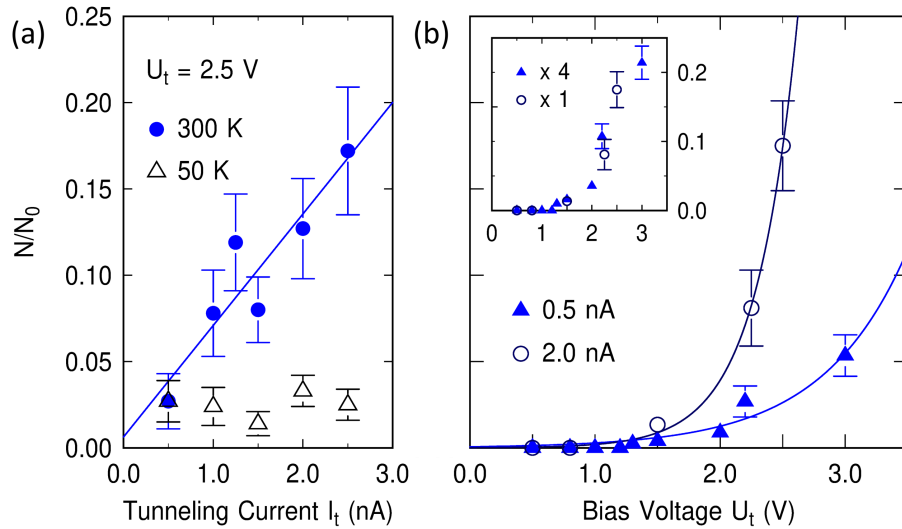


**Abb. 3.3:** Aufeinanderfolgende STM-Aufnahmen ( $4.5 \times 4.5 \text{ nm}^2$ ,  $U_t = 2.3 \text{ V}$ ,  $I_t = 0.5 \text{ nA}$ ,  $T_s = 300 \text{ K}$ ) der Konversion einer asymmetrischen Diethylether-Konfiguration **(a)** in eine symmetrische Konfiguration **(b)** durch einen Hüpfprozess der Ethylgruppe [109], gefolgt von einer spitzeninduzierten  $\beta$ -Wasserstoff-Dissoziation im Ethyl-Fragment **(c)**. Symbolische Darstellung in den 2D-Schemata (links) wie in Abb. 3.2. In der schematischen Seitenansicht (rechts) symbolisieren rote, dunkel- und hellgraue sowie weiße Bälle O-, C-, Si- und H-Atome. Auf Basis der reagierten Si-Atome in (c) kann die  $\text{C}_2\text{H}_4$ -Einheit des Reaktionsprodukts entweder in einer Zwei-Dimer- oder einer Ein-Dimer-Konfiguration vorliegen. Abbildung nach **Artikel I**.

(s. Abb. 3.4a) und der Tunnelspannung bei  $T_s = 300 \text{ K}$  (s. Abb. 3.4b) sowie Beobachtungen zum lokalen Charakter des Prozesses konnte gefolgert werden, dass die untersuchte spitzeninduzierte Reaktion durch das Injizieren von Tunnelelektronen in nahegelegene Substrat-Zustände ermöglicht wird. Weiterhin handelt es sich um einen Ein-Elektron-Prozess, bei welchem zusätzlich zur elektronischen Anregung die thermische Aktivierung für die Reaktion eine entscheidende Rolle spielt. Dissoziation mittels thermisch unterstützter Ein-Elektron-Anregung konnte auch in anderen Systemen, beispielsweise bei der C–Cl-Spaltung in Chlorbenzol/Si(111) [115], beobachtet werden.

Eine zur spitzeninduzierten C–H-Dissoziation vergleichbare Oberflächenreaktion konnte unter ähnlichen Tunnelbedingungen für das nahe verwandte System THF/Si(001) nicht beobachtet werden [101]. Dies ist vermutlich auf eine stärkere Einschränkung des  $\beta$ -Kohlenstoff-Atoms aufgrund der Anbindung beider Moleküleenden an Si-Atome in der thermisch induzierten Endkonfiguration von THF zurückzuführen (vgl. Abb. 3.2e) [103]. Im Gegensatz dazu besitzt die in **Artikel I** reagierende Ethylgruppe eine höhere Flexibilität bezüglich ihrer Orientierung in der elektronischen Oberfläche.





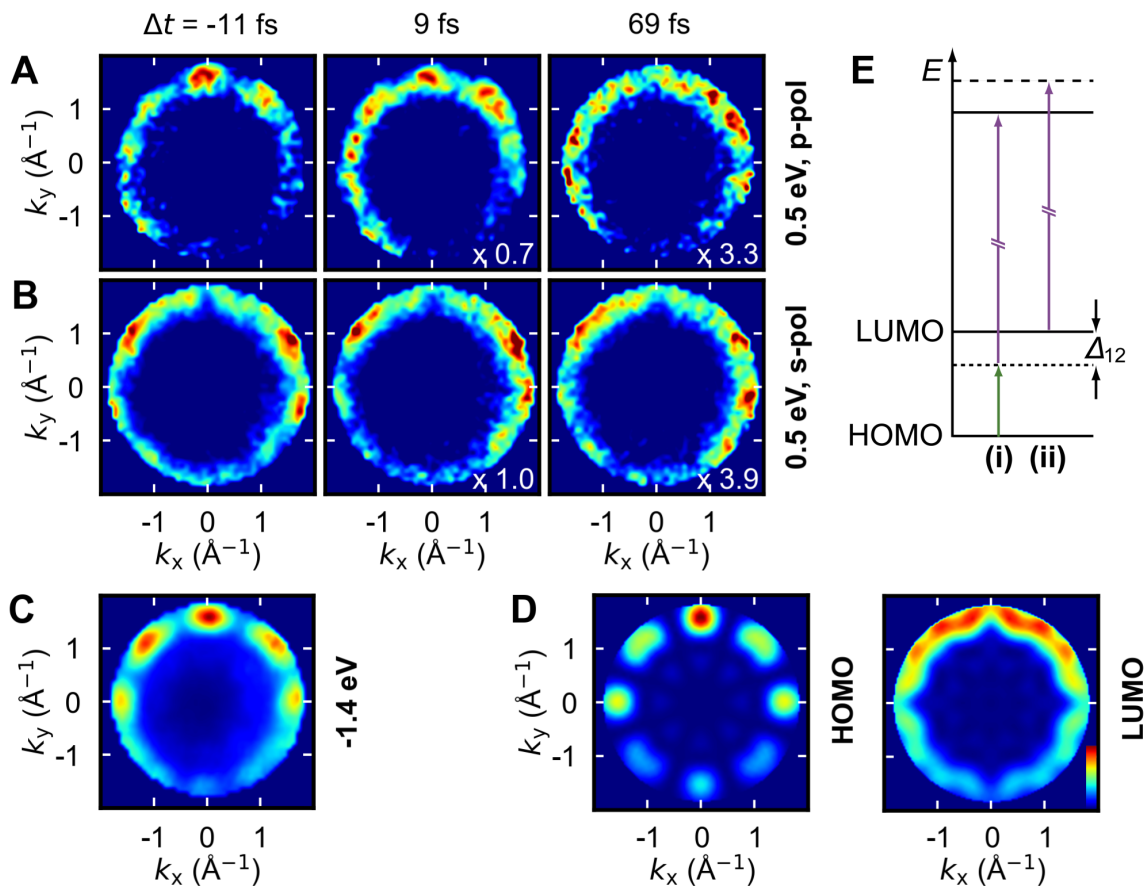
**Abb. 3.4:** (a) Relative Anzahl an spitzeninduzierten Reaktionen  $N/N_0$  von  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$  nach einem Scan bei  $U_t = 2.5\text{ V}$ ,  $T_s = 300\text{ K}$  und  $50\text{ K}$  in Abhängigkeit vom Tunnelstrom. (b)  $N/N_0$  bei  $I_t = 0.5\text{ nA}$  und  $2.0\text{ nA}$ ,  $T_s = 300\text{ K}$  in Abhängigkeit von der positiven Tunnelspannung mit exponentiellen Fits. Das Inset zeigt mit dem Faktor 4 multiplizierte Werte für  $I_t = 0.5\text{ nA}$ , um die im Vergleich zum vierfachen Tunnelstrom ( $I_t = 2.0\text{ nA}$ ) reduzierte Anzahl an Tunnelelektronen auszugleichen. Abbildung nach **Artikel I**.

