Untersuchung der Adsorptionsgeometrie großer organischer Moleküle
auf Ag(111):
5-Chloruracil und Endkappen-stabilisiertes 5-Thiophen

Dissertation

der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig-Maximilians Universität München

vorgelegt von

Holger Maltor

München, Mai 2002

Erstgutachter: Dr. habil. H. L. Meyerheim

Zweitgutachter: Prof. Dr. W. Moritz

Tag der Prüfung:
02.12.02

Abkürzungsverzeichnis

2-TU	2-Thio-Uracil
5-ClU	5-Chlor-Uracil
5-IU	5-Iod-Uracil
AES	Auger electron spectroscopy
AFM	Atomic force microscopy
Ag-	Silber-
Ar-	Argon-
C-	Kohlenstoff-
Cl-	Chlor-
CTR	Crystal truncation rod
DNS	Desoxyribonukleinsäure
EC5T	End capped quint-thiophene
EXFAS	Extended X-ray adsorption fine structure
fcc	Face centered cubic
GoF	Goodnes of fit
H-	Wasserstoff-
HREED	High energy electron defraction
LEED	Low energy electron diffraction
ML	Monolage
N-	Stickstoff-
NEXAFS	Near edge X-ray adsorption fine structure
NIXSW	Normal incident X-ray standing waves
O-	Sauerstoff-
RNS	Ribonukleinsäure
S-	Schwefel-
s.o.f.	Site occupancy factor
SEXAFS	Surface EXFAS
SPA-LEED	Spot profile analysis-LEED
STM	Scanning tunneling microscopy
SXRD	Surface X-ray diffraction
TPD	Thermoprogrammed desorption
UHV	Ultrahochvakuum
ÜS	Überstruktur
UPS	Ultraviolett-Photonenelektronenspektroskopie
WBB	Wasserstoffbrückenbindung
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

ZUSAMMENFASSUNG **1**

EINLEITUNG **4**

MOTIVATION 7
GLIEDERUNG DER DOKTORARBEIT 10

OBERFLÄCHENSTRUKTURANALYSE MIT RÖNTGENBEUGUNG **11**

ÜBERSTRUKTURSTÄBE UND GRUNDGITTERREFLEXE (CRYSTAL TRUNCATION RODS) 11
DIE TOTALREFLEXION 17
DIE KORREKTURFAKTOREN DER OBERFLÄCHENANALYSE 19
Der Polarisationsfaktor *19*
Die Flächenkorrektur *19*
Intensitätsmessungen außerhalb der Ebene der Kristalloberfläche *20*
Die Lorentzkorrektur *21*

VORANGEGANGENE ARBEITEN **22**

ZUSAMMENFASSUNG DER BISHERIGEN ERGEBNISSE DES 5-5'-DIURACIL/AG(111) 22
ZUSAMMENFASSUNG DER BISHERIGEN EXPERIMENTELLEN ERGEBNISSE DES 2-TU/AG(111) 24
ZUSAMMENFASSUNG DER BISHERIGEN ERGEBNISSE DES EC5T/AG(111) 24

ALLGEMEINE PRÄPARATION, MEßAUFBAU UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG **26**

DARSTELLUNG DES EXPERIMENTELLEN EINZELERGEBNISSES DES URACIL/AG(111) 27
PRÄPARATION DES 5-CLU/AG(111) 30
Wahl des geeigneten Substrates *30*
Reinigen der Substratoberfläche *31*
Aufbringen des 5-ClUs auf die Silberoberfläche *32*
Experimentelle Ergebnisse von 5-ClU/Ag(111) *33*
RESTRIKTIONEN DER STRUKTURANALYSE 36
ERGEBNISSE AUS DER 5-CLU/AG(111)-STRUKTURANALYSE 39
ALLGEMEINE STRUKTURMERKMALE DER 5-CLU-ÜBERSTRUKTUR 39
Informationen aus den (hk0)-Reflexintensitäten *41*
Abgeleitete Ergebnisse aus den Überstrukturstäben *45*
Schichtstrukturbildung des 5-ClU/Ag(111) *46*

DISKUSSION DER ERGEBNISSE **48**

CHEMISCHE VORGÄNGE AUF DER SUBSTRATOBERFLÄCHE 48
DIE STRUKTUR DES 5-CLU/AG(111) 50
Weitere Informationen aus den Überstrukturstäben *53*
Strukturelle Anordnung der Molekülschichten und die Unterschiede zur Volumenstruktur *54*
Zusammenhang mit den vorangegangenen Experimenten *59*
Die innere Molekülstruktur des 5-ClU *63*
Gründe für die fehlenden Intensitätsbeiträge *65*
TABELLARISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER MEßERGEBNISSE DER 5-CLU-STRUKTUR AUF DER SILBEROBERFLÄCHE SOWIE DER VERGLEICH MIT DER VOLUMENSTRUKTUR [STE75] 70
Parameter der 5-ClU/Ag(111)-Struktur *70*
Parameter des 5-ClU-Volumenkristalls *71*

EC5T/AG(111) **72**

EINLEITUNG 72
Technische Anwendungen *72*
Stand und Ziel der Forschung *72*
Struktur des EC5T-Moleküls *74*

Ziel dieser Untersuchung ... *75*
DIE PRÄPARATION DES EC5T/AG(111) ... 75
EXPERIMENTELLE ERGEBNISSE ... 77
Ergebnisse der der AES-Messung ... *77*
Bestimmung der Zellmetrik ... *80*
Bestimmung der Oberflächensymmetrie ... *85*
Beobachtungen am Antiphasenpunkt ... *86*
DISKUSSION DER EC5T-OBERFLÄCHENSTRUKTUR ... 89
AUSSAGEN AUS DER REFLEKTIVITÄTSMESSUNG ... 89
STRUKTURMODELL FÜR DIE EC5T/AG(111)-STRUKTUR ... 98
ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK ... 104
ANHANG A ... 108
VERFEINERTE ATOMPOSITIONEN DES 5-CLU/AG(111) ... 108
ANHANG B ... 111
DEFINITION DER RESIDUALFAKTOREN UND DES GOODNESS OF FIT (GOF) ... 111
ANHANG C ... 113
VERZEICHNIS DER VERWENDETEN LITERATUR ... 113
ANHANG D ... 118
DANKSAGUNG ... 118
ANHANG E ... 119
LEBENSLAUF - STAND: 31.05.2002 ... 119
ANHANG F ... 120
VERÖFFENTLICHUNGEN WÄHREND MEINER STUDIEN- UND PROMOTIONSZEIT ... 120

Zusammenfassung

Diese Arbeit widmet sich den Adsorptionsgeometrien organischer Moleküle auf Metalloberflächen. Dazu werden zwei Beispiele aufgeführt: Im ersten werden die Resultate der Strukturanalyse des 5-Chloruracils auf einer Silber (111)-terminierten Oberfläche (kurz: 5-ClU/Ag(111)) präsentiert. Die zweite untersuchte Substanz ist das Endkappen-stabilisierte 5-Thiophenmolekül (engl. End capped quint-thiophene (EC5T)) auf einer Silber (111)-terminierten Oberfläche (kurz: EC5T/Ag(111)).

In einer Folge von biologischen Untersuchungen ist mit den Veränderungen organischer Strukturen, die aus den Änderungen der Umweltbedingungen hervorgehen, auch die Änderung der damit verbundenen physikalischen Eigenschaften mit großem Interesse verfolgt worden. Dieses Interesse liegt in einer Reihe von technologischen Anwendungen begründet.

Beispielsweise findet unter UV-Bestrahlung eine Dimerisierung zweier Iod-Uracilmoleküle unter Bildung eines 5-5‘-Dimeren statt. Diese Eigenschaft kann in den Bereichen der Sensorik bestimmter Lichtwellenlängen zur Anwendung kommen. Im Halbleiterbereich finden die organischen Dünnfilme, wie z.B. die Oligomere (ECnT *‚n‘* steht aktuell für die Werte von 1 bis 7) für die Produktion von Feldtransistorelementen oder Solarzellen auf der Basis von amorphem Silizium und weiteren speziellen Bauelementen ein reiches Anwendungsgebiet. Die Eigenschaften bio-chemischer Komponenten beruhen im allgemeinen auf der hohen Ordnung der Molekülschicht.

Das 5-ClU bildet eine gut geordnete Überstruktur in großen Domänen auf der Ag(111)-Oberfläche aus. Die Überstruktur ist inkommensurabel, wobei sie in einer Gitterrichtung des Substrates angenähert kommensurabel erscheint. Dies ist vermutlich auf die wasserstoffverbrückten Ketten entlang dieser Gitterrichtung und die daraus resultierenden lateral gerichteten Bindungskräfte zurückzuführen, die den Anziehungsskräften zum Substrat scheinbar überlegen sind.

Die 5-ClU-Adsorbatstruktur kann als ein Drei-Schichtmodell beschrieben werden, das der Volumenstruktur sehr ähnlich ist. Dabei handelt es sich bei der Anordnung dieser Moleküle um eine Stapelung dreier (1 0 2)-Ebenen des Volumenkristalls. Die Verzerrungen innerhalb der Adsorptionsschichten nehmen nach oben hin zu. Drei Schichten entsprechen einer Volu-

menkristalleinheitszelle. Die Existenz einer vierten Lage erscheint unrealisierbar, kann aber aufgrund des begrenzten Datensatzes nicht ausgeschlossen werden. Ein Fünf- sowie ein Zwei-Schichtmodell können dagegen mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Die Intensitäten einiger Reflexe werden nicht widergegeben, was auf ein noch nicht ganz korrektes Modell hinweist. Dabei spielt u.U. der Einfluß der Silberatome aus der obersten Lage eine genauso grundlegende Rolle, wie die Restriktionen, die in das zu berechnende Modell angenommen werden mußten, um die Anzahl der zu verfeinernden Parameter auf ein evaluierbares Maß reduzieren zu können. Mit der zur Verfügung stehenden Datenmenge, die für eine Strukturlösung einer aus einer Monolage bestehenden Schicht erfahrungsgemäß vollkommen ausreichend wäre, ist es trotzdem gelungen, eine stichhaltige Strukturanalyse eines Drei-Schichtsystems durchzuführen, die den wesentlichen Anteil an der folgenden Arbeit bildet.

Bei der Präparation der EC5T/Ag(111)-Adsorbatschicht traten technische Probleme auf. Aufgrund einer Fehlfunktion der Spannungsversorgung der Knudsenzellenheizung und da kein LEED-System zur Überwachung der Qualität der Überstruktur vorhanden war, konnte die Bildung einer Monolage nicht beobachtet werden. Dennoch konnten einige neue und wichtige Erkenntnisse aus den Röntgendaten gewonnen werden. Durch die Auger-Spektroskopie wurde eine Bestätigung für eine Existenz einer verbleibenden Monolage EC5T/Ag(111) nach einer thermisch erfolgten Desorption bei einer Temperatur unter 200°C erbracht. Oberhalb dieser Temperatur zersetzen sich die Moleküle auf der Oberfläche**.**

Aus der Messung der Oberflächenröntgenbeugung haben sich nur sehr wenige Überstrukturreflexintensitäten ergeben, die für eine quantitative Strukturanalyse bei weitem nicht ausreichend sind. Anhand der Halbwertsbreite dieser Reflexintensitäten kann auf eine sehr gut geordnete Molekülschicht geschlossen werden. Es kann nicht mit absoluter Sicherheit geklärt werden, ob eine zu hohe thermische Bewegung der EC5T-Schicht auf der Substratoberfläche als Ursache für die Beobachtung der wenigen Reflexintensitäten zu deuten ist. Die Metrik der Überstruktur ist neu bestimmt. Im Gegensatz zu [Sou98] tritt kein rechter Winkel der monomolekularen Überstrukturzelle auf sondern eine angenäherte p2-Ebenensymmetrie (p2-Pseudo-Symmetrie). Die Berechnungen ergeben einen Abstand dieser Molekülschicht zur Silberunterlage im Bereich von $3.1 \pm 0{,}1$Å.

Zwei unterschiedliche Molekülmodelle, ein zur Silberoberfläche koplanares Modell und eines mit in z-Richtung abgewinkelten Endkappen sowie Thiophenringe, jeweils um einen Winkel-

betrag von 40° bzw. 20° zur Substratoberfläche verkippt, wurden für die Strukturanalyse herangezogen. Aus dieser geht hervor, daß diese Verkippungen nicht den beobachteten Verlauf der Überstrukturintensitäten widersprechen und somit für ein Modell mit abgewinkelten Endkappen bzw. Thiophenringen sprechen.

Einleitung

Seit fast einem halben Jahrhundert beschäftigt sich die Wissenschaft mit der Erforschung der Uracilmoleküle [Par54] und seinen halogenierten Derivaten. Uracil bildet eine monomere Untereinheit der Nukleinsäure, die ihrerseits in drei Teilfragmente, den Zucker, einen aromatischen Heterozyklus und das Phosphat, untergliedert ist. In der DNS ist der Zucker mit einem der vier heterozyklischen Basen Adenin, Guanin, Thymin oder Cytosin verbunden. Im RNS-Molekülstrang ist das Thymin durch Uracil ersetzt [Mül99]. Eine systematische Darstellung dieser Strukturen findet sich in der Abbildung 1.

Die Doppelhelixstruktur der DNS und RNS [Wat53] besteht aus Molekülen, die in einem sehr empfindlichen Gleichgewicht zueinander stehen. D.h. deren Konformation kann durch eine äußere Wechselwirkung, wie es z.B. durch eine Anlagerung eines Moleküls erfolgen kann, leicht geändert werden. Das Erbgut ist somit permanenten inter- und intramolekularen Wechselwirkungen ausgesetzt. Eine der wichtigsten Wechselwirkungen bilden die Wasserstoffbrückenbindungen. Diese Bindungsart trägt zur Stabilisierung der Doppelhelix bei, in dem sie Bindungen zwischen jeweils einem Purin und einem Pyrimidin ermöglicht [Fre98]. Zusätzlich sind diese Nukleinsäurebasen und ihre Derivate mit ihren komplementären Wasserstoff-Bindungs-Donatoren und –Akzeptoren auch von technischer Bedeutung, da diese Verbindungen lineare, zwei-, und dreidimensionale Strukturen etwa von Protonenleitern bilden können [Leh95].

Nicht nur die Eigenschaft der Selbstorganisation und Reproduktion der DNS und RNS Moleküle stehen im Mittelpunkt der Forschung, sondern auch deren technische Nutzbarmachung.

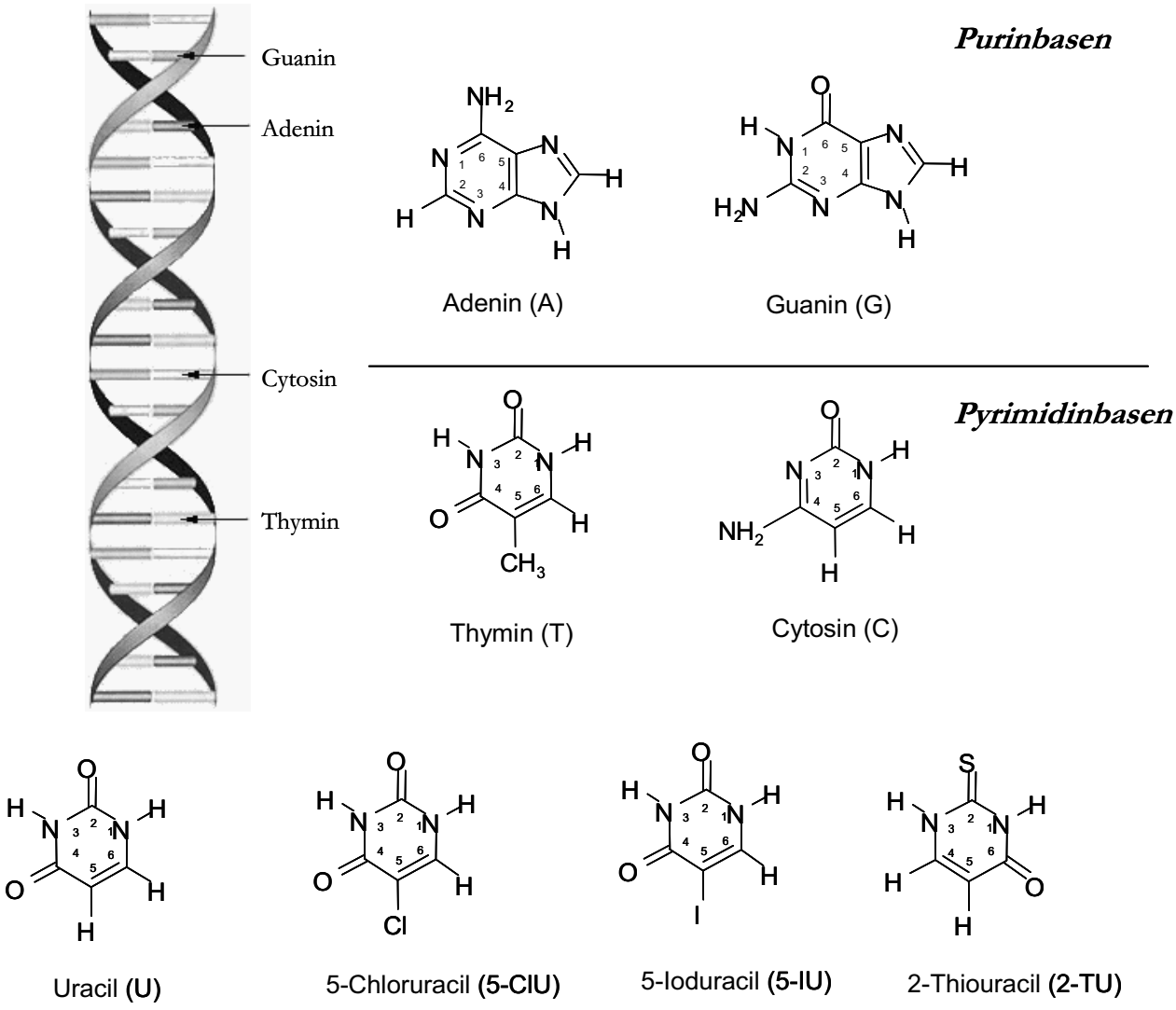


Abbildung 1: Die Desoxyribonukleinsäure (DNS ist ein doppelstrangiges Molekül mit einem Rückgrat aus Zuckermolekülen (Desoxyribose), Phosphatgruppen und einer linearen Abfolge von Basenpaaren (Adenin (A), Cytosin (C), Guanin (G) und Thymin (T) - oberes Teilbild). Die beiden Einzelstränge sind komplementär zueinander, verlaufen in antiparalleler Richtung und werden über die Basenpaare zusammengehalten. Die DNS bildet die gesamte Informationseinheit einer Zelle. Die Art der Information eines DNS-Unterabschnittes (Gen) wird durch die Abfolge (Sequenz) dieser vier Bausteine (A, C, G, T) bestimmt und definiert die Aufeinanderfolge der Aminosäuren eines zu produzierenden Proteins. Die Ribonukleinsäure (RNS) ist eine einzelstrangige Nukleinsäure, die der DNS sehr ähnlich ist. Bei dem Zuckermolekül handelt es sich allerdings um Ribose und anstelle des Thymins enthält die RNS die Base Uracil (U). Im unteren Teilbild sind neben dem Uracil noch weitere Derivate aufgeführt [Bay01, Püt01], auf die in der Arbeit noch genauer eingegangen wird.

Schon Mitte der 60er Jahre des vergangenen Jahrhunderts kennt man die strukturellen Veränderungen einiger Basen, die sich durch eine kontrollierte Variation ihrer Umweltparameter einstellten. So tritt z. B. eine Dimerisierung der Pyrimidine und ihrer Derivate bei Bestrahlung mit UV-Licht ein [Ish66, Adm70].