chenlandschaft. Es liegt nahe, dass eine bestimmte Anordnung der H- und C-Atome und insbesondere deren Nähe zur Oberfläche eine effiziente Wechselwirkung mit den freien Valenzen der Dimere begünstigt, was eine Voraussetzung für die beobachtete Oberflächenreaktion darstellt.

Zusammenfassend wurde in **Artikel I** gezeigt, dass Moleküle nicht nur in schwach gebundenen Zwischenzuständen (wie beispielsweise in **Artikel II**) spitzeninduziert modifiziert werden können, sondern dass auch Oberflächenreaktionen ausgehend von kovalent gebundenen Adsorbaten ausgelöst werden können, die zu weiteren, neuen Reaktionsprodukten führen. Beispiel dafür ist die C–H-Dissoziation in der Ethylgruppe von oberflächenreagiertem  $\text{Et}_2\text{O}/\text{Si}(001)$ , die durch eine substratvermittelte und thermisch aktivierte Ein-Elektron-Anregung induziert wird und deren Reaktionsprodukte brückenartig Si-Dimere verbinden. Eine solche kontrollierte Verbindung von Si-Dimeren über Alkane oder andere Kohlenwasserstoffketten ist unter anderem für den Bau logischer Architekturen auf  $\text{Si}(001)$  auf molekularer Skala von Interesse.

## 3.2 CuPc/Cu(001)–2O

In **Artikel III** wurde die Ladungstransferdynamik an der Organik/Anorganik-Grenzfläche von Kupfer-Phthalocyanin/ $\text{Cu}(001)$ –2O mittels zeitaufgelöster Photoemissions-Orbitaltomografie untersucht, wobei kohärente und inkohärente Anregungspfade



**Abb. 3.5:** Zeitabhängige, gemessene Impulsbilder von CuPc/Cu(001)–2O bei 0.5 eV oberhalb der Fermikante für (A) p-polarisierte ( $70^\circ$ -Einfall,  $yz$ -Ebene) und (B) s-polarisierte ( $0^\circ$ -Einfall,  $\vec{E}_{\text{pump}} \parallel y$ -Richtung) Anregeimpulse ( $\hbar\omega_{\text{pump}} = 1.81$  eV) bei verschiedener zeitlicher Verzögerung  $\Delta t$  zwischen Anrege- und Abfrageimpulsen. (C) Impulsverteilung gemessen bei  $-1.4$  eV. (D) Simulierte Impulsbilder für CuPc HOMO und LUMO. (E) Schematische Darstellung der kohärenten 2PPE (i) unter Berücksichtigung der Verstimmung  $\Delta_{12}$  der Anregeimpulse sowie der Photoemission aus dem LUMO heraus (ii). Abbildung nach Artikel III.

mittels tr-POT erstmals impuls aufgelöst voneinander getrennt werden konnten. Ladungstransfer über molekulare Grenzflächen hinweg spiegelt sich in der Besetzung elektronischer Orbitale wider. Für wohlgeordnete organische Schichten ermöglicht tr-POT die spektroskopische Identifizierung der involvierten Orbitale sowie Rückschlüsse auf ihre Besetzung durch das Messen von zeit- und winkelaufgelösten Photoemissionsintensitäten.

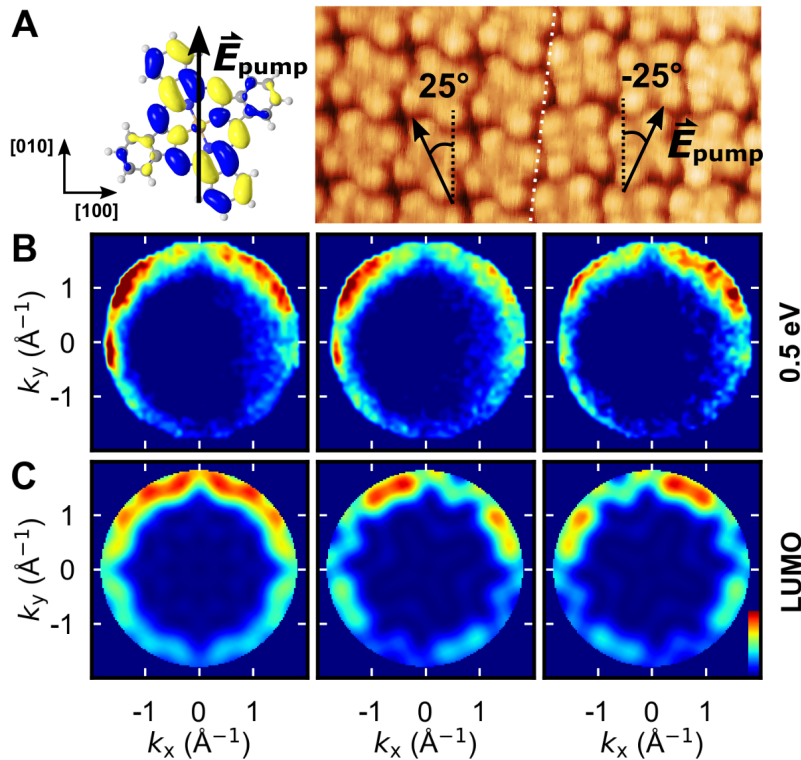
In einem ersten Experiment in dieser Arbeitsgruppe wurden tr-POT-Messungen an einer Monolage PTCDA/Cu(001)–2O durchgeführt [39]. Durch Änderung der Polarisation der Anregeimpulse konnten zwei unterschiedlichen Anregungskanäle der PTCDA-Moleküle identifiziert werden: Es zeigte sich, dass das LUMO von PTCDA

einerseits durch Anregung aus dem HOMO, andererseits durch Elektronentransfer aus dem Substrat besetzt werden konnte.

**Artikel III** demonstriert nun, dass mittels tr-POT auch Signaturen in den gemessenen Impulsbildern beobachtet werden können, die auf kohärente 2PPE zurückzuführen sind. Dies ermöglicht neben den inkohärenten auch die Identifikation von kohärenten optischen Anregungspfaden. Durch sorgfältige Analyse können diese voneinander getrennt und systematisch untersucht werden. Dies ist insbesondere für organische Systeme von großem Interesse, da diese in der Regel eine Vielzahl von räumlich lokalisierten und oftmals überlappenden Zuständen aufweisen [31, 32, 35, 116, 117], was eine eindeutige Zuordnung von Photoemissionsbeiträgen hinsichtlich der Molekülorbitale deutlich erschwert. **Artikel III** veranschaulicht, dass tr-POT sich hervorragend für die Identifizierung und Separation von Photoemissionsbeiträgen eignet, indem sie sich die charakteristischen Impulssignaturen von Molekülorbitalen zunutze macht.

In den Experimenten an einer wohlgeordneten Monolage CuPc/Cu(001)–2O in **Artikel III** fand eine resonante HOMO-LUMO-Anregung mittels kurzer, sichtbarer Anregimpulse statt. Die vorübergehende Population des LUMO wurde mit XUV Abfrageimpulsen ( $\hbar\omega_{\text{probe}} = 21.7 \text{ eV}$ ) spektroskopiert. Dabei konnten zwei Photoemissionsbeiträge unterschiedlicher optischer Anregungspfade beobachtet werden: Während des zeitlichen Überlapps zwischen Anrege- und Abfrageimpulsen überwog der Beitrag zur Photoemissionsintensität, der auf eine direkte Photoemission aus dem HOMO durch eine kohärente Zwei-Photonen-Anregung über einen virtuellen Zwischenzustand zurückzuführen ist (vgl. Abb. 3.5E(i)). Obwohl die Impulsverteilungen in Abbildung 3.5A bei der kinetischen Energie der Photoelektronen gemessen wurden, welche einer Emission aus dem CuPc-LUMO entspricht (0.5 eV), ähnelte die Impulssignatur bei  $\Delta t = -11 \text{ fs}$  derjenigen des CuPc-HOMO [vgl. die gemessene (Abb. 3.5C) und simulierte (Abb. 3.5D) Impulsverteilung des HOMO]. Mit steigender Verzögerungszeit entwickelte sich die Impulsverteilung graduell in die des CuPc-LUMO (s. Abb. 3.5D), da nun der resonante HOMO→LUMO-Übergang mit anschließender Anregung der temporären LUMO-Population dominiert (vgl. Abb. 3.5E(ii)). Die unterschiedliche Dynamik dieser beiden Anregungspfade lässt sich in der zeitaufgelösten 2PPE damit erklären, dass unbesetzte Zustände eine endliche Lebensdauer besitzen, während kohärente Signale von besetzten Zuständen der Kreuzkorrelation zwischen Anrege- und Abfrageimpulsen folgen [118].

Im Falle resonanter HOMO–LUMO-Anregung fallen bei der zeitaufgelösten 2PPE die Signale beider Prozesse bei der gleichen Endzustandsenergie zusammen. Eine Verstimmung  $\Delta_{12}$  zwischen der Photonenenergie der Anregimpulse und dem resonanten HOMO→LUMO-Übergang führt (neben der verringerten Effizienz der HOMO-LUMO-Anregung) dazu, dass die Photoemissionssignale nicht mehr bei der gleichen kinetischen Energie der Photoelektronen detektiert werden (vgl. Schema in Abb. 3.5E). Eine solche energetische Separation der Signale durch Variation der Photonenenergie ist ein bekanntes Vorgehen bei der 2PPE [32, 35, 116, 119, 120]. Häufig können



**Abb. 3.6:** (A) Links: CuPc LUMO (ein Zustand der  $e_g$ -Repräsentation). Rechts: STM-Aufnahme ( $9 \times 4 \text{ nm}^2$ ,  $U_t = -0.6 \text{ V}$ ,  $I_t = 1 \text{ nA}$ ,  $T_s = 6.2 \text{ K}$ ) einer Monolage CuPc/Cu(001)-2O mit einer Domänengrenze (weiß gestrichelt). Die Pfeile geben die Richtung des elektrischen Feldvektors der Anregeimpulse  $\vec{E}_{\text{pump}}$  an, der in (B) um  $0^\circ$  (links),  $25^\circ$  (mittig) und  $-25^\circ$  (rechts) gegenüber der [010]-Richtung des Cu-Kristalls orientiert ist. (B) Impulsverteilung bei 0.5 eV, was der kinetischen Energie von Photoelektronen aus dem CuPc-LUMO entspricht ( $\Delta t = 18 \text{ fs}$ ). (C) Simulierte Impulsverteilungen des LUMO von zwei CuPc-Molekülen, die um  $\pm 25^\circ$  bezüglich [010] gedreht sind. Links: Superposition beider Impulsbilder (gleich gewichtet). Mittig, rechts: Beiträge der  $25^\circ$ - und  $-25^\circ$ -Orientierung.  $k_x$  und  $k_y$  entsprechen jeweils der [100]- und [010]-Richtung. Abbildung nach **Artikel III**.

die Signale allerdings nicht vollständig voneinander separiert werden, beispielsweise aufgrund einer zu geringen Verstimmung oder zu breiter elektronischer Zustände. **Artikel III** zeigt einen solchen Fall, bei dem sich das Signal lediglich mit der zeitlichen Verzögerung verschiebt, da sich die relativen Beiträge am Signal zeitabhängig ändern und die Einzelbeiträge bei unterschiedlichen Endzustandsenergien liegen. Eine konventionelle Separation der Photoemissionsbeiträge mittels Durchstimmen der Photonenenergie stößt hier also mitunter an ihre Grenzen. Die charakteristischen Orbital-Signaturen der jeweiligen Beiträge in den gemessenen Impulsverteilungen zeigen sich bei der tr-POT hingegen auch bei kleinen Verstimmungen  $\Delta_{12}$  sowie bei resonanter HOMO-LUMO-Anregung deutlich.

Eine Änderung der Polarisierung der Anregeimpulse von p zu s führte aufgrund des großen Winkels zwischen den elektrischen Feldern der zwei Strahlen zu einer starken

Unterdrückung der kohärenten 2PPE. Es trug nur noch der inkohärente Anregungspfad zur gemessenen Intensität bei, was dazu führte, dass die Impulsverteilung des Signals (s. Abb. 3.5B) unabhängig von der zeitlichen Verzögerung die charakteristische LUMO-Signatur (s. Abb. 3.5D) widerspiegelte.

Für eine quantitative Analyse wurden Dichtematrix-Berechnungen angestellt und die optischen Blochgleichungen für ein Dreiniveausystem numerisch gelöst. Die zeitabhängigen Intensitätskurven, die gemessenen kinetischen Energien der Photoelektronen sowie die zeitliche Entwicklung ihrer Impulsverteilungen stimmten gut mit dem Modell überein. Weiterhin konnten bei den Berechnungen die Anregungswege der kohärenten 2PPE und der temporären Population des LUMO voneinander getrennt werden und das Gewicht ihrer jeweiligen Beiträge am gemessenen Photoemissionssignal als Funktion der Verzögerungszeit extrahiert werden.