Um solche und ähnliche physikalische Effekte auszunutzen und diese industriell anzuwenden, muß man sich ein Verfahren überlegen, mit dem sich die Strukturen reproduzierbar präparieren lassen. Eine vielversprechende Methode fand man in der Erzeugung zweidimensionaler Strukturen, die auf geeignete Substrate aufgewachsen werden. Der Erfolg dieser Methode hängt im wesentlichen von der Kontrolle der Abläufe ab, die an der organisch-anorganischen Grenzfläche stattfinden. Neben der Grundlagenforschung stehen hier vor allem technologische Anwendungen im Bereich der Optoelektronik im Vordergrund [For97].

Sowohl die Lebensdauer dieser „organo-elektrischen" Bauteile als auch deren Wirkungsgrad werden vom Ordnungszustand der aufgewachsenen (kristallinen) Schichten bestimmt [Geb97, Umb98]. Um eine weitreichende Ordnung dieser organischen Schichten zu erreichen, ist es naheliegend, sie auf kristallinen Oberflächen zu präparieren [Geb97]. Aufgrund der geringen Oberflächenenergie bieten sich einkristalline anorganische Substrate der Übergangsmetalle sowie Graphit an. Berücksichtigt werden muß dabei die Wechselwirkung, die an der anorganisch-organischen Grenzschicht während des Wachstums auftritt [Fen96]. Infolgedessen können die innerhalb der organischen Strukturen auftretenden starken Wasserstoffbrückenbindungen (WBB) langreichweitige Ordnungen der aufgedampften Moleküle auf Oberflächen in einer bestimmten Richtung bewirken [Ved85].

Die Molekülstruktur der in dieser Arbeit verwendeten Substanzen bleibt während der Adsorption erhalten. Sie unterscheidet sich kaum vom freien Molekül der Gas- bzw. der festen Phase. Aus der Anordnung dieser Moleküle der festen Phase kann ein Startmodell für die Strukturanalyse abgeleitet werden. Dadurch gehen konkrete Anhaltspunkte aus dem Volumenkristall und der Molekülgeometrie hervor. Dies bewirkt eine Reduzierung der zu verfeinernden Parameter, da das gesamte Molekül in den Verfeinerungszyklen verschoben wird und nicht die einzelnen Atome.

Die Uracilderivate (Abbildung 1 - unten) leiten sich wie folgt ab: Wird das H-Atom an der Position 5 (#5) des Uracils durch ein Cl-Atom ersetzt, so entsteht das 5-ClU. In gleicher

Weise wird das selbe H-Atom durch ein I-Atom im 5-IU ausgetauscht. Das 2-TU entsteht durch einen Ersatz des O-Atoms an #2 des Uracilmoleküls durch ein S-Atom. Alle Derivate wurden im *Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie* an der LMU in München untersucht, auf deren Ergebnisse in dieser Arbeit noch eingegangen wird.

Motivation

Die Herstellung und Charakterisierung dieser hochgeordneten molekularen Dünnschichten auf Einkristallsubstraten hat sich seit längerer Zeit zu einem eigenständigen Forschungsgebiet der Grenz- und Oberflächenphysik entwickelt [For97]. Ziel dieser Untersuchungen ist die Präparation hochgeordneter Filme mit gezielten physikalischen Eigenschaften. Erwähnt sei die Herstellung organischer lichtemittierender Baugruppen, Sensoren, Solarzellen und Feldeffektransistoren [Umb98], die mit den konventionellen anorganischen Baugruppen konkurrieren können oder diese sogar mit besseren optischen und elektrischen Eigenschaften ersetzen können. Dabei wird ein grundlegendes Verständnis der Wechselwirkungen zwischen den organischen Dünnschichten und seinem Trägermaterial vorausgesetzt. Dazu sind Experimente mit definierten organischen Filmen auf reinen und defektfreien Substratoberflächen erforderlich. Mit geordneten Schichten erzielt man eine drastische Verbesserung der Auflösung beispielsweise im Photoluminiszenzspektrum [Umb95], da durch ein geordnetes Aufbringen die Anzahl der Defekte und anderer potentiell ablaufenden Oberflächenreaktionen, die zu einer Störung des gemessenen Nutzsignals beitragen können, auf ein Minimum reduziert werden kann. Um dieses zu erwirken und die experimentell anfallenden Probleme bei der Präparation hochreiner organischer Molekülschichten zu überwinden, müssen diese Schichten zuerst einmal charakterisiert werden. Dazu gibt es eine Vielzahl spektroskopischer Methoden (XPS, NEXAFS, SEXAFS etc.), zudem auch direkte Abtastmethoden (STM, AFM ect.), sowie Beugungsmethoden (HREED, (SPA-) LEED, SXRD ect.). Jede dieser Methoden liefert eigene Ergebnisse, die sich in ihrer Summe zu einem vollständigen Informationsspektrum ergänzen. Beispielsweise liefert das STM lokal Detailinformationen über die Art der Defekte innerhalb der Adsorbatschichten, jedoch sind mit dieser Methode auch einige Schwierigkeiten verbunden.

Zum einen liegt es daran, daß die allgemein angewendeten Oberflächen-Strukturanalysen entweder zu unempfindlich bei der Erkennung detaillierter Strukturinformationen sind (STM), oder die Analyse wird durch die Größe der Elementarzelle auf dem Substrat beschränkt (LEED). In den STM-Untersuchungen treten zusätzliche Schwierigkeiten auf, die sich aufgrund des mechanischen Abriebs der Probe und der damit verbundenen Veränderung der Spitze (Cantilever) während des Abtastens ergeben. Besonders zum tragen kommt diese Beobachtung ab der zweiten Molekülschicht [Fen96]. Aufgrund der dominierenden schwachen van der Waals-Bindungen zwischen den Molekülschichten, kann eine drastische Abnahme der Bildauflösung auftreten. Eine weiterere Schwierigkeit in der Interpretation der STM-Abbildungen beruht auf der Abhängigkeit des registrierten Kontrastes von der Abtastrichtung der STM-Spitze auf den wasserstoffverbrückten Monolagen. Aufgrund der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen der STM-Spitze und dem Substrat kann es zudem auch zu einer Symmetrieerniedrigung der beobachteten Adsorbatstruktur kommen. Bei Vernachlässigung dieser aufgeführten Wechselwirkungen, die alle zu signifikanten Veränderungen der STM-Kontrastabbildungen führen, kann es leicht zu Fehlinterpretationen des Strukturmodells kommen. Wegen dieser Schwierigkeiten ist eine Reproduktion der STM-Abbildungen fast ausgeschlossen [Sow97]. In jüngster Zeit ist mit LEED, unter Vorarbeit der Oberflächen-Röntgenbeugung [Surface X-Ray Diffraction] (SXRD), eine Strukturanalyse von 2-TU/Ag(111) gelungen [Des00]. Die allgemeinen LEED-Strukturuntersuchungen konzentrierten sich generell auf die Adsorption kleinerer Moleküle, wie z.B. Ethen (C_2H_4), oder auch das hochsymmetrische Benzol (C_6H_6) [Sti97, Kan99, Mit01] sowie verwandte Moleküle [Hal93]. Die Struktur des Acetylens (C_2H_2) [Arv87] wurde mit NEXAFS (Near edge X-ray adsorption fine structure) und SEXAFS (Surface Extended X-ray adsorption fine structure) untersucht.

Die SEXAFS-Untersuchungen liefern detaillierte Informationen darüber, wie bestimmte Atome innerhalb der Moleküle koordiniert sind sowie über die relative Lage des Moleküls zu seiner Unterlage. Es können beispielsweise Adsorptionsplätze verschiedener Atomsorten auf dem Substrat nachgewiesen werden (Toplage, Brücken- oder Lückenplatz); jedoch konzentriert sich die Analyse nur auf die lokale Umgebung der betrachteten Atomsorten. Somit ist zwar eine Bestimmung der Orientierung der Moleküle in Bezug auf das Substrat sowie ein detaillierter Informationsgehalt der chemischen Bindungen innerhalb der Moleküle sehr ein-

fach, jedoch gibt diese Meßmethode keinerlei Aussage über die lateralen Fernordnungszustände einer Struktur.

Im Gegensatz dazu liefert die SXRD hochaufgelöste Strukturinformationen von organischen Filmen. Dadurch ist eine präzise Charakterisierung der Struktur, Ordnung sowie deren Morphologie möglich. Zusätzlich eröffnet sich die Möglichkeit, die Eindringtiefe des Primärstrahles in das Substrat zu variieren (im Bereich 1μm – 100μm) [Dos86, Dos87]. Dadurch können Grenzschichtsysteme unterhalb der Kristalloberfläche analysiert werden, um damit ein tieferes Verständnis über Oberflächenmorphologie zu erhalten. Ferner ist SXRD für Studien großer organischer Überstrukturen auch deswegen prädestiniert, da die geringsten destruktiven Auswirkungen auf die Moleküle durch diese Meßmethode beobachtet werden. In den Elektronenstrahlexperimenten ist, infolge der hohen Intensität und Elektronenwechselwirkung mit den organischen Molekülen und der damit verbundenen Strahlungsschäden, nur eine Messung in kurzen Zeitintervallen oder begrenzten Elektroneneinstrahlenergien [Sou96, Des00] möglich. Die Meßzeiten liegen dann meistens im Minutenbereich mit Einstrahlenergien, die in der Größenordnung von etwa maximal 30 eV liegen. Hinzu kommen die durch die dynamische Streutheorie der Mehrfachstreuung der Elektronen bedingten rechenintensiven Auswertungen. In der Datenauswertung der SXRD-Messung geht man von der kinematischen Streutheorie aus - der angenommenen Einfachstreuung der Photonen im Kristallgitter. Eine Berechnung eines Strukturmodells erfordert in der Regel einige Minuten Berechnungszeit an einem konventionellen PC, um die Integrität des theoretischen Modells von dem experimentell beobachteten zu überprüfen.

SXRD wird heutzutage routinemäßig in der Oberflächenanalyse eingesetzt [Rob91], jedoch ist die Analyse der Atomstrukturen großer organischer Molekülverbünde nur in einigen wenigen Fällen angewendet worden [Fen93, Mey99a, Mey99b]. Es existieren nur sehr wenige Strukturanalysen organischer Molekülschichten aufgrund der geringen Streuintensitäten der beteiligten schwach streuenden C-, N-, sowie O-Atome. Zusätzlich bilden diese, im Regelfall, auch große Überstrukturzellen in Größenordnungen über 100$Å^2$ mit niedriger Ebenensymmetrie p2 oder p1. In der vorliegenden Arbeit sind die Strukturanalysen unter Verwendung der Oberflächen-Röntgenbeugung durchgeführt worden.

An dieser Stelle soll nochmals betont werden, daß SXRD nicht die vorgestellten Analysenmethoden ersetzen kann, sondern auf den entscheidenden Beitrag, den dieses Verfahren zu einer

erfolgreichen Strukturanalyse liefert, hingewiesen werden. In dieser Arbeit soll die Reihe der untersuchenden Uracil-Derivate auf Ag(111) weiter ergänzt werden; ferner werden auch die SXRD-Ergebnisse eines Parallelexperimentes EC5T/Ag(111) [Sou98] vorgestellt. All die SXRD-Versuche wurden am NSLS in Brookhaven durchgeführt. Die vorbereitenden Experimente dazu erfolgten alle am *„Institut für Kristallographie und Angewandte Mineral ogie“* in München.

Gliederung der Doktorarbeit

Die Arbeit gliedert sich in neun Kapitel und einen Anhang: Nach einem zusammenfassenden und einleitenden Kapitel wird im 3. Kapitel das Prinzip zur Messung der Intensität der Beugungsreflexe erläutert. Darin werden sowohl die Funktionsweise eines Oberflächendiffraktometers als auch die für die Messung der Reflexintensitäten relevanten Korrekturfaktoren vorgestellt. Im 4. Kapitel sind die für diese Arbeit bedeutendsten vorangegangenen Strukturanalysen zusammengefaßt. Die für die Arbeit untersuchten organischen Strukturen, die allgemeine Präparation und die daraus abgeleiteten Ergebnisse werden in Kapitel 5 beschrieben, die im anschließenden 6. Kapitel diskutiert werden. Das Kapitel 7 thematisiert die Untersuchungen des auf der Ag(111) adsorbierten EC5T-Moleküls. Die Meßergebnisse aus dieser Untersuchung werden anschließend im 8. Kapitel diskutiert. Kapitel 9 schließt mit einem experimentellen Ausblick ab, der u. a. Verbesserungsmöglichkeiten, sowie auch weiterführende experimentelle Vorschläge unterbreitet, zuletzt auch kurz die technologischen Anwendungen reflektiert. Der Anhang schließlich beinhaltet neben der Shelxl-Eingabedatei auch eine Ergebnistabelle der berechneten Atompositionen des 5-ClU. Ferner sind die Bedeutung des Residualwertes und des Goodness of Fit (GoF) aufgeführt.

Oberflächenstrukturanalyse mit Röntgenbeugung

Die Röntgenstrukturanalyse an Kristalloberflächen unterscheidet sich prinzipiell nicht von den Röntgenstrukturanalysen an Volumenkristallen. Die große Bedeutung dieser Methode liegt im Wirkungsquerschnitt der Röntgenstrahlung mit der Materie. Im allgemeinen Fall ist er so gering, daß das Phänomen der Vielfachstreuung völlig zu vernachlässigen ist und dadurch die viel einfachere kinematische Streutheorie zur Interpretation der Reflexintensitäten zur Geltung kommen kann. Von dieser Theorie ausgehend lassen sich die Analysetechniken der Pattersonsynthese und die (Differenz-) Fourier-Synthese auf die Analyse der Oberflächenstrukturen anwenden. Gegenüber den auf der dynamischen Streutheorie basierenden LEED-Analysen, bei denen Vielfachstreueffekte berücksichtigt werden müssen, welche infolge der fehlenden Rechnerkapazitäten heutiger Computer eine Begrenzung der Größe der Elementarzelle erfordern, stellt sich die kinematische Streutheorie als wesentlich vorteilhafter dar.

Die grundsätzlichen Eigenschaften der Analyse an zweidimensionalen Oberflächen sollen in diesem Abschnitt vorgestellt werden.

Überstrukturstäbe und Grundgitterreflexe (Crystal Truncation Rods)

Infolge des Gitterabbrucheffekts des Volumenkristalls durch seine Oberfläche entstehen kontinuierliche Intensitäten zwischen den Bragg-Reflexena im reziproken Raum in Richtung der Oberflächennormalen. Diese werden Grundgitterstäbe genannt oder auch als **Crystal Truncation Rods (CTR),** im folgenden bezeichnet. In der Abbildung 2 (Seite 12) sind sie durch ausgezogene Linien dargestellt. Die senkrecht zur Oberfläche stehenden CTRs werden entlang der reziproken Gitterrichtung a* und b* durch ganzzahlige Reflexindizes h,k beschrieben, der dritte Index L ist kontinuierlich.

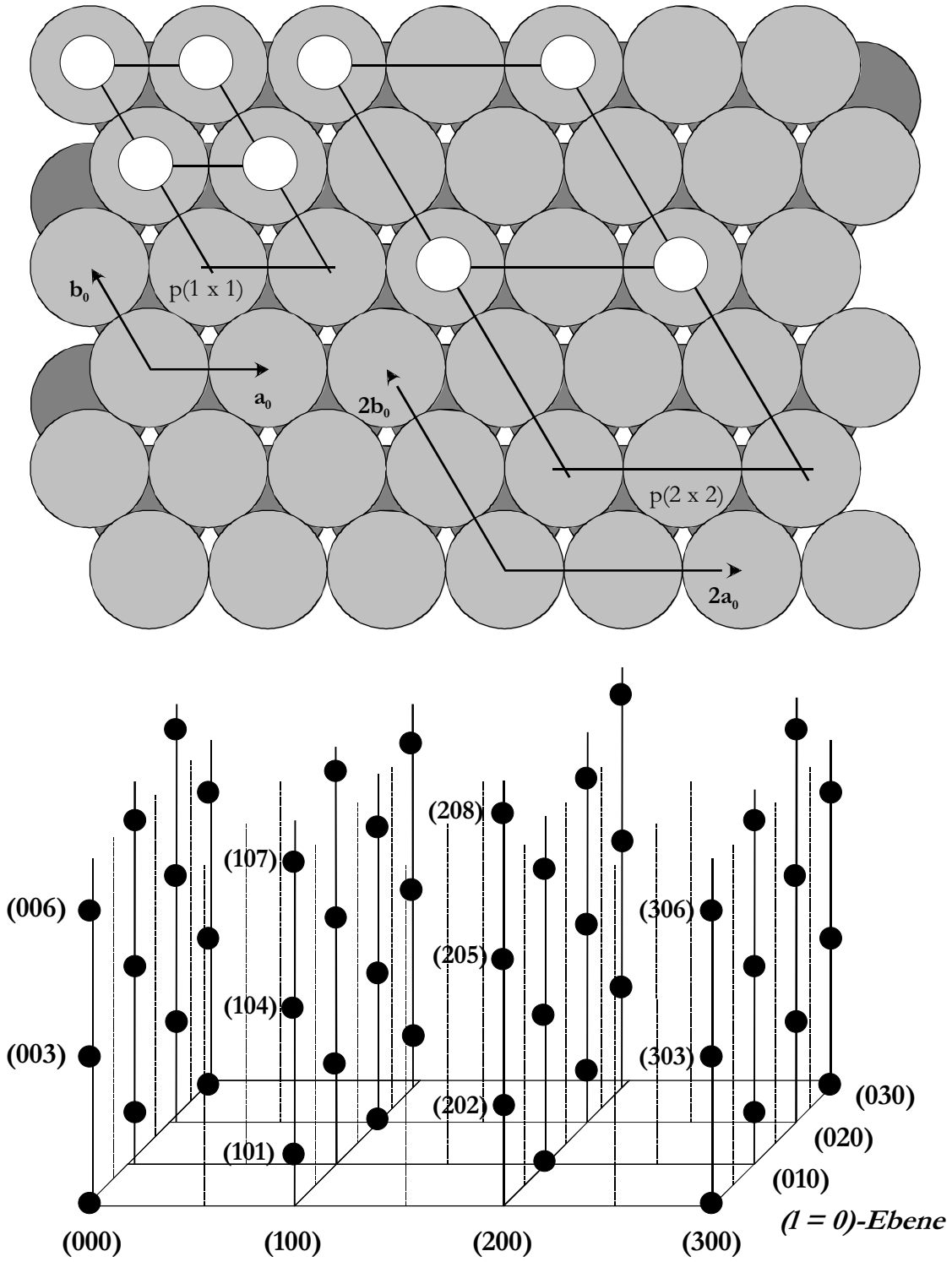


Abbildung 2: Der obere Teil der Abbildung zeigt ein Beispiel einer p(2x2)-Überstruktur. Links davon ist die Elementarzelle p(1x1) eingezeichnet. Der untere Teil stellt das reziproke Gitter dar. Die Punkte repräsentieren die Bragg-Bedingungen aus dem Volumen eines (111)-terminierten fcc-Kristalls. Dann gilt in dieser Aufstellung die Beugungsbedingung *–h+k+l=3n.* ***Die gestrichelten Linien sind die Gitterplätze, die von der p(2x2)-Überstruktur herrühren.***

Bildet sich nach der Bedampfung eines Substrates auf der (111)-Oberfläche des Silbereinkristalls eine geordnete p(2x2)-Überstruktur aus, wie es in der Abbildung 2 (oben) dargestellt ist, so verdoppeln sich die beiden Realraumgitterkonstanten a_0 und b_0. Infolge dieser Verdoppelung halbieren sich die beiden reziproken Zellachsen, so daß weitere Überstrukturstäbe im reziproken Raum beobachtet werden, die in der unteren Abbildung als gestrichelte Linien, die auf den halbzahligen Reflexpositionen einer p(1x1)-Zelle liegen, dargestellt sind. Aufgrund der kommensurabel auftretenden Überstrukturreflexe kommt es zu einer Überlagerung mit den CTRs. Die Überstruktur in diesem Beispiel besitzt keine Periodizität in $\underline{c}$, was zur Folge hat, daß im reziproken Raum entlang der c*-Achse ein kontinuierlicher Intensitätsverlauf zu beobachten ist (Überstrukturstäbe).

Zur Bestimmung der Reflexintensitäten müssen sowohl der Strukturfaktor $|F|^2$ als auch der Gitterfaktor $|G|^2$ bekannt sein:

$$I \propto |F|^2 \cdot |G|^2 \tag{1.1}$$

Der Strukturfaktor $|F|^2$ enthält Informationen über das Streuverhalten des Einzelatoms sowie über die Anordnung und Art der Atome innerhalb der Elementarzelle. Dies wird durch die folgende Formel verdeutlicht:

$$F_{(hkl)} = \sum_j \left(f_j \cdot e^{2\pi i \left(hx_j + ky_j + lx_j \right)} \right) \tag{1.2}$$

wobei *hkl* die Reflexindizes sind und *xyz* die relativen Atompositionen innerhalb der Elementarzelle im Realraum. f_j ist der Atomformfaktor und ist somit die Fourier-Transformierte der Elektronenverteilung über das gesamte Atomvolumen. Der Formfaktor ist in [Wil92] tabelliert.

Der Gitterfaktor $|G|^2$ enthält nur die Ordnung identischer Bausteine streng periodischer Einheiten. Im einfachsten Fall läßt sich der Abstandsvektor $\underline{R_i}$ zweier Atome i im Kristallgitter als eine Linearkombination der Einheitsvektoren a_0 und b_0 (siehe dazu auch Abbildung 2 (oben)) aufstellen (Zellparameter).

$$\underline{R_i} = n_1 \cdot a_0 + n_2 \cdot b_0 \tag{1.3}$$

n_1 und n_2 sind als ganzzahlige Größen anzusetzen, die von 1 bis zu einem Maximalwert von N_1 bzw. N_2 mit der Schrittweite *+1* durchlaufen werden. Der Gitterfaktor ergibt sich dann wie folgt:

$$|G|^2 = \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \cdot \underline{K} \cdot a_0}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\underline{K} \cdot a_0}{2}\right)} \cdot \frac{\sin^2\left(\frac{N_1 \cdot \underline{K} \cdot b_0}{2}\right)}{\sin^2\left(\frac{\underline{K} \cdot b_0}{2}\right)} \tag{1.4}$$

mit $\underline{K}$ als Betrag des Beugungsvektors. Durch genügend große N_1 bzw. N_2 errechnen sich scharfe Maxima, deren Bereiche dazwischen periodisch auftretende Nebenmaxima mit zu vernachlässigenden Amplitudenbeträgen enthalten. Um die Reflexpositionen exakt zu bestimmen, müssen die Maxima der Gitterfunktion ermittelt werden. Dies erfolgt durch das Verschwinden des Nenners – im Idealfall also:

$$|G|^2 = N_1^2 \cdot N_2^2 \tag{1.5}$$

Die Maßgabe für die Nullstelle im Nenner geben die Lauebedingungen vor:

$$\begin{aligned} \underline{K} \cdot a_0 &= 2 \cdot \pi \cdot h_1 \\ \underline{K} \cdot b_0 &= 2 \cdot \pi \cdot h_2 \end{aligned} \tag{1.6}$$

wobei h_1 und h_2 ganzzahlige Werte sind. Die Richtung der gestreuten Intensität wird aus den Komponenten des Streuvektors $\underline{K}$ bestimmt, der die obigen beiden Teilgleichungen (1.6) gleichzeitig erfüllt. Zur Vertiefung der Entstehung der Reflexintensitäten an periodisch definierten Abständen im reziproken Raum, sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [Kle83, Hen93].

Ferner müssen Korrekturfaktoren zur Berechnung der erfaßten Intensität eingeführt werden, wie z.B. der Temperaturfaktor, der Lorentzfaktor, der Polarisationsfaktor, sowie weitere geräteabhängige Korrekturfaktoren. Die maßgeblichen Korrekturfaktoren für die in der Arbeit angestellten Experimente werden eigens im Kapitel „*Die Korrekturfaktoren der Oberflächenanalyse“* – Seite 19 behandelt bzw. sei auf [Gia95] hingewiesen. An dieser Stelle soll nur kurz auf die Extinktion eingegangen werden. Sie gewinnt an den intensitätsstarken Volumen-Bragg-Reflexen an Bedeutung, nicht aber im Bereich zwischen den Volumen-Bragg-Intensitäten, der die Oberflächenstrukturinformationen des Kristalls enthält. In den durchge-

führten Experimenten beträgt das Intensitätsverhältnis von Bragg-Reflex und dem Minimum der Bragg-Reflexe an der Stelle $L = \frac{2n-1}{2}$ (mit $n \geq 1$) bei 10^5:1. Dadurch kann der Einfluß der Extinktion außerhalb der Bragg-Positionen vernachlässigt werden [Rob91].

Die Gesamtintensität für einen fcc-volumenterminierten Kristall lautet:

$$I = \frac{f^2}{2 \cdot \sin\left(\frac{1}{2} \cdot q_z \cdot c_0\right)} \tag{1.7}$$

Die Adsorption von Fremdatomen oder anderen Veränderungen an der Kristalloberfläche beeinflußt den Intensitätsverlauf entlang der CTRs. Die Gesamtamplitude F^{tot} ergibt sich allgemein aus der Summe des Substratbeitrages F^{CTR} und der Streuamplitude der vom Volumen abweichenden Oberflächenschicht F^{Surf}, sowie der Nullpunktsverschiebung $e^{i\Phi}$ der adsorbierten Kristalloberfläche gegenüber der reinen Oberfläche (Phasenfaktor):

$$F_{hkl}^{tot} = F_{hkl}^{CTR} + F^{Surf} \cdot e^{i\phi} \tag{1.8}$$

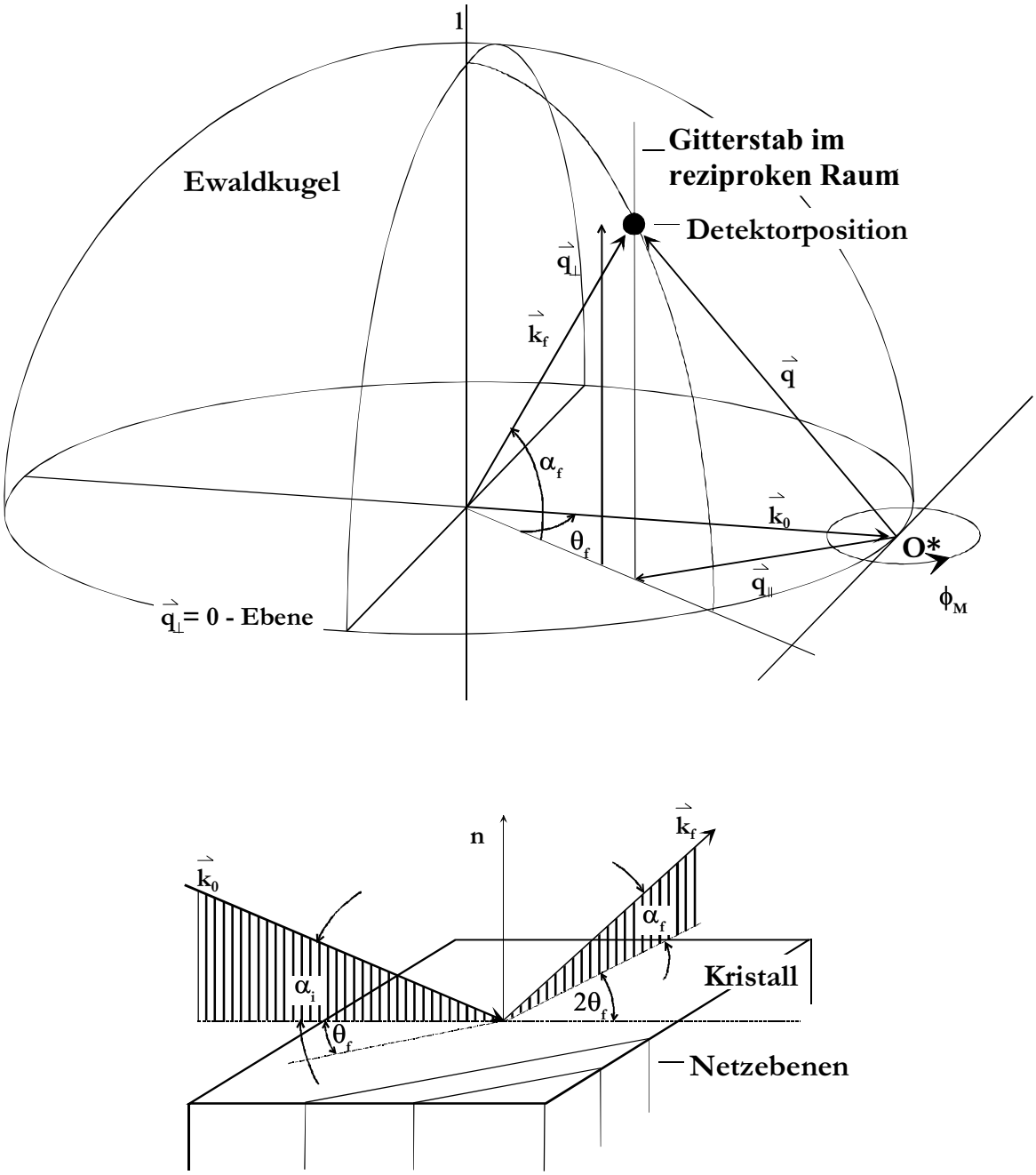


Abbildung 3: Schematische Darstellung der z-Achsen-Beugungsgeometrie zur Messung des Intensitätsverlaufes eines Stabes im reziproken Gitter. Durchgeführt werden die Messungen bei streifendem Einfall des Primärröntgenstrahls k_0 unter dem Einfallswinkel α_i. Der gebeugte Strahl k_f tritt unter dem Winkel α_f bezüglich zur Kristalloberfläche aus. Der Beugungsvektor $\underline{q}$ besteht aus einer parallelen Komponente $\underline{q}_\parallel$, sowie einer senkrechten $\underline{q}_\perp$. Die Messung der Integralintensität erfolgt, bei gegebener Detektorposition, durch Drehung des Kristalls um seine Oberflächennormale (n), die im reziproken Raum einer Drehung des Stabes um den Ursprung O^* des Gitters entspricht.

Der Beugungsvektor $\underline{q}_{\parallel}$ - Abbildung 3 - besteht sowohl aus einer Parallelkomponente $q_{\square}$ als auch aus einer Senkrechtkomponente $q_{\perp}$, die sich folgendermaßen errechnen läßt:

$$\underline{q} = k_i - k_f$$
$$\underline{q} = \underline{q}_{\square} + \underline{q}_{\perp}$$
$$\underline{q} = h \cdot a^* + k \cdot b^* + l \cdot c^* \; mit \; \{h,k \in \square_0 \wedge l \in \square\}$$

$$q_z = \sin\left(\frac{\alpha_f}{\lambda}\right) \; mit: \; \alpha_i \approx 0 \tag{1.9}$$

Die Integralintensität wird durch Drehen des Kristalls, bei eingestellter Detektorposition, um seine Oberflächennormale n (im unteren Teilbild der Abbildung 3) gemessen. Dieser Vorgang entspricht einer Rotation eines Überstrukturstabes um den Ursprung des reziproken Gitters O^* (oberes Teilbild). Wiederholt man den Meßvorgang für ansteigende Detektorwinkel aus der Beugungsebene α_f, so ermittelt man in Einzelschritten den gesamten Intensitätsverlauf eines entsprechenden Überstrukturstabes q_z. Der gemessene Bruchteil des betreffenden Stabes (Δq_z) hängt empfindlich von q_z ab. Besonders bei hohen Austrittswinkeln α_f, fallen zusätzliche Korrekturen der Intensität an, die im Anschluß an das folgende Kapitel im besonderen erläutert werden [Vli96].

Die Totalreflexion

In der Strukturanalyse stellt die Untergrundstrahlung aufgrund der hohen Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, die - energieabhängig - im Bereich von 20-50 µm liegt, ein besonderes Problem dar. Die Defektstreuung liefert dabei einen großen Einfluß auf den Intensitätsbeitrag. Wird die Röngtenstrahlung auf Wellenlängen im Å-Bereich verkürzt, so entstehen zusätzliche Beiträge, die sich aufgrund der Comptonstreuung ergeben. Dem Problem der thermisch diffusen Streuung, die aus der thermisch angeregten Eigenbewegung der Atome um ihre Schwerpunktslagen entsteht, kann zwar durch Abkühlung der zu analysierenden Kristallprobe entgegengewirkt werden, jedoch ist diese Methode, wegen der dabei potentiell stattfindenden Phasenübergänge innerhalb des Substrates und der damit verbundenen Strukturänderungen an seiner Oberfläche nur bedingt einsetzbar.

Als wesentlich sicherer erweist sich die Methode der Glanzwinkelgeometrie [Rob91], bei welcher der Primärstrahl k_i unter einem streifenden Einfallswinkel α_i auf die Kristalloberfläche einfällt und der gestreute Strahl k_f gegen einen Winkel α_f zur Kristalloberfläche austritt. Der Effekt, der dadurch bewirkt wird, ist eine Reduzierung der Eindringtiefe des Röntgenprimärstrahls in das Substrat auf einige 10Å und somit auch des Beitrags der Untergrundstrahlung.

Zwischen dem Einfallswinkel α_i, dem kritischen Winkel α_c und α_i', dem Winkel mit dem der gebrochene Strahl in den Kristall eindringt, gilt der folgende Zusammenhang:

$$\alpha_i'^2 = \alpha_i^2 - \alpha_c^2 \quad mit: \alpha_i; \alpha_c << 1 \text{ [°]} \tag{1.10}$$

Dabei bedeutet für den kritischen Winkel:

$$\alpha_c \approx \sqrt{2\delta}$$

$$mit: 2\delta = \lambda^2 \cdot \frac{N \cdot r_e \cdot Z}{\pi} = \sin^2 \alpha_c \,;\; r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 mc^2} = 2{,}814 \cdot 10^{-5}\, \mathring{A}$$

Z ist die Kernladungszahl und N die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen [Å^{-3}]. Der klassische Elektronenradius beträgt $r_e = 2{,}814 \cdot 10^{-5}\, \mathring{A}$. α_i' wird rein imaginär, wenn $\alpha_i < \alpha_c$ ist. Daraus folgt, daß unter Vernachlässigung der Adsorption, die gebrochene Welle sich parallel zur Oberfläche ausbreitet und als Funktion der Eindringtiefe exponentionell gedämpft ist. Bei streifenden Austritt erfolgt erneut eine Brechung und analog zu (1.10) gilt hierfür:

$$\alpha_f'^2 = \alpha_f^2 - \alpha_c^2 \quad mit: \alpha_f: \alpha_c << 1 \tag{1.11}$$

α_f' ist der Winkel mit dem der gebrochene Strahl aus dem Kristall heraustritt und α_f der Ausfallswinkel. Obwohl unter der Bedingung $\alpha_i, \alpha_f \leq \alpha_c$ der Impulsbetrag senkrecht zur Substratoberfläche im Vakuum ungleich null ist, verschwindet diese Komponente in der Probe.

Die Korrekturfaktoren der Oberflächenanalyse

In diesem Kapitel sollen die Korrekturfaktoren, die bei einer Oberflächenstrukturanalyse zum Zuge kommen, einzeln erörtert werden.

Der Polarisationsfaktor

Die Streuung der Röntgenstrahlung erfolgt durch die im Kristall befindlichen Elektronen. Diese werden durch die Wirkung des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Welle der Röntgenstrahlung zu Schwingungen angeregt und damit zur Emission einer Dipolstrahlung. Die Dipolstrahlung, die senkrecht zur Schwingungsrichtung des Dipoles steht, ist maximal und bedarf somit keiner Korrektur. Wird die einfallende Intensität I_0 sowohl in eine senkrechte Komponente $I_\perp$ als auch in eine parallele Komponente $I_{||}$ in der von k_i und k_f aufgespannten Beugungsebene zerlegt, so gilt für die Richtung k emittierender Intensitätskomponenten:

$$I_\perp \approx I_{0\perp}$$
$$I_{||} \approx I_{0_{||}} \cdot \cos^2(2\theta)$$

Dabei beträgt der Winkel $\measuredangle(k_i, k_f) = 2\theta$. Da die Synchrotronstrahlung in der Horizontalebene maximal polarisiert ist, muß diese Korrektur berücksichtigt werden.

Die Flächenkorrektur

Wenn die gesamte Oberfläche des Probenkristalls gleichmäßig von der Röntgenstrahlung getroffen wird und zugleich die Detektorblende gerade soweit geöffnet ist, um die gesamte gebeugte Strahlung, die von der Kristalloberfläche ausgeht, zu erfassen, so bedarf es keiner Flächenkorrektur. Doch im Regelfall sind die Kanten der Kristallprobe nicht eindeutig definiert oder durch die Präparation ist der Kristall sehr unregelmäßig in seiner Qualität. Um dennoch diese Probleme in den Griff zu bekommen, muß ein möglichst kleiner Ausschnitt auf der Mitte der Kristalloberfläche von der Röntgenstrahlung erfaßt werden (in der Abbildung 4 ist dieser als ‚aktiver Bereich' bezeichnet). Die Größe des Ausschnitts wird durch das Blen-

deneingangs- L_1 und Ausgangssystem L_2 reguliert. In diesem Fall besitzt dieser Ausschnitt die Form eines Paralellogramms mit der Fläche:

$$\frac{L_1 \cdot L_2}{\sin(2\delta)} \tag{1.12}$$

Die typischen Blendenöffnungen liegen bei etwa 1mm bis 2mm. Die Intensität muß daher mit $\sin(2\delta)$ multipliziert werden.

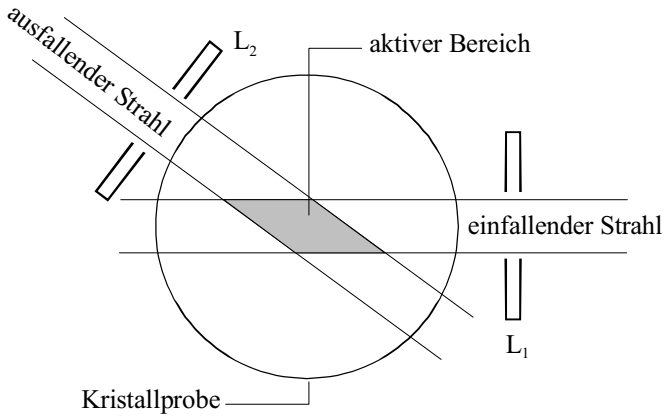


Abbildung 4: Blick senkrecht auf eine Kristalloberfläche (Kreis) in einem Experiment mit streifendem Einfall der Röntgenprimärstrahlung zur Veranschaulichung der Flächenkorrektur. Die Blenden L_1 und L_2 regulieren die Fläche des aktiven Bereiches, d. h. der Bereich auf der Kristalloberfläche der belichtet und ausgewertet wird, um die Messung unabhängig von der Kantenform der Kristalloberfläche zu gestalten.

Intensitätsmessungen außerhalb der Ebene der Kristalloberfläche

Wenn der Detektor aus der Oberflächenebene des Kristalls durch Verkippung der Probe herausbewegt wird (**‚out-of-plane'-Messung**), so muß der Flächenkorrekturfaktor dementsprechend korrigiert werden. Unter der Annahme, γ sei der Neigungswinkel der Probe bezüglich der Streuebene, reduziert sich der aktive Bereich der eingestrahlten Fläche (Formel (1.12)) auf der Kristalloberfläche wie folgt [Vli96]:

$$\frac{L_1 \cdot L_2}{\sin(2\delta)} \cdot \cos(\gamma) \tag{1.13}$$

Diese Beziehung findet nur dann ihre Anwendung, wenn ein Ausschnitt, der sich vollständig auf der Kristalloberfläche befindet, vom Röntgenprimärstrahl erfaßt wird (Abbildung 4). Wird die Kristalloberfläche über ihre Kanten hinaus vom Röntgenstrahl getroffen, so muß im allgemeinen eine numerische Berechnung der Flächenkorrektur erfolgen. Eine zweite Korrektur wird erst dann notwendig, wenn die Datenerfassung entlang der Beugungsstäbe vollzogen wird, da der Betrag der Neigung des Detektors zur Kristallebene einen Einfluß auf die Auflösungsfunktion ausübt. Auf eine Darstellung dieser Modifizierung wird bewußt verzichtet, da dieses Meßverfahren in dieser Arbeit nicht angewendet wurde.