Es konnte in **Artikel III** zudem gezeigt werden, dass die Anregung des CuPc-LUMO in Molekülen spezifischer Orientierung über die Polarisierung der Anregimpulse kontrolliert werden kann (s. Abb. 3.6). Bei normalem Einfall der Anregimpulse liegt der elektrische Feldvektor parallel zur Oberfläche und zur molekularen Ebene, so dass eine Anregung ausschließlich über Polarisierung in der Probenebene stattfindet. Durch gezieltes Ausrichten des elektrischen Feldvektors der Anregimpulse an den Molekülachsen konnte eine präferentielle Anregung von CuPc-Molekülen einer spezifischen, symmetrieäquivalenten Spiegeldomäne realisiert werden (s. Abb. 3.6B mittig und rechts).

Zusammenfassend konnte mit diesem Artikel gezeigt werden, dass die Photoemissionsbeiträge des projizierten HOMO und die Beiträge der temporären LUMO-Population von CuPc/Cu(001)–2O mittels systematischer tr-POT-Messungen voneinander getrennt werden konnten. Insbesondere wurde dies erstmalig anhand von charakteristischen Impulsbildern von Molekülorbitalen demonstriert. Eine Separation der Anregungspfade über die zeitabhängigen Impulsverteilungen ist für das Verständnis der Impulsbilder und ihrer zeitlichen Entwicklung von großem Nutzen. Es wurde gezeigt, dass die tr-POT die etablierten Routinen der zeitaufgelösten 2PPE zur Identifikation und Separation von Photoemissionsbeiträgen einen Schritt weiterentwickelt, indem sie die zeitabhängigen Impulsverteilungen molekularer Zustände misst und sich dabei die charakteristischen Impulssignaturen von Molekülorbitalen zunutze macht. Tr-POT eignet sich zudem, um vorübergehende exzitonische Signaturen durch zeitabhängige Änderungen der gemessenen Impulsverteilungen sichtbar zu machen, was sie für zukünftige Experimente an anderen organischen Systemen, insbesondere an Heterostrukturen, äußerst interessant macht.



# Literaturverzeichnis

- [1] C. W. Tang, *2-Layer Organic Photovoltaic Cell*, Appl. Phys. Lett. **48**, 183 (1986).
- [2] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Organic electroluminescent diodes*, Appl. Phys. Lett. **51**, 913 (1987).
- [3] U. Mitschke and P. Bäuerle, *The Electroluminescence of Organic Materials*, J. Mater. Chem. **10**, 1471 (2000).
- [4] M. Grätzel, *Photoelectrochemical cells*, Nature **414**, 338 (2001).
- [5] K. Walzer, B. Maennig, M. Pfeiffer, and K. Leo, *Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers*, Chem. Rev. **107**, 1233 (2007).
- [6] H. E. Katz and J. Huang, *Thin-Film Organic Electronic Devices*, Annu. Rev. Mater. Res. **39**, 71 (2009).
- [7] L. X. Xiao, Z. J. Chen, B. Qu, J. X. Luo, S. Kong, Q. H. Gong, and J. J. Kido, *Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices*, Adv. Mater. **23**, 926 (2011).
- [8] J. T. Yates, *A New Opportunity in Silicon-Based Microelectronics*, Science **279**, 335 (1998).
- [9] R. A. Wolkow, *Controlled Molecular Adsorption on Silicon: Laying a Foundation for Molecular Devices*, Annu. Rev. Phys. Chem. **50**, 413 (1999).
- [10] R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, C. M. Greenlief, and J. N. Russell, *Cycloaddition Chemistry of Organic Molecules with Semiconductor Surfaces*, Accounts Chem. Res. **33**, 617 (2000).
- [11] M. A. Filler and S. F. Bent, *The Surface as Molecular Reagent: Organic Chemistry at the Semiconductor Interface*, Prog. Surf. Sci. **73**, 1 (2003).
- [12] J. Yoshinobu, *Physical Properties and Chemical Reactivity of the Buckled Dimer on Si(100)*, Prog. Surf. Sci. **77**, 37 (2004).

- [13] T. R. Leftwich and A. V. Teplyakov, *Chemical Manipulation of Multifunctional Hydrocarbons on Silicon Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **63**, 1 (2008).
- [14] S. R. Schofield, P. Studer, C. F. Hirjibehedin, N. J. Curson, G. Aeppli, and D. R. Bowler, *Quantum engineering at the silicon surface using dangling bonds*, Nature Commun. **4**, 1649 (2013).
- [15] M. Reutzler, N. Münster, M. A. Lipponer, C. Länger, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Chemoselective reactivity of bifunctional cyclooctynes on Si(001)*, J. Phys. Chem. C **120**, 26284 (2016).
- [16] C. Länger, J. Heep, P. Nikodemiak, T. Bohamud, P. Kirsten, U. Höfer, U. Koert, and M. Dürr, *Formation of Si/organic interfaces using alkyne-functionalized cyclooctynes—precursor-mediated adsorption of linear alkynes versus direct adsorption of cyclooctyne on Si(001)*, J. Phys. Condens. Matter **31**, 034001 (2019).
- [17] T. Glaser, J. Meinecke, C. Länger, J. Heep, U. Koert, and M. Dürr, *Solution-based alkyne-azide coupling on functionalized Si(001) prepared under UHV conditions*, J. Phys. Chem. C **125**, 4021 (2021).
- [18] T. Glaser, J. Meinecke, L. Freund, C. Länger, J.-N. Luy, R. Tonner, U. Koert, and M. Dürr, *Click Chemistry in Ultra-high Vacuum – Tetrazine Coupling with Methyl Enol Ether Covalently Linked to Si(001)*, Chem. Eur. J. **27**, 8082 (2021).
- [19] A. H. Flood, J. F. Stoddart, D. W. Steuerman, and J. R. Heath, *Whence Molecular Electronics?*, Science **306**, 2055 (2004).
- [20] S. Aradhya and L. Venkataraman, *Single-molecule junctions beyond electronic transport*, Nat. Nanotechnol. **8**, 339 (2013).
- [21] L. Sun, Y. Diaz Fernandez, T. Gschneidner, F. Westerlund, S. Lara-Avila, and K. Moth-Poulsen, *Single-molecule electronics: From chemical design to functional devices*, Chem. Soc. Rev. **43**, 7378 (2014).
- [22] J. Park, A. N. Pasupathy, J. I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J. R. Petta, M. Rinkoski, J. P. Sethna, H. D. Abruna, P. L. McEuen, and D. C. Ralph, *Coulomb Blockade and the Kondo Effect in Single-Atom Transistors*, Nature **417**, 722 (2002).
- [23] H. Song, M. A. Reed, and T. Lee, *Single Molecule Electronic Devices*, Adv. Mater. **23**, 1583 (2011).
- [24] M. Ratner, *A Brief History of Molecular Electronics*, Nat. Nanotechnol. **8**, 378 (2013).