Die Lorentzkorrektur

Während der Drehbewegung der Kristalloberfläche um seine Oberflächennormale verweilen die einzelnen reflektierenden Netzebenenscharen verschieden lang in Beugungsbedingung, was sich unmittelbar auf die Breite des Reflexes auswirkt. Die Ursache hierfür ist eine bestimmte Divergenz und Linienbreite der Primärstrahlung. Rechnerisch berücksichtigen läßt sich dieser Effekt dadurch, daß der Oberfläche der Ausbreitungskugel (Ewaldkugel) eine gewisse effektive Dicke zugeschrieben wird, welche die reziproken Gitterpunkte durchlaufen. Die Zeit, die für das Durchlaufen benötigt wird, und damit die Intensität des Reflexes, sind umgekehrt proportional zur Geschwindigkeit v des reziproken Gitterpunktes infolge der Drehbewegung ($I \propto \frac{1}{v}$). Der regulierende Parameter ist die Geschwindigkeitskomponente v_{k_f} in Richtung des Vektors k.

Wenn das reziproke Gitter um eine auf der von k_i und q aufgespannten Ebene senkrecht stehenden Achse, die durch den Ursprung O^* verläuft, gedreht wird, so ist die Geschwindigkeit v des Punktes P^*, die die Reflexbedingung erfüllt, proportional zu seinem Abstand q von der Drehachse. Für die Geschwindigkeitskomponente gilt:

$$v_k = v \cdot \cos\delta \tag{1.14}$$

Da nach dem Bragg'schen Gesetz $|q| = \frac{2 \cdot \sin\delta}{\lambda}$ folgt daraus:

$$I \propto \frac{1}{v \cdot \cos\delta} \propto \frac{1}{|q| \cdot \cos\delta} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin\delta \cdot \cos\delta} = \frac{\lambda}{\sin(2\delta)} \text{ bzw. } \frac{1}{\sin(2\delta)} \tag{1.15}$$

Dieser Lorentzfaktor muß wegen der Out-of-plane–Bewegung des Detektors dementsprechend erweitert werden:

$$L = \frac{1}{\sin\delta \cdot \cos\beta \cdot \cos\gamma} \tag{1.16}$$

Dabei ist $\cos\beta$ der Einfallswinkel des Primärstrahles bezüglich der Kristalloberfläche [Rob91]. Da dieser in allen ‚in-plane'-Messungen bei etwa 0,3° liegt, kann dieser Wert mit ‚1' angesetzt werden. $\cos\gamma$ ist der Winkelbetrag des Detektors außerhalb der Kristallebene. Dieser Parameter ist demzufolge nur bei der Messung der Überstrukturstäbe relevant. Der vorgestellte Lorentzfaktor ist nur für die Datenerfassung der Probe um den Winkel φ gültig (‚rocking-scan').

Vorangegangene Arbeiten

Es existieren kaum kristallographische Datensätze rekonstruktierter Oberflächenstrukturen organischer Art, die durch Röntgenbeugungsexperimente gewonnen wurden. Im Hause sind detaillierte Strukturanalysen an 5-Iod-Uracil (5-IU) [Mey99a] und dem Thio-Uracil (2-TU) [Mey99b, Des00] vorgenommen worden. Die Parallelgruppe, im gleichen Hause, untersuchte die Uracilstruktur auf der Silberoberfläche [Fre97] mit Hilfe von LEED und STM. Diese Arbeit soll ferner die ermittelten Ergebnisse mit denen aus der Oberflächenröntgenbeugung verifizieren bzw. ergänzen. In der Reihe der Homologen des Uracils neu hinzugekommen ist eine vollständige Strukturanalyse des 5-Chlor-Uracils (5-ClU), die den Hauptrahmen dieser Dissertation bildet.

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse des 5-5'-Diuracil/Ag(111)

Das 5-IU-Molekül dissoziiert nach dem Auftreffen auf die Silberunterlage. Dabei spaltet sich das Iodatom jeweils vom Molekülverbund ab und bildet eine eigene $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$-Überstruktur. Zwei der verbleibenden Molekülreste verbinden sich darauf zu einem 5-5'-Diuracil-Molekül.

Nach dem Präparationsvorgang des 5-IU auf Ag(111) (kurz: 5-IU/Ag(111)) ergab sich neben dem eigentlich zu erwartenden intensitätsschwachen LEED-Bild dieser Überstruktur noch ein weiteres unabhängiges intensitätsstärkeres Bild einer $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$ Überstruktur, deren Beugungsreflexe erster Ordnung bei einer Energie von 17eV erscheinen. Diese Überstruktur ist auf eine unabhängige Ordnung der Iod-Atome auf der Silberoberfläche zurückzuführen. Damit zeigte sich, daß sich während des Depositionsvorgangs eine Abspaltung des Iods vom intakt verbliebenen Pyrimidinring vollzogen hat, was aufgrund der schwachen Kohlenstoff-Iod-Bindung [Pan74] sowie der starken Affinität zum Silber durchaus verständlich ist (eine schematische Reaktion ist in Abbildung 5 dargestellt). Im Verlauf der Auswertung stellte sich eine Dimerisierungsreaktion der verbleibenden Moleküreste heraus. D.h. zwei Moleküreste formieren sich zu einem 5-5'-Diuracil-Dimer. Dieser Vorgang ist die erste physikalisch direkt beobachtete Dimerisierung des 5-IU neben einer Reihe von spektroskopischen Untersuchungen [Ish66]. Dieses Dimer bildet auf der Ag(111)-Oberfläche eine uniaxiale inkommensurable Überstruktur aus.

Überstrukturmatrix: $\begin{pmatrix} 1{,}783 & -1 \\ 2.629 & 7 \end{pmatrix} \Rightarrow \begin{matrix} a_0 = 7.05\text{Å} \\ b_0 = 17.69\text{Å} \\ \gamma = 118.95^\circ \end{matrix}$

Die IU-Einheitszelle ist somit 15,1-mal größer als die (1x1)-Oberflächenmasche des Silbersubstrates. Die inkommensurable Richtung entsteht durch die parallel angeordneten dicht gepackten Molekülketten, die durch WBB miteinander verbunden sind. Senkrecht zu diesen Ketten finden sich keine lateralen Bindungskräfte, so daß sich diese Achsenrichtung durch eine Kommensurabilität auszeichnet (Abbildung 19 – Seite 60).

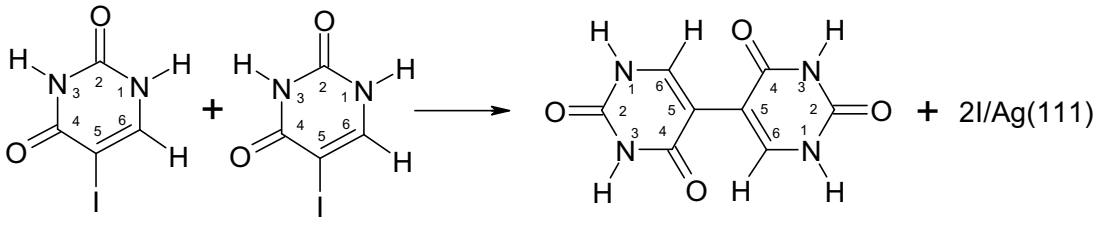


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Reaktionsvorgangs am Beispiel zweier IU-Moleküle während der Bedampfung auf Ag(111). Es erfolgen jeweils eine Dissoziation des Iodatomes vom heterozyklischen Pyrimidinring mit einer anschließenden unabhängigen Bildung einer $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$-Überstruktur. Die verbleibenden Molekülreste assoziieren sich jeweils an der Kohlenstoffposition (#5) und bilden das 5-5'-Diuracil auf der Ag(111)-Oberfläche.

Zusammenfassung der bisherigen experimentellen Ergebnisse des 2-TU/Ag(111)

Nach dem Aufdampfen und einem anschließenden 5-minütigen Tempervorgang der Probe bei 70°C, zeigte sich eine kommensurable Überstruktur des 2-Thiouracils/Ag(111) (2-TU/Ag(111). Die Beziehungen zwischen der Elementarzelle des 2-TU und der Elementarzelle des (1x1)-Silbers werden in der folgenden Matrix wiedergegeben:

$$\begin{pmatrix} \underline{a}' \\ \underline{b}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 4 & \overline{5} \\ 2 & 3 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \underline{a_0} \\ \underline{b_0} \end{pmatrix}$$

damit ergibt sich: $a_0 = 22,56\mathring{A};\ b_0 = 7,64\mathring{A};\ \gamma = 112,78°$

Daraus errechnet sich die Zellfläche der Überstruktur von etwa 159Å^2 und ist damit genau 22-mal größer, als die (1x1)-Zellmasche der Oberflächenzelle des Silbergitters. Die Anordnung der Moleküle in der Überstrukturschicht ist von derjenigen der $\left(\overline{1}\,1\,\overline{1}\right)$ projizierten Fläche der Volumenstruktur des Thiouracils ableitbar. Sowohl die LEED-Analysen als auch die Oberflächenröntgenbeugung belegen eine Verkippung der Molekülebene in der Monolage bezüglich der Substratoberfläche um 30°-35°. Das Molekül dissoziiert nicht während der Adsorption. Begründet werden könnte dies durch die chemische Bindung der S-Atome zum Substrat, welche zugleich die Kommensurabilität der Überstruktur erklären könnte. Die Schicht ist gut geordnet. Die durchschnittliche Domänengröße, die aus der Halbwertsbreite der Reflexprofilbreite abgeschätzt wurde, liegt bei 500 – 1000Å. Nach den LEED-Analysen [Des00] wird angenommen, daß das Schwefelatom in der Nähe der Brückenplätze des Silbersubstrates lokalisiert ist.

Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse des EC5T/Ag(111)

Dieses Adsorbatsystem wurde in einer Reihe von Untersuchungen mit unterschiedlichen Methoden (LEED, STM, XPS, NEXAFS, TPD) eingehend analysiert. All diese Methoden bestätigten eine zur Substratoberfläche planparallel ausgerichtete monomolekulare Adsorbatschicht des EC5T, die an das Substrat kovalent gebunden ist und nicht thermisch desorbiert werden kann. Eine Verkippung der beiden Endkappen des EC5T (Abbildung 22 - Seite 75)

bis zu 30° zum Substrat konnte nach den NEXAFS-Untersuchungen nicht ausgeschlossen werden. Das EC5T besitzt eine hohe laterale Mobilität auf der Silberoberfläche, die auf eine geringe Welligkeit des Bindungspotentials schließen läßt. Das ist eine wichtige Vorbedingung dafür, daß sich ein hoher lateraler Ordnungszustand des Adsorbates ausbildet. Es konnten Domänengrößen von über 1000Å direkt mittels STM nachgewiesen werden, welche auch durch Messung der Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe im LEED-Bild bestätigt wurden. Zusätzlich zeigte diese Studie, daß ausschließlich nur die all-trans Konformation dieser Moleküle zu beobachten gewesen ist, obwohl eine cis-Konformation aufgrund der nur um 5 kJ/mol ungünstigeren Energiebilanz dieses Zustandes nicht gänzlich auszuschließen ist [Sou98]. Es werden entropische Gründe für die Nicht-Existenz dieser Konformation angegeben, da die langreichweitige Ordnung der Adsorbatschichten bei Auftreten weniger Moleküle in der cis-Konformation empfindlich gestört werden würde. Die in dieser Arbeit durchgeführten Röntgenuntersuchungen hatten u.a. auch das Ziel, diese Aussagen zu überprüfen.

Ferner wurden in den LEED-Beugungsbildern eine Auslöschung der $(h = 0)$–Reflexe an den Stellen $h = 2 \cdot n$ beobachtet, die auf eine Gleitspiegelebene parallel zur b-Achse hinweist. Es ist daher von einer p1g1-Symmetrie ausgegangen worden, was im Rahmen des Meßfehlers mit dem aus den STM-Abbildungen bestimmten Winkel von 90,2° zwischen den Achsen übereinstimmt [Sou96].

Allgemeine Präparation, Meßaufbau und Versuchsdurchführung

Die in dieser Arbeit untersuchten Strukturen (Uracil, 2-TU, 5-ClU, EC5T) wurden auf vergleichbare Weise präpariert. Die Präparation wird daher in diesem Kapitel gemeinsam für alle Substanzen beschrieben. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der schon untersuchten Homologen des Uracils in jeweils eigenen Unterkapiteln zusammengefaßt.

In allen Fällen wurden die Homologen des Uracils mit Hilfe einer Knudsenzelle auf die Silbersubstratoberfläche bedampft. Die Augerelektronenspektroskopie (AES) wurde als indirekter Nachweis für das Verbleiben der aufgedampften Moleküle auf der Substratoberfläche verwendet. Dabei wurde davon ausgegangen, daß die Koexistenz der beobachtbaren Augersignale in den für die untersuchte Substanz vorkommenden Atomsorten, bei 5-ClU sind dies Chlor und Sauerstoff, das intakte Molekül repräsentieren. Das C-Signal wurde vollständig von den Ag-(MNN)-Linien überlagert. Am EC5T konnten deswegen nur die Augerübergänge des Schwefels registriert werden. LEED diente zur qualitativen Kontrolle der Überstruktur. Eine außerordentlich wichtige Grundbedingung, gut geordnete organische Schichten auf Metalloberflächen herzustellen, ist die Erzeugung und Erhaltung einer extrem reinen Atmosphäre [Hen94]. Sowohl das Ultrahochvakuum (UHV), in einer Größenordnung von höchstens $1{,}0 \cdot 10^{-10}$ mbar, als auch die reine Substratoberfläche, auf die dann die Moleküle adsorbiert werden sollen, bilden die Grundbasis für das Analyseverfahren.

In allen Fällen, mit Ausnahme des 5-IUs, konnte keine unmittelbare chemische Umwandlungsreaktion des Adsorbates auf der Substratunterlage nachgewiesen werden, die - beispielsweise - zu einer Aufspaltung der adsorbierten Moleküle geführt hätte. Die strukturellen Veränderungen des 5-ClU bzw. EC5Ts durch den Einfluß der Substratoberfläche sind in Form von Bindungslängenveränderungen bzw. Verzerrungen der Bindungswinkel zu beobachten.

Um eine möglichst reine und glatte Silbersubstratoberfläche zu erhalten, wurde der Silbereinkristall wiederholt einem Argonionenbeschuß (Ar^+) ausgesetzt und anschließend bei 450°C getempert. Dieser Reinigungszyklus wurde so lange wiederholt, bis keine Fremdatome in den obersten Silberschichten durch AES nachgewiesen werden konnten (Abbildung 8 - Seite 34). Zur Kontrolle wurde zusätzlich ein LEED-Bild der gereinigten Oberfläche aufgenommen.

Aus den durch den ω-Scan erfaßten Halbwertsbreiten des CTR des reinen Silbers wurde die mittlere Terrassenbreite von ca. 1000Å Breite bestimmt und aus den Halbwertsbreiten der Überstrukturreflexe eine durchschnittliche Domänengröße in der Größenordnung von 800 – 1000Å ermittelt, die für die beobachtbaren Überstrukturen der DNS- bzw. RNS–Basen typisch ist [Fre98].

Das Aufbringen der organischen Moleküle auf das Substrat erfolgt durch eine Knudsenzelle im UHV. Die Überstrukturen des 5-ClUs wurden über die LEED-Beugungsbilder kontrolliert.

	Temper-dauer	**Substrat-temp. bei Temperung**	**Temp. der Knudsenzel-lenheizung zur Bedampfung**	**Desorbiert die Struktur zu einer Monolage?**	**Dissoziation während der Bedampfung?**	**Präparation einer analy-sierbaren ÜS möglich?**
Uracil	1 – 5 min	60°C	150°C	Nein	Nein	Nein
Uracil [Nak97]	unbekannt	-200°C	Nicht verwendet	Nein	Nein	Ja
5-IU [Mey99a]	wenige min.	115°C	150°C	Nein	Ja	Ja
2-TU [Mey99b]	5 min	70°C	Unbekannt	Nein	Nein	Ja
5-ClU	5 min	85°C	110°C	Nein	Nein	Ja
EC5T	7,6 min	80°C	200°C	Ja	Nein	Ja
EC5T [Sou98]	2 min	-65°C	190°C	Ja	Nein	Ja

Generell konnte eine Verbesserung der Überstrukturen durch Erwärmen des Substrates erwirkt werden. Die Substrattemperatur im Fall des 5-ClUs sollte, gemäß der geringen Bindungsenergie zur Molekülschicht, den Wert von 85°C nicht überschreiten.

Aufgrund der p3m1-Symmetrie der Kristalloberfläche und der Eigensymmetrie p1 der Adsorptionsschicht kommt es zur Bildung von sechs Domänen auf der Substratoberfläche.

Darstellung des experimentellen Einzelergebnisses des Uracil/Ag(111)

Die Untersuchungen von Uracil/Ag(111) basieren auf den bisherigen Erkenntnissen der LEED-Aufnahmen sowie den STM-Bildern, die von J. Freund [Fre98] in unserem Hause durchgeführt worden sind. Da in dieser Untersuchung nur ein theoretisches Strukturmodell diskutiert wird, wurde dieses Experiment unter Verwendung von SXRD wiederholt. Die Struktur ließ sich für eine Analyse jedoch nicht gut genug ordnen.

Die Präparation des Uracils auf die Ag(111)-Oberfläche unter UHV-Bedingungen erfolgte wiederum durch eine Bedampfung unter Verwendung der Knudsenzelle, deren Heizelement knapp oberhalb der Sublimationstemperatur des Uracilkristalls von 150°C eingestellt wurde. Nach einer Bedampfungsdauer von ca. 15 min konnte im LEED-Bild neben den (1x1)-Silberoberflächenreflexen nur ein diffuser Untergrund bei einer Einstrahlenergie von etwa 12eV beobachtet werden.

Nach einer weiteren Optimierungsroutine bei der das Substrat nochmals 5 min bedampft und anschließend auf 65°C erwärmt wurde, konnte im LEED-Bild nur ein diffuser Ring bei etwa 11eV beobachtet werden, der auf eine gewisse Nahordnung der präparierten Uracilmoleküle schließen läßt.

In unserem Hause wurde eine STM/LEED-Untersuchung desselben Systems unter den gleichen Präparationsbedingungen zwar erfolgreicher vollzogen [Fre97] (Abbildung 6 zeigt die wesentlichsten Ergebnisse dieser LEED-Untersuchungen und eine Vorstellung darüber, wie sich die Uracilmoleküle auf der Silberoberfläche ordnen), jedoch kommt es auch in diesem Versuch, aufgrund der diffusen LEED-Reflexe im Energiebereich von 11eV, nur in kleineren Bereichen zu geordneten Überstrukturen auf der Substratoberfläche. Die Wahl der Einstrahlenergie der Elektronen ist für eine gut sichtbare Darstellung der LEED-Beugungsintensitäten verantwortlich. Bei einer kontinuierlichen Veränderung der Einstrahlenergie wurden aufgrund der unregelmäßigen Verunreinigungen des LEED-Schirms bei bestimmten Energien die klaren Reflexmuster verschwommen dargestellt, so daß auf eine Aufnahme der IV-Kurven zur Strukturanalyse des Uracils/Ag(111) verzichtet werden mußte. Die quantitativen Analysen ergaben eine uniaxial inkommensurable Struktur mit den Achsenparametern:

LEED: $a_0 = b_0 = 11{,}95\text{Å} \pm 0{,}4\text{Å}$; $\alpha = 89° \pm 2°$; $\varphi = 48° \pm 0{,}8°$

STM: $a_0 = b_0 = 12{,}6\text{Å} \pm 1{,}0\text{Å}$

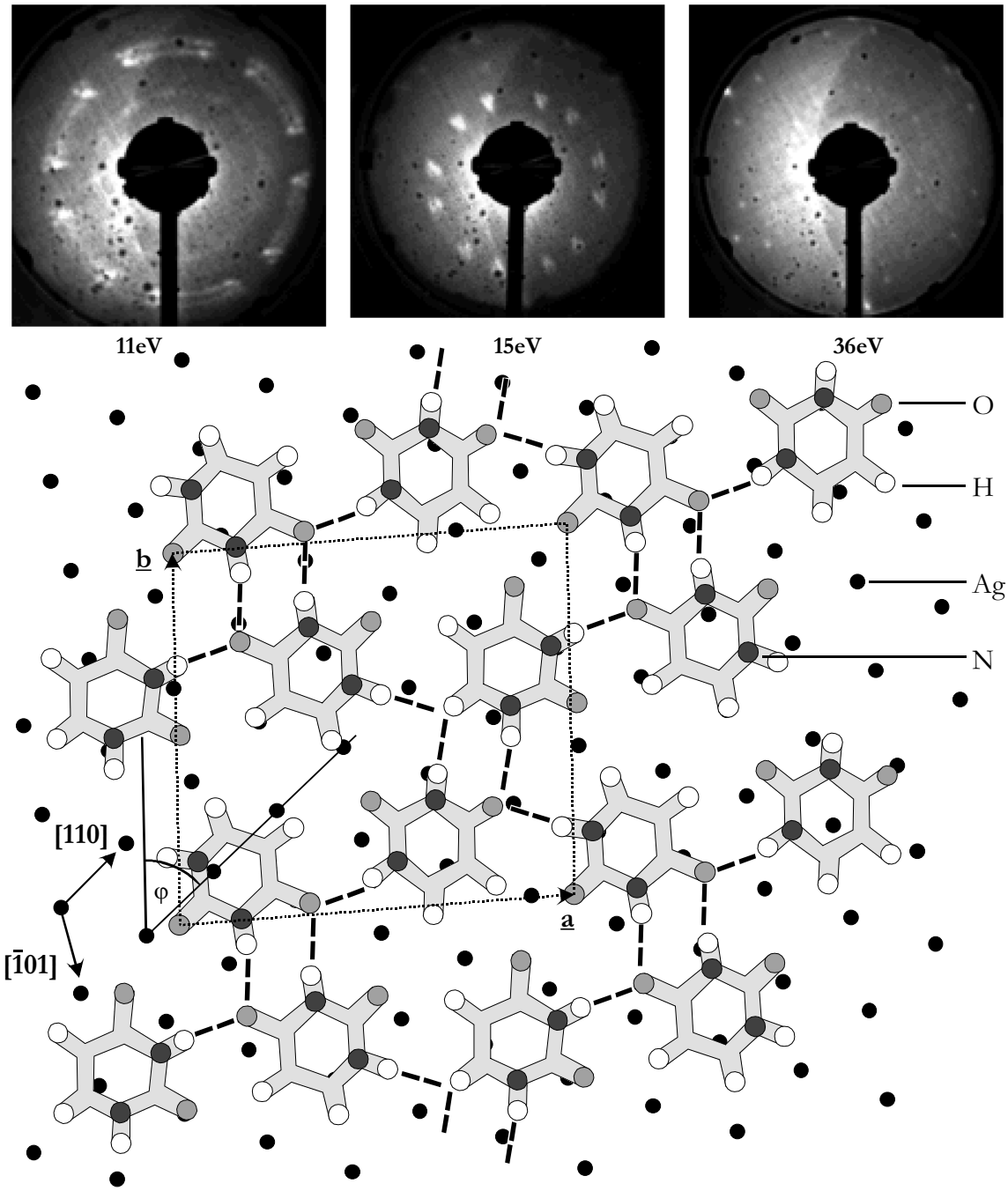


Abbildung 6: Die obere Bildfolge zeigt LEED-Aufnahmen von Uracil/Ag(111) bei unterschiedlichen Energien: 11eV (links), 15eV (Mitte) sowie 36eV (rechts) [Fre97-*Kapitel 5.4 Uracil/Ag/(111)****]. Es wird davon ausgegangen, daß die laterale Ordnung der flachliegenden Uracilmoleküle auf der Silberoberfläche (die Silberatome sind im unteren Bildteil durch ein Punktraster angedeutet) durch ein dichtes Netzwerk von Wasserstoffbrückenbindungen (als gestrichelte Linien dargestellt) zweidimensional zusammengehalten wird. Eingezeichnet sind ferner die, in ihren Fehlergrenzen, quadratische Elementarzelle dieser Überstruktur, deren Parameter im Text wiedergegeben sind, sowie der Winkel des Adsorbates bezüglich der Substratoberfläche φ, der sich aus der b-Achse der Überstruktur mit der [110] der (1x1)-Zelle des Substrates erschließt.***

φ (φ = 48° ($\angle\left(\underline{b}_{Uracil};[110]\right)$) geht aus der Abbildung 6 hervor. Es wird zwar von einer p2gg-Oberflächensymmetrie in dieser Arbeit ausgegangen, jedoch ist, wegen der Lage des Adsorbates zur Unterlage sowie der p3m1-Symmetrie der Substratoberfläche, diese nur näherungsweise eingehalten. Die tatsächlich zu erwartende Oberflächensymmetrie der Überstruktur sollte p2 oder p1 sein. Abgesehen von den präparativen Schwierigkeiten, die zu keinen verwertbaren LEED-Beugungsbildern führten, kann dies auch an der vermutlich hohen kinetischen Energie (Migrationsenergie E_{mig}) des Uracils auf der Silberoberfläche liegen. Eine Abkühlung des Substrates in den Temperaturbereich des flüssigen Stickstoffes würde diese Bewegungsenergie des Uracils völlig zum Erliegen bringen, so daß eine erfolgreiche Strukturanalyse durchführbar sein sollte [Nak97]. Am von uns verwendeten Röntgendiffraktometer ist kein entsprechendes Probenkühlsystem vorhanden.

Präparation des 5-ClU/Ag(111)

In diesem Kapitel ist gesondert die Präparation des 5-ClU/Ag(111) aufgeführt. Wie schon erwähnt, kann diese Beschreibung prinzipiell auch auf alle in der Arbeit vorgestellten Substanzen übertragen werden. Die dazu speziellen Parameteranpassungen sind in der Tabelle auf der Seite 27 enthalten.

Wahl des geeigneten Substrates

Schon die sorgfältige Auswahl der verwendeten Substrate spielt eine entscheidende Rolle: Die chemische Reaktivität dieser Oberflächen muß möglichst gering gehalten werden, um die Wahrscheinlichkeit einer chemischen Reaktion während des Adsorptionsvorganges möglichst gering zu halten. Im Falle eines Reaktionsvorganges käme es zu einer Adsorption strukturell modifizierter Moleküle. Dadurch ginge das Verständnis des unbeeinflußten Verhaltens intakter Moleküle bei der Adsorption auf den Metalloberflächen verloren. Grundsätzlich scheiden damit einkristalline Substrate aus der Gruppe der elementaren Halbleiter sowie die der sp- oder d-Metalle mit teilbesetzten d-Banden aufgrund ihres erhöhten Aktivitätspotentials von vornherein aus. Wenn eine Substratoberfläche, wie zum Beispiel die des Graphits, inert ist, treffen die Moleküle auf eine Fläche mit geringen Diffusionsbarrieren, auf der sie dadurch ein

hohes Bewegungsvermögen besitzen, um hoch geordnete Oberflächenstrukturen bilden zu können. Unter dieser Voraussetzung werden häufig langreichweitige Ordnungen erzielt, die, ungeachtet ihrer Domänenbildung, kaum von der Oberflächensymmetrie des Substrates beeinflußt werden.

Die schwache Chemisorption von inerten Oberflächen trägt einen bedeutenden Beitrag zur Qualität dieser Adsorbatschichten bei. Somit sollten die Terrassenflächen möglichst groß sein und die Oberfläche an sich auch wenige Störzentren in Form von Lücken oder Fremdatomen enthalten. Bestimmte Sorten von Oberflächendefekten können lokal die Oberflächenenergie absenken und stellen somit ein Zentrum für einen weiteren Adsorptionsplatz zur Verfügung [Hen94]. Als Folge davon tritt eine Verringerung der Domänengröße der Adsorbatschicht ein. Deswegen mußte in unserer Versuchsreihe bewußt auf die Verwendung des Graphits als Trägermaterial verzichtet werden, da aufgrund seiner von den schwachen van-der-Waals Bindungen senkrecht zusammengehaltenen Schichten, keine ungestörten Oberflächen in Bereichen von über 100Å Durchmesser herstellbar sind.

In den vorangegangenen Experimenten hatte sich schon erwiesen, daß das Silber ein ideal zu verwendendes Substrat ist, da das schwache Chemisorptionsvermögen auf die energetisch abgesenkten d-Bänder zurückzuführen ist. Obwohl die Bindungsenergie des Silbers zur Adsorbatschicht, im Vergleich zum Graphit, etwas größer ist, besitzen die organischen Moleküle immer noch das Vermögen, frei auf der Oberfläche zu diffundieren, um sich gemäß ihrer gegenseitigen lateralen Wechselwirkungskräfte zu ordnen.

Reinigen der Substratoberfläche

Im ersten Arbeitsschritt wird die Probe einem Ar-Ionenbeschuß mit einer Energie von 500 eV 30 Minuten lang ausgesetzt. Die getroffenen Moleküle werden durch den kinetischen Impuls der Ar-Ionen im Ganzen oder teilweise von der Oberfläche entfernt. Entsprechendes vollzieht sich in einer Dissoziationsreaktion während der Erwämung der Probe über 100°C, bei der sich vermutlich das Chloratom von seinem Bindungspartner im Pyrimidinring löst. Das auf der Silberoberfläche verbleibende Chlor kann darauf im AES nachgewiesen werden (Abbildung 9 unten -Seite 35). Diese Dissoziationstemperatur stimmt mit der von der beginnenden Abspaltung des Chlors von 1,2-Dichlorethan ($C_2H_4Cl_2$) zur Erzeugung hochgeordneter Cl-Schichten

auf Silberoberflächen [Rov75], überein. Eine geordnete Cl-Überstruktur konnte mit LEED nicht beobachtet werden.

Die nach dem Ar-Ionenbeschuß verbleibenden Chloratome können, auch bei Raumtemperatur, in die oberen Schichten des Silbergitters eindringen. Bei einer Erwärmung des Kristalls über 400°C setzt ein Desorptionsvorgang ersten Grades ein, d.h. atomares Chlor, dessen Desorptionsenergie mit 209 kJ/mol um 34 kJ/mol niedriger liegt als die Bindungsenergie des Cl_2 [God77] zum Silber im Kristallgitter, löst sich als AgCl-Gas geringerer Konzentration von der Kristalloberfläche [Bow83]. Zur Ausheilung der daraus resultierenden Rauhigkeitserhöhung muß der Silberkristall anschließend für wenige Minuten auf ca. 550°C erhitzt und langsam abgekühlt werden.

Nach dieser Reinigungsprozedur konnten keinerlei Cl-Rückstände sowie die für das Silber typischen Verunreinigungen (wie z.B. S und C) innerhalb der Nachweisgrenze des AES festgestellt werden. Untermauert wurde diese Beobachtung ferner mit LEED (Abbildung 8 - Seite 34).

Aufbringen des 5-ClUs auf die Silberoberfläche

In der 5-ClU-Schicht bewirkt die Synchrotronstrahlung nach ca. 8 bis 10 Stunden merkliche Strahlenschäden, die sich durch eine Reflexverbreiterung des $\left(0\bar{2}0\right)$-Kontrollreflexes, dem intensitätsstärksten Oberflächenreflex des 5-ClU-Struktur, um 15% bis 20% äußerte. Danach wurde die Probe neu präpariert.

Nach dem Aufdampfen und Tempern bei 85°C bildet sich eine nahezu uniaxial kommensurable Überstruktur des 5-ClU auf Ag(111). Die laterale Ordnung wurde mit LEED in situ kontrolliert (Abbildung 7). Der (1 0)-Reflex aller sechs Domänen erschien bei einer Energie von 12,9 eV (Abbildung 7).

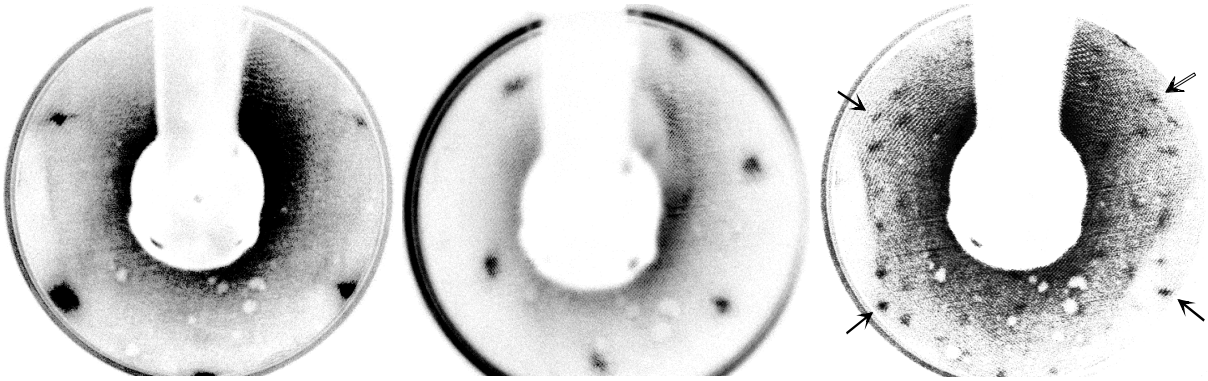
Aus der AES-Messung kann zwar nicht eindeutig auf intakte Moleküle geschlossen werden, jedoch wurden alle erwarteten Übergänge beobachtet. Diese Beobachtung widerspricht nicht der Annahme, daß die Moleküle unversehrt adsorbiert sind. Das Kohlenstoffsignal (272eV) kann neben den gleichzeitig durch die vom Silbersubstrat dominierenden

(MNN)-Elektronenübergängen innerhalb der Silberbänder (bspw. bei 266eV) nicht mehr aufgelöst werden (Abbildung 9).

Experimentelle Ergebnisse von 5-ClU/Ag(111)

Die Probe wurde während der Oberflächenröntgenmessungen auf fast 0°C abgekühlt. Die Achsenbeziehungen zwischen der Elementarzelle der Überstruktur und der Elementarzelle des (1x1) Silbers werden durch folgende Matrix wiedergegeben:

$$\begin{pmatrix} 5,0007 & 0,1379 \\ 0,0118 & 2,3572 \end{pmatrix} \tag{1.17}$$



57,0eV **12,9eV** **56,7eV**

Abbildung 7: Alle hier dargestellten LEED-Bilder sind von einem konventionellen LEED-Schirm unter senkrechtem Einfall des Elektronenstrahles aufgenommen. Linkes Bild: Grundgitterreflexe der gereinigten Ag(111)-Oberfläche bei 57,0 eV. Es sind ausschließlich die (1 0), (-1 0) sowie die symmetrisch äquivalenten Reflexe des Silbers bei dieser Energie zu erkennen. Aufgrund seiner Oberflächensymmetrie kommt es zu einer Überlagerung von sechs Domänen, die dann zu dem beobachteten LEED-Bild führt (vergl. auch Abbildung 10). mittleres Bild: Darstellung der (1 0)-Oberflächenstrukturreflexe aller sechs Domänen des 5-ClU bei 12,9 eV. Bei dieser Energie ist keine $\left(\sqrt{3}x\sqrt{3}\right)-R30°$ ***-Überstruktur des Cl/Ag(111) beobachtbar. Rechtes Bild: Überstrukturbild des 5-ClU bei 56,7 eV. Die mit Pfeilen gekennzeichneten Reflexe stammen wiederum von der Ag(111)-Fläche. Die Oberflächensymmetrie des Ag(111) erzeugt sechs Domänen.***

Die Abweichung des a_{11}-Wertes ‚5.0007' von dem ganzzahligen Wert ‚5' ist signifikant. Die Meßgenauigkeit resultiert daher, daß die Lage der höheren (hk0)-Reflexindizes (mit h > 3 und k > 1), unter der Voraussetzung der a_{11}-Werte betrüge exakt ‚5.0000', nicht mehr genau erfaßt werden. Aus der Überstrukturmatrix ergeben sich dann die folgenden Parameter:

$$a = 14,252\text{Å} \pm 0,001$$
$$b = 6,793\text{Å} \pm 0,001$$
$$\gamma = 118,36° \pm 0,05$$
$$\varphi = 179,3° \pm 0,05$$

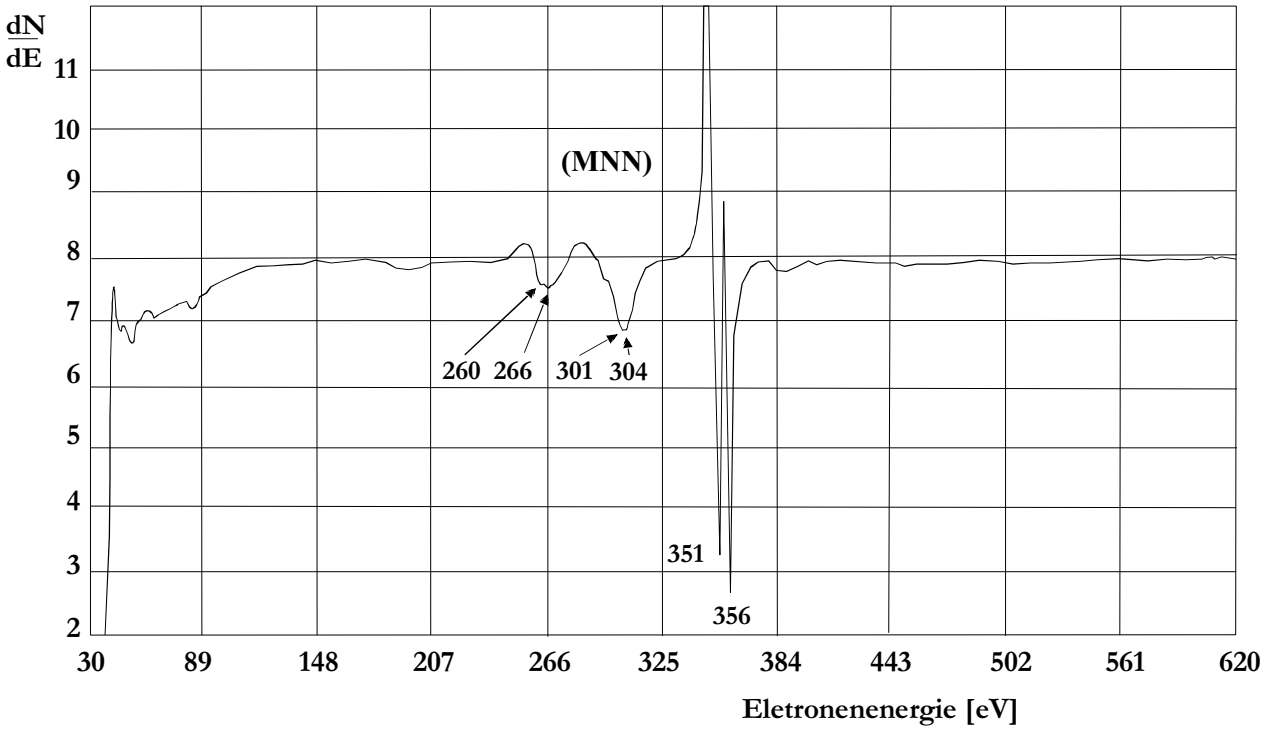


Abbildung 8: AES-Messung an einer reinen Silbereinkristalloberfläche. Es treten hierbei nur die für die Silberatome typischen AES-Übergänge im Spektrum auf, die den MNN-Elektronenübergängen innerhalb der Silberbänder zuzuordnen sind. In den durchgeführten Versuchen diente diese Kurve als Referenz für eine reine, d.h. innerhalb der obersten 4 bis 5 Atomlagen nicht durch Fremdatome verunreinigte, Silberoberfläche nach den unternommenen Reinigungszyklen zur Beseitigung vorhergehender Adsorbatschichten.