- [25] S. Richter, E. Mentovich, and R. Elnathan, *Realization of Molecular-Based Transistors*, *Adv. Mater.* **30**, 1706941 (2018).
- [26] A. Nitzan and M. A. Ratner, *Electron Transport in Molecular Wire Junctions*, *Science* **300**, 1384 (2003).
- [27] E. Lortscher, *Wiring Molecules into Circuits*, *Nat. Nanotechnol.* **8**, 381 (2013).
- [28] F. Evers, R. Korytar, S. Tewari, and J. M. van Ruitenbeek, *Advances and Challenges in Single-Molecule Electron Transport*, *Rev. Mod. Phys.* **92**, 035001 (2020).
- [29] X. Y. Zhu, *Electronic Structure and Electron Dynamics at Molecule-Metal Interfaces: Implications for Molecule-Based Electronics*, *Surf. Sci. Rep.* **56**, 1 (2004).
- [30] E. Varene, L. Bogner, C. Bronner, and P. Tegeder, *Ultrafast Exciton Population, Relaxation, and Decay Dynamics in Thin Oligothiophene Films*, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 207601 (2012).
- [31] L. Bogner, Z. Yang, M. Corso, R. Fitzner, P. Bäuerle, K. J. Franke, J. I. Pascual, and P. Tegeder, *Electronic Structure and Excited State Dynamics in a Dicyanovinyl-Substituted Oligothiophene on Au(111)*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 27118 (2015).
- [32] T. Yamada and T. Munakata, *Spectroscopic and Microscopic Investigations of Organic Ultrathin Films: Correlation between Geometrical Structures and Unoccupied Electronic States*, *Prog. Surf. Sci.* **93**, 108 (2018).
- [33] C. H. Schwalb, S. Sachs, M. Marks, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Electron Lifetime in a Shockley-Type Metal-Organic Interface State*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 146801 (2008).
- [34] C. H. Schwalb, M. Marks, S. Sachs, A. Schöll, F. Reinert, E. Umbach, and U. Höfer, *Time-Resolved Measurements of Electron Transfer Processes at the PtcdA/Ag(111) Interface*, *Eur. Phys. J. B* **75**, 23 (2010).
- [35] A. Lerch, J. E. Zimmermann, A. Namgalies, K. Stallberg, and U. Höfer, *Two-Photon Photoemission Spectroscopy of Unoccupied Electronic States at CuPc/PTCDA/Ag(111) Interfaces*, *J. Phys.-Condens. Mat.* **30**, 494001 (2018).
- [36] M. Marks, N. Armbrust, J. Güdde, and U. Höfer, *Impact of interface-state formation on the charge-carrier dynamics at organic-metal interfaces*, *New J. Phys.* **22**, 093042 (2020).

- [37] K. Stallberg, A. Namgalies, S. Chatterjee, and U. Höfer, *Ultrafast Exciton Dynamics and Charge Transfer at PTCDA/Metal Interfaces*, J. Phys. Chem. C **126**, 12728 (2022).
- [38] R. Berndt, J. Kröger, N. Néel, and G. Schull, *Controlled single atom and single molecule contacts*, Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 1022 (2010).
- [39] R. Wallauer, M. Raths, K. Stallberg, L. Münster, D. Brandstetter, X. Yang, J. Güdde, P. Puschnig, S. Soubatch, C. Kumpf, F. C. Bocquet, F. S. Tautz, and U. Höfer, *Tracing orbital images on ultrafast time scales*, Science **371**, 1056 (2021).
- [40] F. S. Tautz, U. Höfer, R. Huber, and P. Puschnig, Photoemission Orbital Cinematography: An ultrafast wave function lab (Orbital Cinema), <https://orbital-cinema.eu>.
- [41] M. Reutzel, *Ether-Moleküle und bifunktionale Cyclooctine auf Si(001) - vom mikroskopischen Verständnis der Adsorption zur chemoselektiven Anbindung*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2015.
- [42] M. Dürr and U. Höfer, *Dissociative Adsorption of Molecular Hydrogen on Silicon Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **61**, 465 (2006).
- [43] M. Reutzel, G. Mette, P. Stromberger, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer, *Dissociative Adsorption of Diethyl Ether on Si(001) Studied by Means of Scanning Tunneling Microscopy and Photoelectron Spectroscopy*, J. Phys. Chem. C **119**, 6018 (2015).
- [44] M. Reutzel, M. Lipponer, M. Dürr, and U. Höfer, *Binding Energy and Dissociation Barrier - Experimental Determination of the Key Parameters of the Potential Energy Curve of Diethyl Ether on Si(001)*, J. Phys. Chem. Lett. **6**, 3971 (2015).
- [45] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* (Wiley, New York, 1996).
- [46] Y. Wang, M. Shi, and J. W. Rabalais, *Structure of the Si(100) Surface in the Clean (2x1), (2x1)-H Monohydride, (1x1)-H Dihydride, and C(4x4)-H Phases*, Phys. Rev. B **48**, 1678 (1993).
- [47] P. Krüger and J. Pollmann, *Dimer Reconstruction of Diamond, Si, and Ge (001) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **74**, 1155 (1995).
- [48] H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf, and W. Moritz, *Surface Atomic Geometry of Si(001)-(2x1): A Low-Energy Electron-Diffraction Structure Analysis*, Phys. Rev. B **55**, 4731 (1997).

- [49] D. J. Chadi, *Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **43**, 43 (1979).
- [50] R. A. Wolkow, *Direct Observation of an Increase in Buckled Dimers on Si(001) at Low-Temperature*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2636 (1992).
- [51] R. M. Tromp, R. J. Hamers, and J. E. Demuth, *Si(001) Dimer Structure Observed with Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **55**, 1303 (1985).
- [52] T. Tabata, T. Aruga, and Y. Murata, *Order-Disorder Transition on Si(001)-C(4x2)to(2x1)*, Surf. Sci. **179**, L63 (1987).
- [53] P. C. Weakliem, W. Smith, and E. A. Carter, *Subpicosecond Interconversion of Buckled and Symmetric Dimers on Si(100)*, Surf. Sci. **232**, L219 (1990).
- [54] Y. H. Min, H. Lee, D. H. Kim, and S. Kim, in *Functionalization of Semiconductor Surfaces*, 1 ed., edited by F. Tao and S. L. Bernasek (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2012), pp. 193–231.
- [55] L. Edwards and M. Gouterman, *Porphyrins - XV. Vapor Absorption Spectra and Stability: Phthalocyanines*, J. Mol. Spectrosc. **33**, 292 (1970).
- [56] H. Mönig, M. Todorović, M. Z. Baykara, T. C. Schwendemann, L. Rodrigo, E. Altman, R. Pérez, and U. D. Schwarz, *Understanding Scanning Tunneling Microscopy Contrast Mechanisms on Metal Oxides: A Case Study*, ACS Nano **7**, 10233 (2013).
- [57] G. Mette, *Untersuchungen zur selektiven Reaktivität von Ethen, Cyclooctin und Tetrahydrofuran mit Si(001)-Oberflächen*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2012.
- [58] L. Münster, *Untersuchung der ultraschnellen Dynamik dunkler Exzitonen in WS<sub>2</sub> mittels zeitaufgelöster Impulsmikroskopie*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg, 2023.
- [59] R. J. Hamers, *Atomic-Resolution Surface Spectroscopy with the Scanning Tunneling Microscope*, Annu. Rev. Phys. Chem. **40**, 531 (1989).
- [60] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel, *Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy*, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [61] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy* (Cambridge University Press, Cambridge, 1994).
- [62] H. Neddermeyer, *Scanning Tunnelling Microscopy of Semiconductor Surfaces*, Rep. Prog. Phys. **59**, 701 (1996).