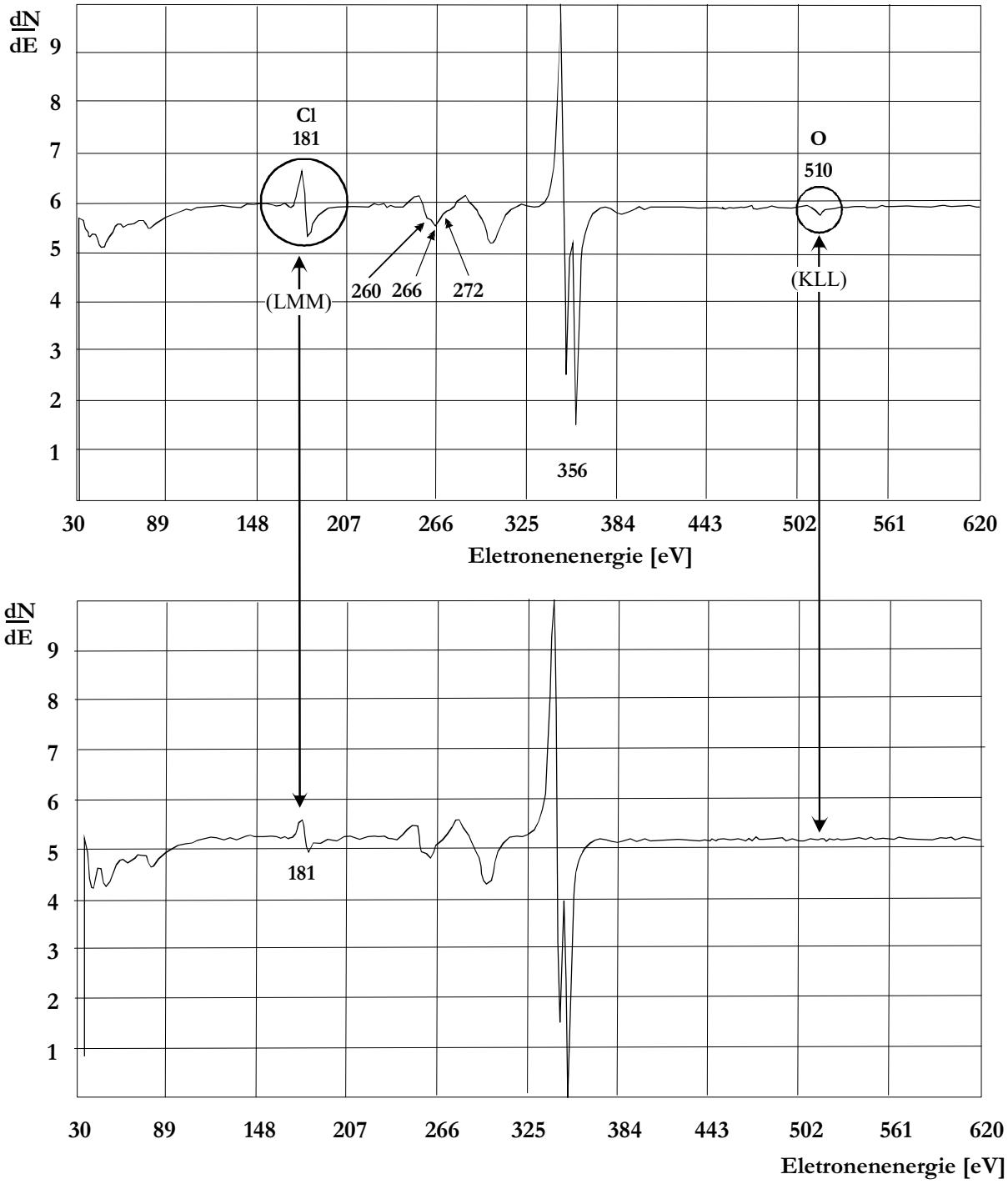


Abbildung 9: AES-Messung einer mit 5-ClU bedeckten Silbereinkristalloberfläche (obere Abb.). Die Signale an den Energieübergängen 181eV (LMM) und 510eV (KLL) bestätigen die gleichzeitige Anwesenheit von Chlor und Sauerstoff auf der Substratoberfläche. Das Kohlenstoffsignal bei 272eV (KLL) sowie das Signal des Stickstoffs bei 357eV (KLL) werden durch das starke 266eV-Signal sowie das 356eV-Signal der Silberatome vollkommen überlagert. Nach Erwärmung der Probe für wenige Minuten auf 100°C sind nur die Elektronenübergänge in den Chlor- und Silberbändern sichtbar (untere Abbildung). Vermutlich löst sich, durch die thermische

Einwirkung oder durch den Einfluß der Augerelektronen, der Pyrimidinring mit seinen Sauerstoffliganden vom Cl-Atom und desorbiert anschließend von der Kristalloberfläche, was sich durch ein Fehlen der Sauerstoffübergänge im Spektrum äußert. Näheres dazu im Text.

Die Fläche der Überstrukturzelle beträgt somit 85,2Å^2, was der 11,8-fachen Größe der Ag(111)-Einheitsmasche entspricht. Die integralen Röntgenreflexintensitäten konnten in situ unter Totalreflexbedingungen des einfallenden Primärstrahles am Synchrotron NSLS Brookhaven National-Lab (an der Beamline X16a) aufgenommen werden. Gemessen wurden 202 Reflexintensitäten, davon 48 in-plane ($|F_{(hk0)}|^2$). Desweiteren wurden die Intensitäten entlang von neun Überstrukturstäben (davon sechs symmetrisch unabhängige) erfaßt. Zur Überwachung der Überstruktur auf Strahlenschäden, verursacht durch den einfallenden Röntgenprimärstrahl, wurden die Intensitäten der beiden stärksten (hk0)-Reflexe zusammen mit denen an den symmetrisch äquivalenten Positionen halbstündlich kontrolliert. Dabei wird eine Intensitätsabnahme der Kontrollreflexe von 15% bis maximal 20% in einem Zeitraum von ca. acht Stunden beobachtet, die eine Neupräparation der Probe erforderte. Die Standardabweichung σ der gemessenen Intensitäten wurde durch die Zählstatistik berechnet und liegt bei etwa 15% für die starken $|F_{(hkl)}|^2$- Reflexe. Sie steigt jedoch für die schwächsten Reflexe auf über 50% an. In diesem Zusammenhang muß betont werden, daß diese Werte für eine Struktur, bestehend aus hauptsächlich schwach streuenden Atomen, völlig plausibel sind. Die schwachen Intensitäten resultieren ferner aus der großen Überstrukturelementarzelle geringer Symmetrie, die in sechs Domänen auf der Substratoberfläche vorliegt. All diese Eigenschaften tragen zu einer weiteren Verringerung der gemessenen Intensität bei.

Restriktionen der Strukturanalyse

Die Strukturanalyse wurde durch das Programm SHELXL-97 [She97] unter Anwendung des Verfahrens der „kleinsten Quadrate“ durchgeführt. Um eine Anpassung eines solch komplexen Molekülsystems, wie es das 5-ClU/Ag(111) darstellt, durchführen zu können, müssen eine Reihe von Vereinfachungen an dieses System vorgenommen werden, die zu einer drastischen Reduzierung der zu verfeinernden Parameter führen. Als eine der wirkungsvollsten Vereinfachungen erweist sich die Verfeinerung der gemittelten halben Schwingungsamplitude eines Atoms um seinen Gitterplatz $\left(\sqrt{\langle u^2 \rangle}\right)$ für den isotropen Temperaturfaktor für alle ge-

meinsam vorkommenden Atomsorten ab der zweiten Molekülschicht. Alle H-Atome wurden bei der Verfeinerung nicht berücksichtigt. Die Beziehung von $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ und dem Debye-Faktor lautet:

$$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle \left[\text{Å}^2 \right] \Rightarrow \sqrt{\langle u^2 \rangle} = \sqrt{\frac{B}{8\pi^2}} \left[\text{Å} \right] \tag{1.18}$$

Um die Anzahl freier Parameter möglichst gering zu halten, um damit eine Strukturverfeinerung durchführen zu können, wurde eine Reihe von Näherungen verwendet:

- Die heteroaromatischen Pyrimidinringe werden als flache, starre und regelmäßige Einheiten angenommen, was dem Verständnis einer heterozyklischen Verbindung mit ungleichmäßiger Elektronenverteilung aufgrund der darin gleichzeitig vorhandenen verschiedenen Atomsorten (C und N) nur annähernd entspricht. Durch diese Maßnahme wird die Anzahl der zu verfeinernden Parameter am wirksamsten reduziert.

- Das gesamte Molekül ist als flache, starre Einheit definiert, was aufgrund der LEED-Analysen am 2-TU/Ag(111) nur näherungsweise zulässig ist. Die exozyklischen Liganden (Sauerstoff und Chlor) sind innerhalb der Pyrimidinebene fixiert. Zugelassen wurde nur eine Variation der mittleren Atomabstände innerhalb des Rings und der Bindungslängen und –winkel der Liganden.

- Eingeführt wurde die Partialbesetzung der Sauerstoffatome (Sauerstoff-Lagebesetzungsfaktoren (site occupancy factors – s.o.f.)) ab der zweiten Monoloage an der Position #6 und #4 (Abbildung 16 – Seite 48).

- Die Freigabe des Temperaturfaktors erfolgte nur in den oberen zwei Lagen in isotroper Form in Abhängigkeit der jeweiligen Atomsorte. Realistischer wäre ein anisotroper Temperaturfaktor unabhängig von der Atomsorte für alle Schichten, denn die Moleküle müssen aufgrund der unterschiedlichen Bindungsverhältnisse, parallel und senkrecht zur Substratoberfläche, anisotrop schwingen.

Diese Restriktionen führen zu insgesamt 118 freien Parametern - jeweils drei Rotations- und Translationskomponenten für jedes symmetrisch unabhängige Atom im Molekül. Ferner addieren sich weitere drei Parameter zur Definition der Bindungslängen. Trotz dieser umfangreichen Parameterfreigabe ist es gelungen, aus einem Datensatz von nur 48 unabhängigen (hk0)- und 154 (hkl)-Reflexintensitäten, eine Strukturanalyse durchzuführen.

Jedoch konnte unter Berücksichtigung der relativ geringen Anzahl gemessener Reflexintensitäten (201, davon 48 (hk0)-Reflexe) zusammen mit einer hohen Zahl der zu verfeinernden Parameter und ohne Messung der Reflektivität keine vollständig befriedigende Lösung der Struktur gefunden werden. Dennoch kann durch vereinfachende Annahmen der Molekülstruktur, die zur Minimierung der zu verfeinernden Parameter (es wurden hierbei insgesamt 106 Restriktionen eingeführt) führen, ein überzeugendes Modell gefunden werden.

Ergebnisse aus der 5-ClU/Ag(111)-Strukturanalyse

Allgemeine Strukturmerkmale der 5-ClU-Überstruktur

Abbildung 10 zeigt eine schematische Ansicht der (hk0)-Ebene des reziproken Gitters. Die weißen Quadrate stellen die Positionen der CTRs des Silbers dar. Jede Symbolart repräsentiert dabei die Reflexe einer Domäne der Überstruktur. Insgesamt ordnen sich die Moleküle zu sechs äquivalenten Domänen auf der Silberoberfläche. Um die Darstellung einer einzigen Domäne besser zu erkennen, wurde im Bereich des negativen a*-Zellparameters der Teilabbildung a) von Abbildung 10 auf die Darstellung der übrigen fünf Domänen bewußt verzichtet.

Die reziproke Elementareinheit einer Domäne ist durch ein schraffiertes Parallelogramm in dieser Figur wiedergegeben. Das Teilbild b) zeigt einen ϕ-Scan über einen $\left(0\bar{1}0\right)$-Oberflächenreflex und über sein spiegelsymmetrisches Äquivalent. Die Spiegelebene verläuft dabei parallel zur b*-Achse und wird in diesem Bild als gestrichelte Linie dargestellt. Zur Verdeutlichung zeigt das Teilbild b) einen vergrößerten Ausschnitt aus dem untersuchten reziproken Gitter, der in a) zur besseren Orientierung mit einer Lupe gekennzeichnet ist. Die außerordentlich gute Trennung dieser $^{8}/_{1000}$ Å^{-1} entfernt liegenden Reflexe weist auf eine wohl geordnete Überstruktur auf der Substratoberfläche hin.

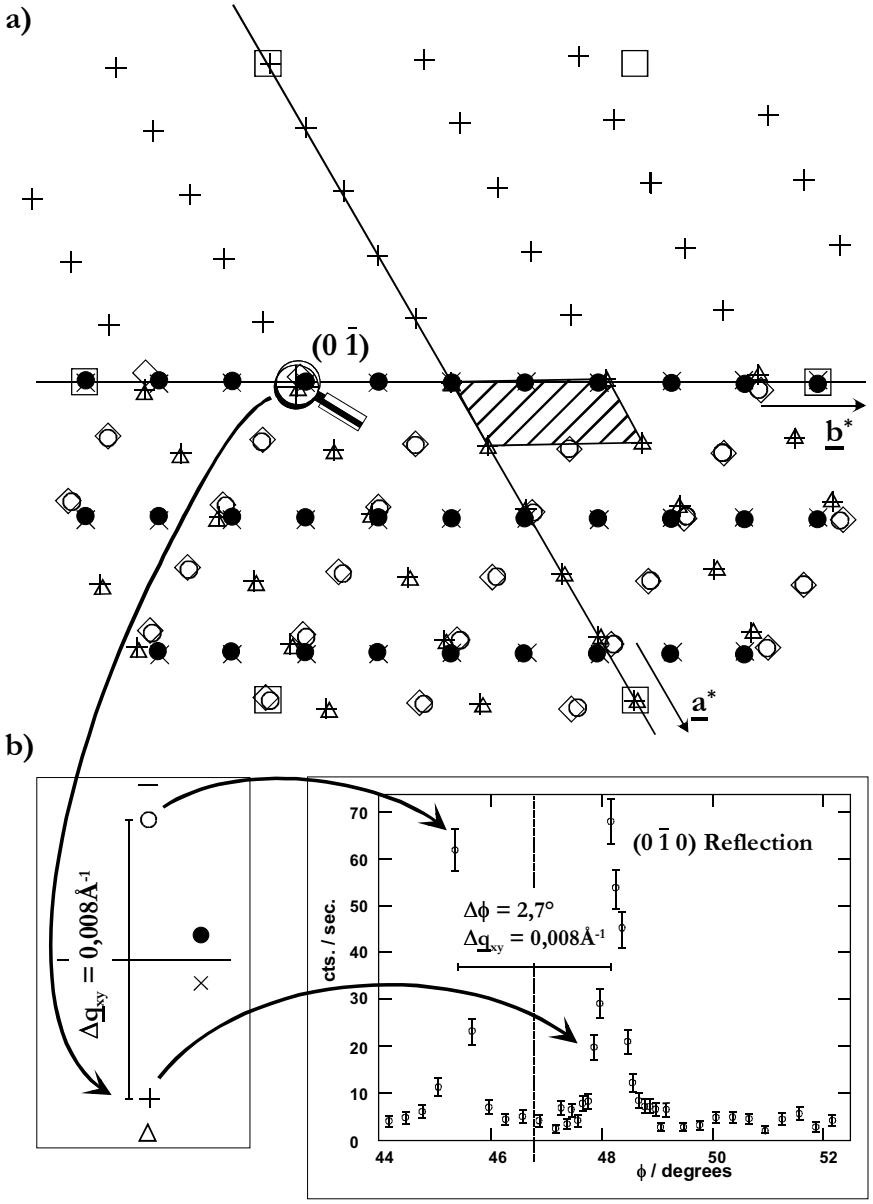


Abbildung 10:

a) ***Darstellung des reziproken Gitters der 5-ClU/Ag(111)-Struktur. Jede Symbolart repräsentiert einen Satz von Reflexpositionen einer Domäne im reziproken Raum. Im Bereich der negativen a*-Achse ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nur eine Domäne dargestellt. Die weißen Quadrate entsprechen den Oberflächenreflexpositionen des Silbers. Auffällig sind die sehr dicht beieinander liegenden Reflexpositionen aller Domänen bei kleinen*** $q_{\square}$***.***

b) ***Vergrößerte Darstellung des Bereiches um den*** $(0\bar{1})$***-Reflex. Der Abstand der zur b*-Achse gespiegelten Domäne beträgt*** $^{8}/_{1000}$ ***Å^{-1}.***

c) ***Transversal-Scan über den*** $(0\bar{1}0)$ ***und seinen symmetrisch äquivalenten Oberflächenreflex. Der Winkelabstand dieser sehr gut getrennten Reflexintensitäten beträgt nur 2,7°***

Informationen aus den (hk0)-Reflexintensitäten

Alle (hk0)-Reflexe konnten nach der Verfeinerung mit Ausnahme des $\left(2\bar{2}0\right)$-,$\left(4\bar{1}0\right)$- und des $\left(020\right)$-Reflexes gut angepaßt werden (Abbildung 11). Diese Ausnahme beruht auf der schlechten Anpassung des modulierten Intensitätsverlaufes entlang des $\left(\bar{4}1L\right)$- sowie des $\left(2\bar{2}L\right)$- und $\left(02L\right)$- Überstrukturstabes (Abbildung 15 bzw. Abbildung 14).