- [63] J. A. Kubby and J. J. Boland, *Scanning Tunneling Microscopy of Semiconductor Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **26**, 61 (1996).
- [64] C. Bai, *Scanning Tunneling Microscopy and its Applications*, 2nd ed. (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2000).
- [65] *Springer Handbook of Nanotechnology*, edited by B. Bhushan (Springer, Berlin - Heidelberg - New York, 2010).
- [66] C. J. Chen, *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy* (Oxford University Press, New York - Oxford, 1993).
- [67] J. Bardeen, *Tunneling from a Many-Particle Point of View*, Phys. Rev. Lett. **6**, 57 (1961).
- [68] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. Lett. **50**, 1998 (1983).
- [69] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Theory of the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [70] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, and C. D. Chen, *Voltage-Dependent Scanning-Tunneling Microscopy of a Crystal-Surface - Graphite*, Phys. Rev. B **31**, 2602 (1985).
- [71] N. D. Lang, *Spectroscopy of Single Atoms in the Scanning Tunneling Microscope*, Phys. Rev. B **34**, 5947 (1986).
- [72] E. W. Plummer and W. Eberhardt, *Angle-Resolved Photoemission as a Tool for the Study of Surfaces*, Adv. Chem. Phys. **49**, 533 (1982).
- [73] R. Haight, *Electron Dynamics at Surfaces*, Surf. Sci. Rep. **21**, 277 (1995).
- [74] F. Reinert and S. Hüfner, *Photoemission Spectroscopy - from Early Days to Recent Applications*, New J. Phys. **7**, 1 (2005).
- [75] H. Hertz, *Ueber Einen Einfluss Des Ultravioletten Lichtes Auf Die Electriche Entladung*, Ann. Phys.-Leipzig **267**, 983 (1887).
- [76] W. Hallwachs, *Ueber Den Einfluss Des Lichtes Auf Electrostaticch Geladene Körper*, Ann. Phys.-Berlin **269**, 301 (1887).
- [77] A. Oelsner, O. Schmidt, M. Schicketanz, M. Klais, G. Schönhense, V. Mergel, O. Jagutzki, and H. Schmidt-Böcking, *Microspectroscopy and Imaging Using a Delay Line Detector in Time-of-Flight Photoemission Microscopy*, Rev. Sci. Instrum. **72**, 3968 (2001).

- [78] C. Tusche, P. Goslawski, D. Kutnyakhov, M. Ellguth, K. Medjanik, H. J. Elmers, S. Chernov, R. Wallauer, D. Engel, A. Jankowiak, and G. Schönhense, *Multi-MHz Time-of-Flight Electronic Bandstructure Imaging of Graphene on Ir(111)*, Appl. Phys. Lett. **108**, 261602 (2016).
- [79] P. Puschnig, S. Berkebile, A. J. Fleming, G. Koller, K. Emtsev, T. Seyller, J. D. Riley, C. Ambrosch-Draxl, F. P. Netzer, and M. G. Ramsey, *Reconstruction of Molecular Orbital Densities from Photoemission Data*, Science **326**, 702 (2009).
- [80] P. J. Feibelman and D. E. Eastman, *Photoemission Spectroscopy - Correspondence between Quantum-Theory and Experimental Phenomenology*, Phys. Rev. B **10**, 4932 (1974).
- [81] J. W. Gadzuk, *Surface molecules and chemisorption. II. Photoemission angular distributions*, Phys. Rev. B **10**, 5030 (1974).
- [82] C. S. Kern, A. Haags, L. Egger, X. Yang, H. Kirschner, S. Wolff, T. Seyller, A. Gottwald, M. Richter, U. De Giovannini, A. Rubio, M. G. Ramsey, F. C. Bocquet, S. Soubatch, F. S. Tautz, P. Puschnig, and S. Moser, *Simple extension of the plane-wave final state in photoemission: Bringing understanding to the photon-energy dependence of two-dimensional materials*, Phys. Rev. Res. **5**, 033075 (2023).
- [83] M. Dauth, T. Körzdörfer, S. Kümmel, J. Ziroff, M. Wiessner, A. Schöll, F. Reinert, M. Arita, and K. Shimada, *Orbital Density Reconstruction for Molecules*, Phys. Rev. Lett. **107**, 193002 (2011).
- [84] P. Puschnig, E. M. Reinisch, T. Ules, G. Koller, S. Soubatch, M. Ostler, L. Romaner, F. S. Tautz, C. Ambrosch-Draxl, and M. G. Ramsey, *Orbital Tomography: Deconvoluting Photoemission Spectra of Organic Molecules*, Phys. Rev. B **84**, 235427 (2011).
- [85] D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, G. Koller, S. Soubatch, F. S. Tautz, M. G. Ramsey, and P. Puschnig, *Imaging the Wave Functions of Adsorbed Molecules*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA **111**, 605 (2014).
- [86] N. L. Nguyen, G. Borghi, A. Ferretti, I. Dabo, and N. Marzari, *First-Principles Photoemission Spectroscopy and Orbital Tomography in Molecules from Koopmans-Compliant Functionals*, Phys. Rev. Lett. **114**, 166405 (2015).
- [87] M. Graus, M. Grimm, C. Metzger, M. Dauth, C. Tusche, J. Kirschner, S. Kümmel, A. Schöll, and F. Reinert, *Electron-Vibration Coupling in Molecular Materials: Assignment of Vibronic Modes from Photoelectron Momentum Mapping*, Phys. Rev. Lett. **116**, 147601 (2016).

- [88] G. Zamborlini, D. Lueftner, Z. Feng, B. Kollmann, P. Puschnig, C. Dri, M. Panighel, G. D. Santo, A. Goldoni, G. Comelli, M. Jugovac, V. Feyer, and C. M. Schneidery, *Multi-Orbital Charge Transfer at Highly Oriented Organic/Metal Interfaces*, Nat. Commun. **8**, 335 (2017).
- [89] P. Puschnig and M. Ramsey, in *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, edited by K. Wandelt (Elsevier, Oxford, 2018), pp. 380–391.
- [90] P. Kliuiev, G. Zamborlini, M. Jugovac, Y. Gurdal, K. von Arx, K. Waltar, S. Schnidrig, R. Alberto, M. Iannuzzi, V. Feyer, M. Hengsberger, J. Osterwalder, and L. Castiglioni, *Combined Orbital Tomography Study of Multi-Configurational Molecular Adsorbate Systems*, Nat. Commun. **10**, 5255 (2019).
- [91] M. Wießner, D. Hauschild, C. Sauer, V. Feyer, A. Schöll, and F. Reinert, *Complete Determination of Molecular Orbitals by Measurement of Phase Symmetry and Electron Density*, Nat. Commun. **5**, 4156 (2014).
- [92] S. Weiß, D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, H. Kaser, A. Gottwald, M. Richter, S. Soubatch, G. Koller, M. G. Ramsey, F. S. Tautz, and P. Puschnig, *Exploring Three-Dimensional Orbital Imaging with Energy-Dependent Photoemission Tomography*, Nat. Commun. **6**, 8287 (2015).
- [93] H. Offenbacher, D. Lüftner, T. Ules, E. M. Reinisch, G. Koller, P. Puschnig, and M. G. Ramsey, *Orbital Tomography: Molecular Band Maps, Momentum Maps and the Imaging of Real Space Orbitals of Adsorbed Molecules*, J. Electron Spectrosc. **204**, 92 (2015).
- [94] U. Höfer, I. L. Shumay, C. Reuss, U. Thomann, W. Wallauer, and T. Fauster, *Time-Resolved Coherent Photoelectron Spectroscopy of Quantized Electronic States on Metal Surfaces*, Science **277**, 1480 (1997).
- [95] J. Güdde, M. Rohleder, T. Meier, S. W. Koch, and U. Höfer, *Time-Resolved Investigation of Coherently Controlled Electric Currents at a Metal Surface*, Science **318**, 1287 (2007).
- [96] N. Armbrust, J. Güdde, U. Höfer, S. Kossler, and P. Feulner, *Spectroscopy and Dynamics of a Two-Dimensional Electron Gas on Ultrathin Helium Films on Cu(111)*, Phys. Rev. Lett. **116**, 256801 (2016).
- [97] J. Reimann, K. Sumida, M. Kakoki, K. Kokh, O. Tereshchenko, A. Kimura, J. Güdde, and U. Höfer, *Ultrafast electron dynamics in a topological surface state observed in two-dimensional momentum space*, Sci. Rep. **13**, 5796 (2023).
- [98] A. Neef, S. Beaulieu, S. Hammer, S. Dong, J. Maklar, T. Pincelli, R. P. Xian, M. Wolf, L. Rettig, J. Pflaum, and R. Ernstorfer, *Orbital-resolved observation of singlet fission*, Nature **616**, 275 (2023).

- [99] W. Bennecke, A. Windischbacher, D. Schmitt, J. P. Bange, R. Hemm, C. S. Kern, G. D'Avino, X. Blase, D. Steil, S. Steil, M. Aeschlimann, B. Stadtmüller, M. Reutzler, P. Puschnig, G. S. M. Jansen, and S. Mathias, *Multiorbital exciton formation in an organic semiconductor*, 2023, arXiv:2303.13904 [cond-mat.mes-hall].
- [100] C. M. Heyl, J. Güdde, A. L'Huillier, and U. Höfer, *High-Order Harmonic Generation with Mu J Laser Pulses at High Repetition Rates*, *J. Phys. B-At. Mol. Opt. Phys.* **45**, 074020 (2012).
- [101] G. Mette, A. Adamkiewicz, M. Reutzler, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer, *Controlling an  $S_N2$  reaction by electronic and vibrational excitation - tip-induced ether cleavage on Si(001)*, *Angew. Chem. Int. Edit.* **34**, 3417 (2019).
- [102] A. Adamkiewicz, *Kontrollierte Manipulation von Diethylether auf Si(001) mittels spitzeninduzierter elektronischer Anregung*, Master-Thesis, Philipps-Universität Marburg, 2019.
- [103] G. Mette, M. Reutzler, R. B. S. Laref, R. Tonner, M. Dürr, U. Koert, and U. Höfer, *Complex surface chemistry of an otherwise inert solvent molecule: tetrahydrofuran on Si(001)*, *Chem. Phys. Chem.* **15**, 3725 (2014).
- [104] L. Pecher, S. Laref, M. Raupach, and R. Tonner, *Ethers on Si(001): A Prime Example for the Common Ground between Surface Science and Molecular Organic Chemistry*, *Angew. Chem. Int. Edit.* **56**, 15150 (2017).
- [105] A. Kühnle, G. Meyer, S. W. Hla, and K. H. Rieder, *Understanding Atom Movement During Lateral Manipulation with the Stm Tip Using a Simple Simulation Method*, *Surf. Sci.* **499**, 15 (2002).
- [106] T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, and H. Ueba, *Lateral Hopping of Molecules Induced by Excitation of Internal Vibration Mode*, *Science* **295**, 2055 (2002).
- [107] H. Ueba, *Motions and Reactions of Single Adsorbed Molecules Induced by Vibrational Excitation with Stm*, *Surf. Rev. Lett.* **10**, 771 (2003).
- [108] L. Grill, *Functionalized molecules studied by STM: motion, switching and reactivity*, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 053001 (2008).
- [109] T. Bohamud, M. Reutzler, A. Adamkiewicz, M. Dürr, and U. Höfer, *Electric-Field-Induced Depolarization of Si-C Bond Leads to a Strongly Reduced Barrier for Alkyl-Hopping on Si(001)*, *J. Phys. Chem. C* **124**, 5270 (2020).
- [110] Y. W. Mo, *Precursor states in the adsorption of Sb<sub>4</sub> on Si(001)*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3643 (1992).

- [111] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, and K.-H. Rieder, *Inducing All Steps of a Chemical Reaction with the Scanning Tunneling Microscope Tip: Towards Single Molecule Engineering*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2777 (2000).
- [112] G. Mette, C. H. Schwalb, M. Dürr, and U. Höfer, *Site-selective reactivity of ethylene on clean and hydrogen precovered Si(001)*, Chem. Phys. Lett. **483**, 209 (2009).
- [113] K. Akagi and J. Yoshinobu, *The chemistry of simple alkene molecules on Si(100)c(4×2): The mechanism of cycloaddition and their selectivities*, Surface Science **652**, 304 (2016).
- [114] L. Pecher, G. Mette, M. Dürr, and R. Tonner, *Site-Specific Reactivity of Ethylene at Distorted Dangling-Bond Configurations on Si(001)*, Chem. Phys. Chem. **18**, 357 (2017).
- [115] S. Sakulsermsuk, P. Sloan, and R. Palmer, *A New Mechanism of Atomic Manipulation: Bond-Selective Molecular Dissociation via Thermally Activated Electron Attachment*, ACS Nano **4**, 7344 (2010).
- [116] P. Tegeder, S. Hagen, F. Leyssner, M. V. Peters, S. Hecht, T. Klamroth, P. Saalfrank, and M. Wolf, *Electronic Structure of the Molecular Switch Tetra-Tert-Butyl-Azobenzene Adsorbed on Ag(111)*, Appl. Phys. A-Mater. **88**, 465 (2007).
- [117] N. Ilyas and O. L. A. Monti, *Interplay of local and global interfacial electronic structure of a strongly coupled dipolar organic semiconductor*, Phys. Rev. B **90**, 125435 (2014).
- [118] T. Hertel, E. Knoesel, M. Wolf, and G. Ertl, *Ultrafast Electron Dynamics at Cu(111): Response of an Electron Gas to Optical Excitation*, Phys. Rev. Lett. **76**, 535 (1996).
- [119] T. Fauster and W. Steinmann, in *Electromagnetic Waves: Recent Developments in Research*, edited by P. Halevi (North-Holland, Amsterdam, 1995), Vol. 2, pp. 347–411.
- [120] N. Armbrust, J. Gütde, P. Jakob, and U. Höfer, *Time-Resolved Two-Photon Photoemission of Unoccupied Electronic States of Periodically Rippled Graphene on Ru(0001)*, Phys. Rev. Lett. **108**, 056801 (2012).