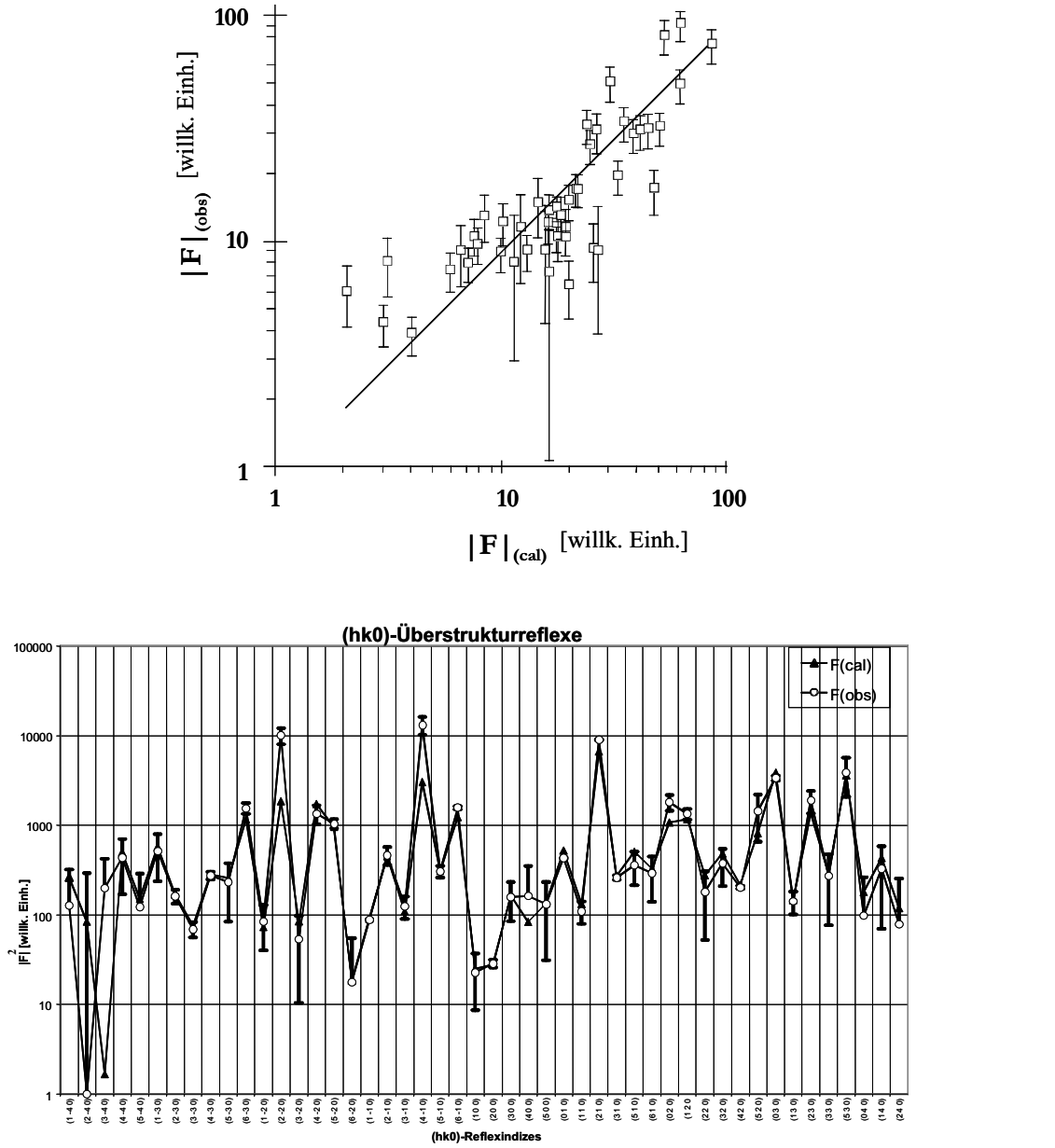


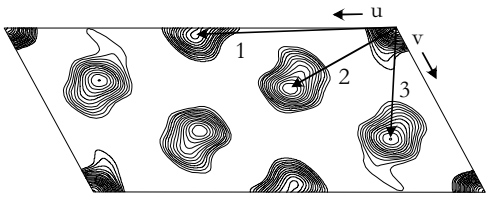
Abbildung 11: Oben: Die Übereinstimmung der berechneten $|F|^2$ mit den gemessenen ist zwar recht gut wenn auch im Detail nicht immer ganz korrekt, was auf eine allgemein gute Übereinstimmung der berechneten lateralen Atomkoordinaten mit den tatsächlich vorhandenen schließen läßt. Unten: Darstellung aller erfaßten (hk0)-Überstrukturintensitäten.

Im ersten Schritt dieser Analyse wurde eine direkte Fourier-Transformation des $\left|F_{(hk0)}\right|^2$ Datensatzes zur Berechnung und Darstellung der projizierten zweidimensionalen Patterson-Funktion, P(u, v), durchgeführt, die in Abbildung 12 - oben wiedergegeben ist. Deutlich fallen

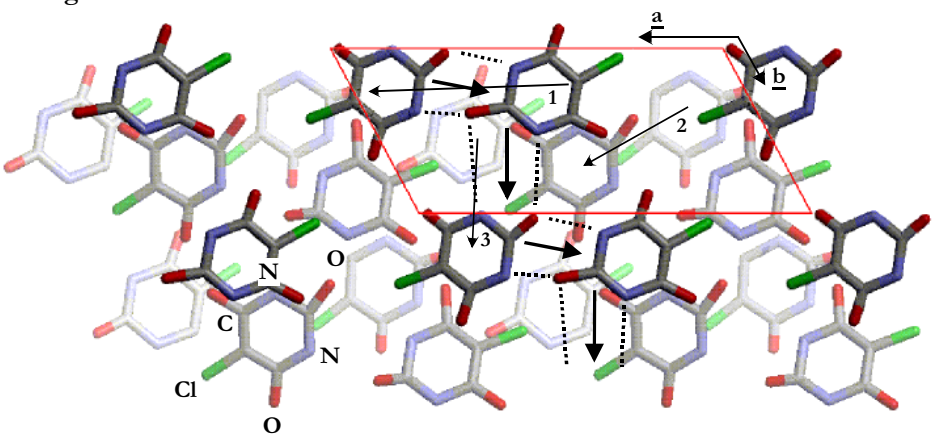
die wenigen klar voneinander getrennten Maxima in P(u, v) auf. Im Detail handelt es sich um drei symmetrische unabhängige Maxima, die den Abstand der adsorbierten Ringe in der Realraumstruktur zum Ursprung der Zelle als Funktion der Abstände zum Ursprung der Pattersonfunktion wiedergeben (Abbildung 12 - mitte). Dabei sind die Beträge der Maxima direkt proportional zum Produkt der Anzahl der Atompaare und der Multiplizität ihrer betreffenden Abstände, die innerhalb der Elementarzelle vorkommen. Es müssen in der Struktur Moleküleinheiten gleicher Orientierungen vorliegen, mit stets denselben vorkommenden Abständen. Dieser Umstand tritt nur bei (anti-) parallel ausgerichteten Molekülen ein. Tatsächlich hat die Strukturanalyse ergeben, daß die Maxima den projizierten Pyrimidinringabständen aller drei Schichten entsprechen, die als Abstandsvektoren in Abbildung 12 – oben und Mitte dargestellt sind. Die Verschmierung der Maxima in der Pattersonfunktion kann auf die leicht variierenden Cl-O-Abstände bzw. Cl-Cl-Abstände zurückgeführt werden. Diese Abstände entsprechen denen der Pyrimidinringabstände auf der Silberoberfläche. Durch die leichte Verzerrung der Struktur, die in den oberen Schichten zunimmt, sind die Pyrimidinringe innerhalb der Schichten nicht (mehr) völlig äquidistant. Die in z-Richtung verkippten Moleküle erzeugen ihrerseits weitere geometrische Abstandsverzerrungen bei der Projektion auf die (x, y)-Ebene.

Auf der Grundlage dieses Ergebnisses (Abbildung 12 - mitte) wurde ein ungewichteter R-Wert ($R_{(u)}$) von 0.34 und ein Goodness of Fit von 1.58 errechnet. Für ein 3-Schichtmodell liegen diese Werte am niedrigsten. Während dieser $R_{(u)}$-Wert im Vergleich zu denen, die aus kristallographischen Verfeinerungen der Oberflächenbeugung oder aus der Volumenstrukturanalyse bekannt sind, als sehr hoch angesehen werden kann, liegen die vorgestellten Ergebnisse aufgrund der hohen Anzahl schwacher atomsortenbedingter Reflexintensitäten immer noch in einem zufriedenstellenden Bereich.

Pattersonfunktion:



Ergebnismodell:



Volumenstruktur [Ste75]:

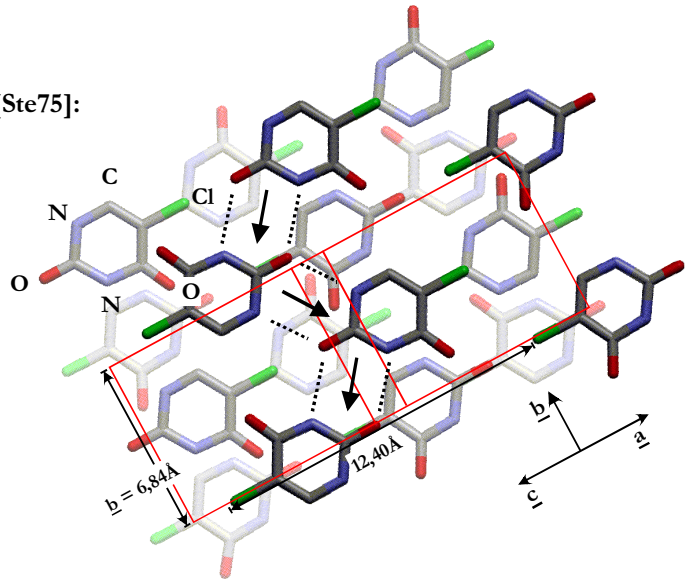


Abbildung 12: (oben): Die Pattersonfunktion zeigt deutlich getrennte und intensiv ausgeprägte Maxima, die von einer Struktur gleich orientierter Moleküle zu erwarten sind. Gewählt wurde dabei die schiefwinklige Aufstellung der Oberflächenzelle. Die drei symmetrisch unabhängigen Maxima (1, 2, 3) können jeweils den projizierten Ringabständen der 3-Schichtstruktur des 5-ClU zugeordnet werden, wie dies in der Bildmitte gezeigt wird. (Mitte): Das Ergebnis der 5-ClU-Struktur nach der Verfeinerung. Die Anordnung des 5-ClU erfolgt derart, daß eine maximale Anzahl möglicher H-Brücken (zwei WBB pro Molekül - als gepunktete Linie eingezeichnet) zwischen den Molekülen erzeugt werden kann. Die Molekülketten (Pfeile) entlang der b-Achse bilden dabei ein stabiles zweidimensionales Netzwerk. (unten): Ein entsprechendes Netzwerk, (Aufsicht auf (1 0 2)-Ebenen) findet sich in der Volumenstruktur des 5-ClU. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind alle H-Atome in den Teilabbildungen nicht eingezeichnet.

Abgeleitete Ergebnisse aus den Überstrukturstäben

An dieser Stelle werden die Überstrukturstäbe dargestellt, die für die Beschreibung und Diskussion der Überstruktur relevant sind.

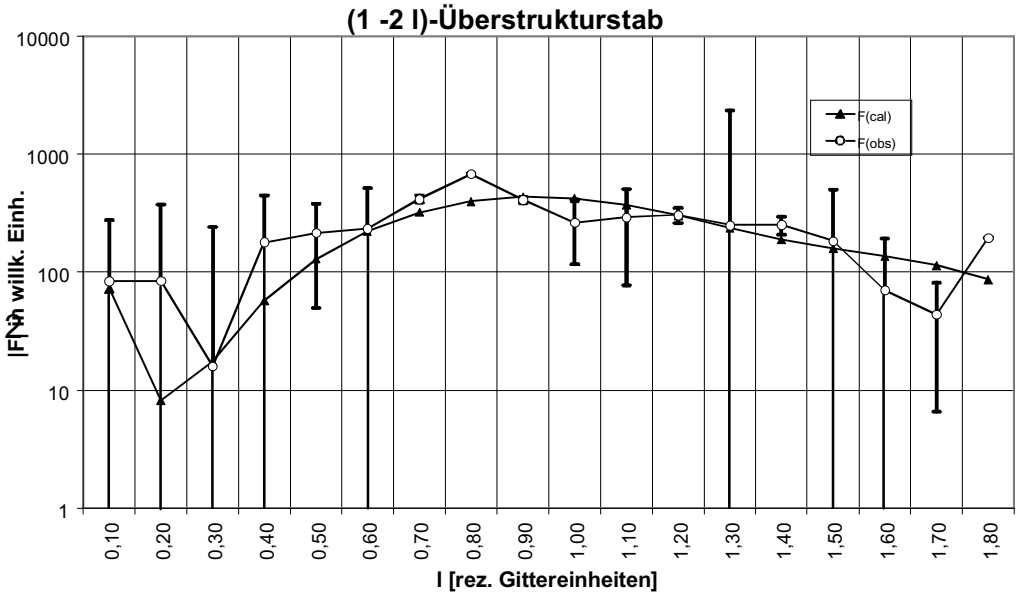


Abbildung 13: Darstellung des $\left(1\,\bar{2}\,L\right)$***-Überstrukturstabes.***

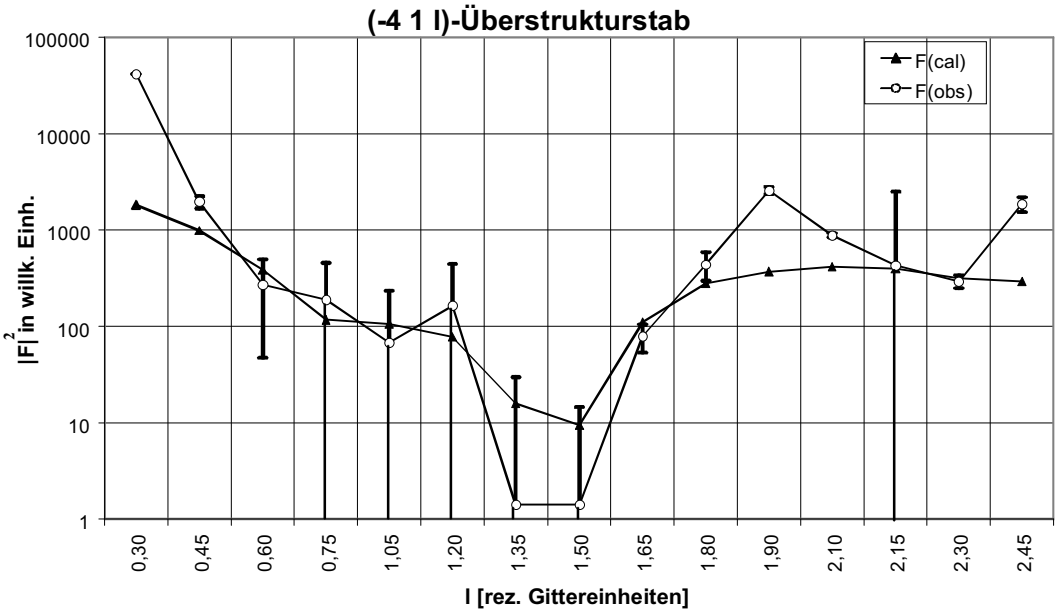


Abbildung 14: Darstellung des $\left(\bar{4}\,1\,L\right)$***-Überstrukturstabes.***

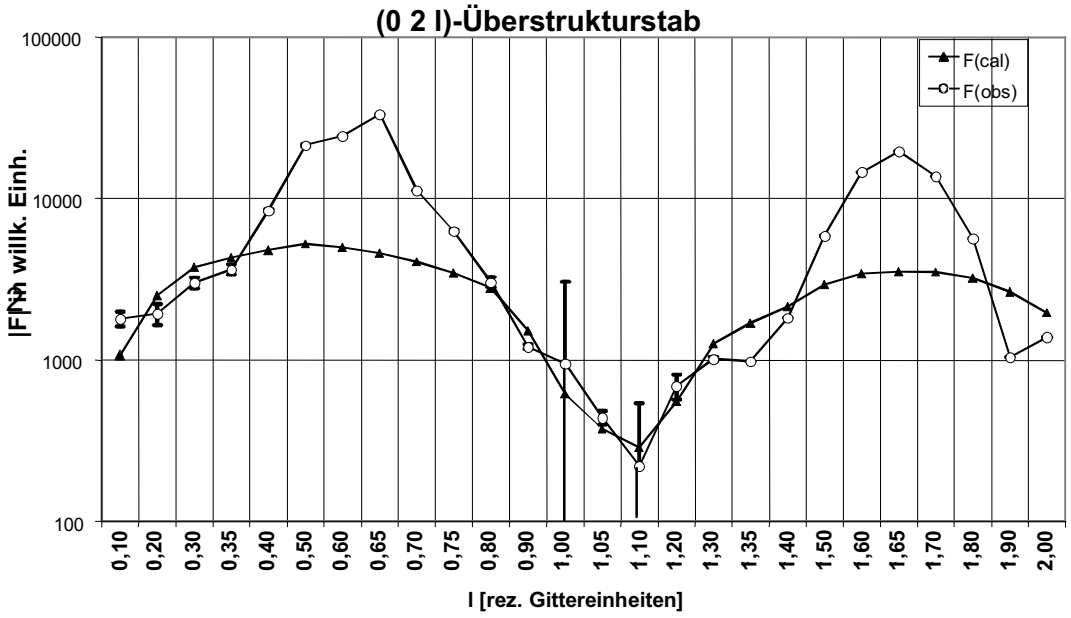


Abbildung 15: Darstellung des (0 2 L)-Überstrukturstabes. Die Intensitätsmodulation der Überstrukturstäbe mit der Periode Δl=1.0 deutet auf ein adsorbiertes Schichtsystem des 5-ClU, das fast der Hälfte des Schichtabstandes des Ag(111) (rund 3.54 Å) entspricht. Eine ausführliche Diskussion folgt im Kapitel „Weitere Informationen aus den Überstrukturstäbe" – Seite 53.

Schichtstrukturbildung des 5-ClU/Ag(111)

Alle Überstrukturstäbe wurden bis zu einem senkrechten Impulsübertrag von L = 2,0 mit einer Schrittweite von ΔL = 0,10 gemessen. Auffällig ist dabei eine starke Intensitätsmodulation des $(0\,2\,L)$ sowie seines näherungsweise symmetrisch äquivalenten $(0\,\bar{2}\,L)$-Überstrukturstabes, wie sie in Abbildung 15 dargestellt ist. Der Abstand der beiden Maxima im Intensitätsverlauf des $(0\,2\,L)$- bzw. des $(0\,\bar{2}\,L)$-Stabes läßt sich nahezu exakt mit ΔL = 1,0 angeben. ΔL = 1,0 entspricht genau der c-Periodizität der hexagonal aufgestellten Elementarzelle einer (111)-terminierten Silberkristalloberfläche mit einer Translationsperiode von 7,077Å. Aufgrund dieser Tatsache streut jede zweite Schicht der Überstruktur genau in Phase, die unmittelbar darauffolgende Schicht gegen Phase des an der Oberfläche gebeuten Röntgenstrahls. Daraus errechnet sich ein mittlerer Schichtabstand von ca. 3,5Å für die 5-ClU-Überstruktur. Diese Analyse beinhaltet nur die relative Lage der Moleküle zueinander, nicht jedoch die Lage dieser Molekülschicht zum Substrat. Die Bestimmung des

Schichtabstandes der ersten Molekülschicht zur Unterlage ist nicht möglich, da diese Strukturinformationen im Rahmen der kinematischen Streutheorie nur in der Reflektivität (00L) bei inkommensurablen Strukturen enthalten ist.

Die Strukturanalyse liefert einen durchschnittlichen Schichtabstand von 3.2Å, der fast dem (1 0 2)–Ebenenabstand von 3,45Å der Volumenstruktur entspricht. Der Betrag dieser Modulation liefert zwar einen Hinweis auf die Zahl der adsorbierten Schichten, jedoch konnte aufgrund des kleinen Datensatzes für diese komplexe Adsorbatgeometrie in diesem Fall keine sichere Aussage darüber getroffen werden. In der Abbildung 17 – Seite 51 werden die Atome in ihren van-der-Waals-Radien dargestellt, um die Packungsdichte der anliegenden Molekülschichten zu verdeutlichen. Des weiteren veranschaulicht dieses Modell die verkippten Moleküle bezüglich ihrer Silberunterlage. Als Startmodell diente ein 3-Schichtmodell, bestehend aus flachliegenden parallel zueinander angeordneten Molekülen, wie sie in Abbildung 18 – oben (Seite 56) dargestellt sind.

Das 5-ClU wächst nicht in epitaktischen Schichten auf der Ag(111)-Oberfläche. Die laterale Verzerrung der Anordnung der Moleküle nimmt hin zu höheren Schichten stetig zu, so daß es vermutlich schon bei der vierten Schicht zu keiner weiteren Aufwachsung kommt. Im beobachteten LEED-Bild wurden die Überstrukturreflexe mit zunehmender Bedampfung stetig unschärfer bis sie sich nicht mehr vom Untergrundbeitrag unterscheiden ließen.

Diskussion der Ergebnisse

Chemische Vorgänge auf der Substratoberfläche

Im Folgenden wird das 3-Schichtmodell des 5-ClU diskutiert, welches den niedrigsten ungewichteten R-Faktor (R(u)) von 0,34 lieferte. Die Definition der verwendeten gewichteten $R_{(w)}$ und ungewichteten $R_{(u)}$-Faktoren werden im Anhang dargestellt. 5-ClU ist ein Heteroaromat, d.h. sein Pyrimidinring (Abbildung 16) ist aus verschiedenen Atomsorten, zwei N-Atomen sowie vier C-Atomen, aufgebaut. Jedes dieser Atome trägt zur Bildung des aromatischen Sextetts jeweils ein Elektron bei. Heterozyklische aromatische Verbindungen sind im allgemeinen äußerst stabil.