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche . . . . .	4
2.2	Adsorptionsprozess von Et <sub>2</sub> O/Si(001) . . . . .	5
2.3	Charakterisierung von CuPc/Cu(001)–2O . . . . .	7
2.4	Theorie des Tunnelprinzips . . . . .	9
2.5	Theorie der Photoemissions-Orbitaltomografie . . . . .	13
3.1	Tunnelstrom- und Spannungsabhängigkeit der spitzeninduzierten Ether- spaltung in Et <sub>2</sub> O/Si(001) . . . . .	16
3.2	Vergleich der spitzeninduzierten Reaktionsprodukte von Et <sub>2</sub> O/Si(001) und THF/Si(001) . . . . .	17
3.3	Hüpfprozess und $\beta$ -Wasserstoff-Dissoziation in der Ethylgruppe auf Si(001) . . . . .	20
3.4	Tunnelspannungs- und Stromabhängigkeit der spitzeninduzierten $\beta$ -Wasserstoff-Dissoziation in Ethyl auf Si(001) . . . . .	21
3.5	Zeitabhängige Impulsbilder von CuPc/Cu(001)–2O bei unterschiedlich polarisierten Anregeimpulsen . . . . .	22
3.6	Impulsbilder selektiver Domänenanregung an CuPc/Cu(001)–2O . . . . .	24



# Publikationen

G. Mette, A. Adamkiewicz, M. Reutzel, U. Koert, M. Dürr, and U. Höfer

*Controlling an  $S_N2$  reaction by electronic and vibrational excitation: Tip-induced ether cleavage on Si(001)*

*Angew. Chem. Int. Ed.* **58**, 3417 (2019).

T. Bohamud, M. Reutzel, A. Adamkiewicz, U. Höfer, and M. Dürr

*Electric-field-induced depolarization of Si–C bond leads to a strongly reduced barrier for alkyl-hopping on Si(001)*

*J. Phys. Chem. C* **124**, 5270 (2020).

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr

*Tip-induced  $\beta$ -hydrogen dissociation in an alkyl group bound on Si(001)*

*J. Phys. Condens. Matter* **33**, 344004 (2021).

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, U. Höfer, and M. Dürr

*Tip-induced dissociation of diethyl ether on Si(001) – Influence of molecular structure on final reaction products*

*J. Phys. Chem. C* **127**, 15819 (2023).

A. Adamkiewicz, M. Raths, M. Stettner, M. Theilen, L. Münster, S. Wenzel, M. Hutter, S. Soubatch, C. Kumpf, F. C. Bocquet, R. Wallauer, F. S. Tautz, and U. Höfer  
*Coherent and incoherent excitation pathways in time-resolved photoemission orbital tomography of CuPc/Cu(001)-2O*

*J. Phys. Chem. C* **127**, 20411 (2023).

## Ausgewählte Konferenzbeiträge

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, G. Mette, U. Höfer, and M. Dürr  
*Tip-induced manipulation of organic adsorbates on Si(001) – from intermediates to final states and beyond*  
ACS Spring 2021  
virtual, 2021

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, G. Mette, U. Höfer, and M. Dürr  
*Tip-induced modification of semiconductor/organic interfaces*  
International Conference on Internal Interfaces (ICII-2021)  
Rheinfels, Germany, 2021

A. Adamkiewicz, M. Raths, M. Stettner, F. C. Bocquet, C. Kumpf, R. Wallauer, F. S. Tautz, and U. Höfer  
*Time-resolved photoemission orbital tomography of CuPc on Cu(001)-2O*  
DPG Spring Meeting  
Regensburg, Germany, 2022

A. Adamkiewicz, M. Raths, M. Stettner, F. C. Bocquet, C. Kumpf, R. Wallauer, F. S. Tautz, and U. Höfer  
*Time-resolved photoemission orbital tomography of CuPc on Cu(001)-2O*  
European Conference on Surface Science (ECOSS35)  
Luxembourg, Luxembourg, 2022

A. Adamkiewicz, T. Bohamud, M. Reutzel, G. Mette, U. Höfer, and M. Dürr  
*Controlling tip-induced reaction products of surfaceadsorbed organic species on Si(001)*  
DPG Spring Meeting  
Dresden, Germany, 2023

# Wissenschaftlicher Werdegang

Die Seite 41 (Wissenschaftlicher Werdegang) enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der Online-Veröffentlichung.



# Danksagung

Ich möchte mich abschließend noch bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

An erster Stelle danke ich meinem Erstbetreuer Prof. Dr. Ulrich Höfer für das entgegengebrachte Vertrauen und die fortlaufende Unterstützung während der gesamten Doktorarbeit. Die Expertise dieser Arbeitsgruppe, die ausgezeichnete experimentelle Ausstattung und die engen Kooperationen mit anderen Arbeitsgruppen boten hervorragende Voraussetzungen, um spannenden wissenschaftlichen Fragestellungen nachzugehen, und das auf höchstem Niveau. Danke dafür!

Mein besonderer Dank gilt auch meinem Zweitbetreuer Prof. Dr. Michael Dürr für die Erstellung des Zweitgutachtens und die enge Zusammenarbeit von Beginn an. Vielen Dank für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen, die fortlaufende Unterstützung und das stetige Interesse an den gemeinsamen Projekten. Das Schreiben der gemeinsamen Paper hat mir große Freude bereitet!

Großer Dank gilt auch Prof. Dr. Stefan Wippermann für die Mitarbeit in der Prüfungskommission.

Für die erfolgreiche Zusammenarbeit möchte ich zudem meinen Dank an Prof. Dr. Stefan Tautz und die Kollegen aus dem FZ Jülich aussprechen, unter denen ich insbesondere Miriam Raths, Monja Stettner, Dr. Serguei Soubatch und Dr. François Bocquet hervorheben möchte.

Ich bedanke mich für die finanzielle Unterstützung der DFG im Rahmen des GRK 1782 und des SFB 1083. Der feinmechanischen Werkstatt und dem Team des Elektroniklabors möchte ich für die Unterstützung bei mechanischen und elektronischen Herausforderungen danken.

Ich hatte das Glück, in einer wunderbaren Arbeitsgruppe promovieren zu dürfen: Marleen Axt, Tim Bergmeier, Dr. Tamam Bohamud, Prof. Dr. Jens Güdde, Prof. Dr. Ulrich Höfer, Dr. Suguru Ito, Dr. Alexander Lerch, Dr. Gerson Mette, Dr. Lasse Münster, Dr. Andreas Namgalies, Dr. Johannes Reimann, Dr. Marcel Reutzel, Dr. Klaus Stallberg, Marcel Theilen, Dr. Robert Wallauer, Steven Youngkin, Sarah Zajusch und Dr. Jonas Zimmermann. Durch die gemeinsamen Pausen, (Spiele-)Abende und wissenschaftlichen Diskussionen wird mir die Zeit immer in positiver Erinnerung bleiben. Vielen Dank natürlich auch an meine Bürokollegin Marleen für die schöne Zeit. Ein besonderer Dank gilt zudem Jens, Robert und Lasse für die Unterstützung im Labor und der Hilfe bei kleinen und großen Problemen aller Art. Außerdem danke ich

Robert, Jens und meiner Familie für das Korrekturlesen.

Und zum Schluss: Diese Arbeit ist meinen Eltern und meiner Schwester gewidmet, die mich auf meinem Weg immer unterstützt haben. Ihr wart es, die meine Liebe zur Naturwissenschaft geweckt habt. *Danke!*