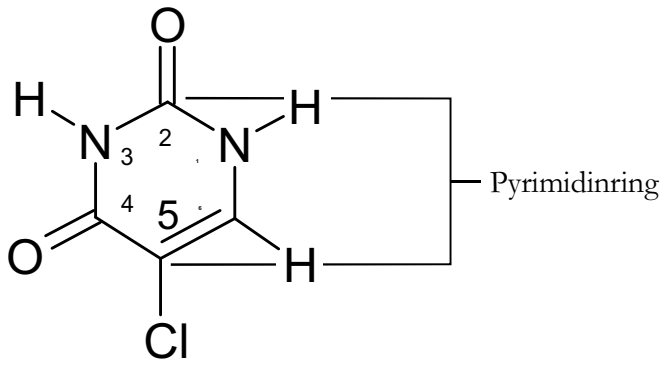


Abbildung 16: Strukturchemische Darstellung des 5-Chloruracils. Dieses Molekül setzt sich aus einem heteroaromatischen Ring (Pyrimidin), bestehend aus 2 Stickstoff- und 4 Kohlenstoffatomen, sowie aus den exozyklischen Atomen Chlor und Sauerstoff an den Positionen 5, 2 und 4 zusammen.

Die Qualität der präparierten 5-ClU-Überstruktur wurde vor allem mit SXRD überwacht. Durch die gleichzeitige Beobachtung des LEED-Beugungsbildes (Abbildung 7 - Seite 33) wurde auf eine Adsorption intakter 5-ClU-Moleküle geschlossen, da die LEED-Bilder nicht die bekannten Überstrukturen des atomaren Chlors auf Ag(111) wie $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)$, $\left(3x3\right)$ sowie $\left(10x10\right)$ zeigten. Die $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$-Überstruktur tritt bei der geringsten Chlorbedeckung auf. Das Intensitätsverhältnis der Auger-Signale der betreffenden Atomsorten Cl/Ag beträgt in der $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$-Struktur zwischen 0,75 [Bow83] und 1,3 [Rov75], was annähernd

1/3 Monolage des atomaren Cl/Ag(111) entspricht. Die $(10x10)$-Überstruktur ist bei höheren und die $(3x3)$-Überstruktur bei maximaler Chlorbedeckung auf Silber zu beobachten [God77, Bow83]. Bei der Präparation des 5-ClU/Ag(111) in der die LEED-Überstrukturintensitäten beobachtet werden konnten, wurde ein Cl/Ag- Auger-Intensitätsverhältnis von 0.17 gemessen. Ein solches geringes Verhältnis läßt sich nur sehr schwer interpretieren. Scheinbar zerstört der Primärelektronenstrahl des AES beim Eintreffen sofort die obersten Schichten durch Ionisation der Moleküle.

Bei Erwärmung der Probe auf etwa 100°C, verschwindet das LEED-Beugungsbild. Zugleich ist das O-Augersignal nicht mehr erkennbar (Abbildung 9 unten – Seite 35) und das Cl/Ag-Peakverhältnis fällt auf den Wert 0,07. Das deutet auf eine verringerte Chlorkonzentration auf der Silberoberfläche hin im Vergleich zur Messung direkt nach der Neupräparation. Das verbleibende Cl vermag dabei keine geordnete Überstruktur mehr zu bilden. Die Verringerung des Cl/Ag-Signalverhältnisses könnte dadurch erklärt werden, daß durch Erwärmung der Probe eine vollständige Desorption ganzer 5-ClU-Moleküle in den höheren Schichten erfolgt, die nicht mit der Silberunterlage in direktem Kontakt standen. Durch die hohe Affinität der Cl-Atome der ersten Monolage zum Silber erfolgt eine Schwächung der Bindung zu seinem Bindungspartner, dem C-Atom im Pyrimidinring an der Position #5. Schon eine geringfügige thermische Anregung bewirkt eine Dissoziation des Pyrimidinrings zusammen mit seinen exozyklischen Sauerstoffliganden vom Cl-Atom. Eine ausschließliche Dissoziation der O-Atome vom Pyrimidinring verbunden mit einer darauffolgenden Desorption, mit der sich die AES-Messung (Abbildung 9 - Seite 35) auch interpretieren ließe, scheidet aufgrund der starken kovalenten Doppelbindung der O-Atome zum Kohlenstoff bei gleichzeitigem mangelnden Bindungsvermögen zum Silber aus.

Eine gleichzeitige Bindung des verbleibenden Chlors mit den Silberoberflächenatomen zu AgCl konnte zwar mit den angewendeten Meßmethoden nicht nachgewiesen werden, jedoch ist ihre Existenz nicht grundsätzlich ausschließbar.

Die Struktur des 5-ClU/Ag(111)

Das Ergebnis der vorangegangenen 2-TU-Strukturanalyse zeigte, daß sich die Moleküle nach der Adsorption so auf der Substratoberfläche zueinander arrangieren, daß die Molekülgeometrie gebildet wird, die auch in den (1 0 2)-Flächen im Volumenkristall des 2-TU vorliegt. Darüber hinaus sind in allen untersuchten organischen Dünnschichten sowohl aus der Gruppe der Uracile als auch aus der Gruppe der Oligomerschichten, (ECnT) (n = 3 bis 6) die Moleküle stets in der Art zueinander angeordnet, daß das Prinzip dichtester Packung gewahrt ist. Organische Molekülverbindungen, die über ihre H-Atome WBB aufbauen können, werden sich demzufolge stets so anordnen, daß die maximale Anzahl möglicher WBB zu ihren Bindungspartnern erreicht wird [Vai00]. Ausgehend von der Annahme einer ebenen wasserstoffverbrückten Schicht wie sie in der Volumenstruktur existiert, werden alle Sauerstoffe an der Position #4 und #2 des Pyrimidinrings mit den Stickstoffatomen an den Stellen #3 bzw. #1 durch eine Wasserstoffbrücke verbunden (O¨¨H-N). Die so gebildete Schicht ist dichtest gepackt und kompatibel mit der beobachteten Einheitszelle. Die Abbildung 17 liefert eine Seitenansicht der adsorbierten 5-ClU-Struktur in der Darstellung mit van-der-Waals-Radien, die einen Überblick über die Packung vermittelt. Tatsächlich ergab sich aus der Strukturanalyse eine Bestätigung dieses Modells. Insgesamt liegen zwei WBB pro Molekül vor und bilden dadurch ein stabiles zweidimensionales Netzwerk. Die WBB sind in Abbildung 10 – Mitte und unten durch gepunktete Linien gekennzeichnet. Dieses feste Netzwerk zwingt die Moleküle in der untersten Lage fast flach auf der Silberunterlage aufzuliegen. Im endgültigen Modell wurde ein Kippwinkel von etwa 12° bezüglich der Silberunterlage bestimmt. Bei diesem Winkel ist es fraglich, ob die π-Elektronen der aromatischen Pyrimidinringe mit den Elektronen der obersten Silberatome noch wechselwirken können. Eine weitere mögliche Bindung in Form von einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung neben der bekannten Anziehung des Chlors zu den Silberatomen ist grundsätzlich nicht auszuschließen. Aus den Aufdampfexperimenten zeigt sich ein Verbleiben der 5-ClU-Moleküle auf ihren Adsorptionsplätzen bei einer Temperatur von unter 70°C. Im Gegensatz dazu steht die Beobachtung beim Uracil, was in einem vorangegangenen Versuch, aufgrund seiner geringen Diffusionsbarrieren auf der Ag(111)-Fläche bei Raumtemperatur nicht analysiert werden konnte. Diese Probe hätte auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes abgekühlt werden müssen, um die Uracilmoleküle auf ihren Gitterplätzen halten zu können [Nak97], jedoch fehlte ein entsprechendes Proben-

kühlsystem an dem verwendeten Diffraktometer. Die stark gerichteten Bindungskräfte der H-Brücken in der untersten Schicht überwiegen die des Chlors zur Silberunterlage, so daß es zur Ausbildung einer inkommensurablen Überstruktur kommt.

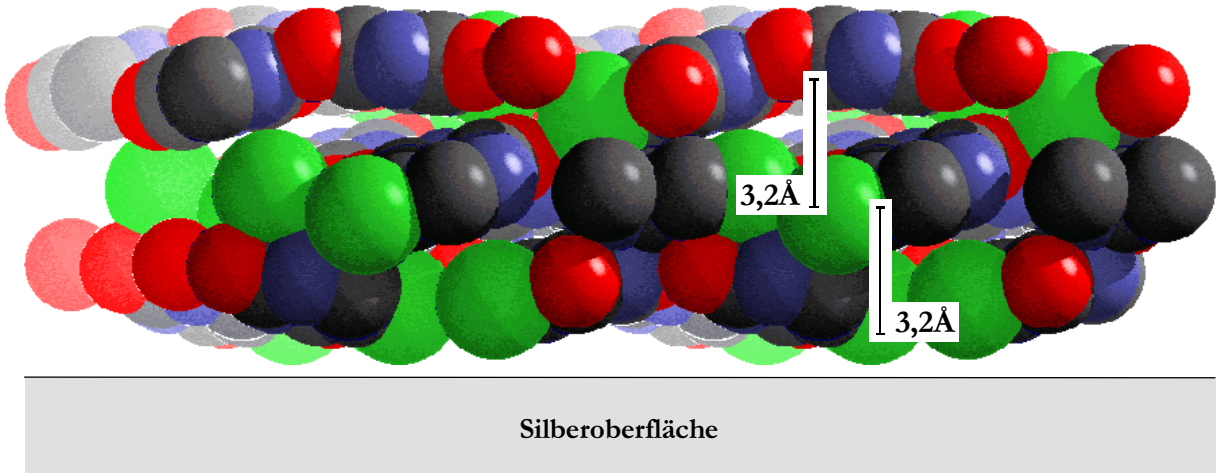


Abbildung 17: Präparierte 5-ClU/Ag(111)-Struktur in der Seitenansicht. Die Molekülschichten sind mit van-der-Waals-Radien dargestellt, um einen besseren Eindruck von den Packungsschichten zu erhalten. Der durchschnittliche Schichtabstand beträgt 3,2Å. Alle Moleküle liegen zur Unterlage verkippt, die in dieser Figur nur stilisiert eingezeichnet ist.

Da die Zellparameter der Überstruktur nicht ganz exakt mit den Zellparametern des Volumenkristalls korrespondieren, kommt es zu einer Verkippung der gesamten Molekülschicht auf der Substratoberfläche. Dadurch entstehen laterale Verzerrungen innerhalb der ersten Adsorbatschicht, auf welcher die folgenden Schichten nicht mehr ganz so gut zu liegen kommen. Die Verkippung der Molekülschichten nimmt nach oben hin tendenziell zu, (Abbildung 18).

Signifikanter ist die Erweiterung der (O¨¨H-N)-Abstände auf zum Teil über 3,0Å ±0,03Å in der obersten Lage, so daß von einer (partiellen) Auflösung der WBB innerhalb des zweidimensionalen Netzwerkes ausgegangen werden muß. Im Volumenkristall betragen die WBB-Längen 2,85Å. Aus dieser Tatsache heraus ist anzunehmen, daß es durch den fehlenden Einfluß der Silberoberfläche auf die höheren Adsorbatschichten zu einer Abnahme der Ordnung innerhalb dieser Schichten kommen könnte, die zum Ausbleiben des epitaktischen Wachstums führt. Jedoch sind damit die Ursachen und das abrupte Ausbleiben einer weiteren Wachstumslage nicht völlig verstanden.

Die erste Lage des 5-ClU ist über die Cl-Atome chemisch zur Ag-Oberfläche gebunden. Die damit verbundene Verschiebung der π-Bindungselektronen aus dem Cl-C(#5) Bindungsorbital heraus in das Cl-Ag-Bindungsorbital könnte, ähnlich wie bei 2-TU/Ag(111) [Des00], eine Schwächung der sp^2-hybridisierten Bindung des C-Atoms an der Position #5 zu Folge haben, die zu einer Abwinkelung des Pyrimidinrings in Richtung zur Unterlage führen könnte. Die Frage, ob dadurch das π-Elektronensystem der Ringatome mit den Substratatomen wechselwirken können, laßt sich mit den vorhandenen Daten nicht beantworten. Das Ergebnis zeigt jedoch eine annähernde strukturelle Verwandtschaft dieser Schicht mit der (1 0 2)-Ebene des Volumenkristalls. Die attraktiven Kräfte des Substrates auf die zweite Lage sind deutlich schwächer im Vergleich zur ersten. Es überwiegen die π-Bindungen der Pyrimidinringe und der Cl-Atome der ersten Molekülschicht, so daß sich die Anlagerung der Moleküle der zweiten Schicht auf die erste vorwiegend nach den induzierten Van-der-Waals-Wechselwirkungen im Volumenkristall vollzieht. Zwischen der ersten 5-ClU-Moleküllage und der Substratunterlage liegt eine schwache Chemisorption vor, da bei einer größeren Bindungskraft zur Substratoberfläche sich das 5-ClU-Molekül aufspaltet. Da keine vollkommene Übereinstimmung zwischen den (orthogonal aufgestellten) Gitterparametern der Oberflächenstruktur und dem Gitter der Volumenstruktur herrscht (für entsprechende Parameter siehe Seite 68 und 69), dürfte es in der zweiten Molekülschicht verstärkt zu lateralen Verzerrungen innerhalb der Molekülstruktur kommen, da die Moleküle in dieser Molekülschicht das Bestreben haben, sich entsprechend der Ebenen in der Volumenstruktur zu ordnen. Es ließen sich keine Defekte feststellen, die zu einem Abbau der Spannungen führen. Scheinbar erhöhen sich die Verspannungen in der dritten Lage derart, daß es zu einer signifikanten (partiellen) Aufweitung der WBB innerhalb des zweidimensionalen Netzwerkes führt; im Volumen betragen die WBB-Längen durchschnittlich 2,85Å. Unter dieser Voraussetzung kann keine weitere geordnete Schicht aufgebracht werden und erklärt somit das Ausbleiben des epitaktischen Wachstums.

Die angenommene 3-Schichtstruktur entspricht dabei den in der Elementarzelle enthaltenen drei Schichten des Volumenkristalls.

Weitere Informationen aus den Überstrukturstäben

Die schwachen Intensitäten der Überstrukturstäbe werden im allgemeinen recht gut angepaßt (Abbildung 13, Seite 45). Höhere Intensitäten können z.B. durch eine größere Zahl von Schichten erreicht werden. Die Existenz einer vierten Adsorptionsschicht kann weder substantiell gefordert noch negiert werden, da die zu erwartenden (O¨H-N)-Bindungslängen, bei einer linearen Extrapolation dieser Bindungslängen aus den drei vorangegangenen Schichten, im Bereich von 3,2 Å liegen dürften und damit wesentlich größer wären als die typisch geforderten WBB-Längen von 2,82 Å. Das völlig intakte zweidimensionale Netzwerk ist somit nur in den ersten beiden Adsorptionsschichten, größtenteils wahrscheinlich noch in der dritten Schicht vorhanden; für die potentiell angenommene vierte Schicht dagegen ist dieses nahezu völlig ausgeschlossen. Zurückzuführen ist das Ausbleiben dieser zweidimensionalen Ordnung auf folgende Ursachen:

1. Da die Überstrukturzelle in ihrer orthogonalen Aufstellung etwas größer ist als die Volumenzelle der parallel zueinander liegenden (1 0 2)-Schichten (Abbildung 18 – Seite 56) kommt es zu Spannungen bei der gegenseitigen Anlagerung der Moleküle. Die Moleküle auf der Silberoberfläche sind bestrebt, sich gemäß ihrer energetisch günstigsten Position entsprechend der Volumenzelle aneinander zu lagern, ihre idealen Gitterpositionen wegen der geringfügig abweichenden Zellmetrik jedoch nicht ganz erreichen. Diese Spannungen können nur durch Bildung von Defekten abgebaut werden.

2. Der Einfluß der Silberunterlage bewirkt eine Verkippung der ansonst planparallelen Moleküle im Volumengitter. Durch diese Verkippung könnte ein stark modulierende Korrugation der Bindungspotentiale der ersten Adsorptionsschicht entstehen, auf der sich dann die zweite Schicht anlagert.

Durch diese beiden Beträge addieren sich die Spannungen, die dann auf die dritte Schicht übertragen werden. In der dritten Lage können die WBB aufgrund der zu erwartenden Bindungsaufweitungen nicht mehr vollständig existieren. Der Energiegewinn, der bei der Anlagerung einer vierten Adsorbatschicht auf die stark verzerrte Molekülschicht resultieren könnte, scheint daher sehr niedrig auszufallen.

Dennoch ist zumindest die Existenz einer halben Monolage auf der dritten Schicht denkbar. Diese Strukturüberlegung lieferte zwar einen größeren Streubeitrag, jedoch mußte aufgrund der geringen Datenmenge auf die Verfolgung dieses Modells bewußt verzichtet werden.

Grundsätzlich kann aber ein Zwei-Schichtmodell völlig ausgeschlossen werden. In diesem Fall liegen zu geringe Streuintensitätsbeiträge in der Modulation der Überstrukturstäbe vor. Ebenso auszuschließen ist ein Fünf-Schichtmodell aus den beiden folgenden Gründen:

1. Durch die zu erwartende Schichtdicke von über 16Å wäre die beobachteten LEED-Intensitäten der Silbergrundgitterreflexe nicht mehr in dieser Stärke zu registrieren wären [Bri90].

2. Der beobachtete Wert der WBB-Länge in der dritten Lage von 3,0Å deutet darauf hin, daß z.T. keine WBB vorhanden sind, die die Moleküle in dieser Schicht zu Bändern verketten. Wird der stetig steigende Betrag der WBB-Längen pro Adsorptionsschicht auf eine vierte angenommene Schicht extrapoliert, so ist hier schon keine geordnete Molekülstruktur zu erwarten, d.h. es findet kein epitaktisches Wachstum statt. Untermauert wird diese Ansicht durch das Verschwinden der LEED-Überstrukturintensitäten bei längeren Aufdampfzeiten.

Strukturelle Anordnung der Molekülschichten und die Unterschiede zur Volumenstruktur

In diesem Abschnitt wird der Aufbau des adsorbierten 5-ClU/Ag(111), beginnend mit der strukturellen Anordnung dieser Moleküle in der ersten Lage, dann überführend auf die folgenden Schichten und die gegenseitige Beeinflussung dieser Schichten näher beleuchtet. Anschließend ist ein Vergleich zur bereits 1975 untersuchten Volumenstruktur aufgeführt, um die verwandtschaftliche Beziehung dieser beiden Strukturen zu verdeutlichen. In diesem Zusammenhang wird auch auf das Ergebnis der Strukturanalyse des 2-TU/Ag(111) eingegangen.

Die laterale Anordnung der 5-ClU-Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche folgt nach dem allgemeinen Prinzip der maximalen Ausbildung der WBB [Vai00]. In dem vorliegenden Fall steht ein Paar WBB pro Molekül zur Verfügung, um ein stabiles zweidimensionales Netzwerk

auf der Silberoberfläche zu bilden (Abbildung 12 - Mitte). Die gepunktet eingezeichneten Bindungen der H-Brücken verlaufen dabei parallel zur b_0-Richtung der Elementarzelle der Überstruktur. Die Abbildung 18 (oben) zeigt zwei Molekülgruppen (α_1 und β_1), die jeweils eine Kette (α_1/β_1) bilden. Dabei liegen α_1 und β_1 Moleküle antiparallel zueinander.

Die dritte Schicht, die nach dem selben Prinzip wie die zweite erzeugt wird, wurde in der Abbildung 18 (oben) aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Dieses 3-Schichtmodell diente als Startmodell für die Verfeinerung.

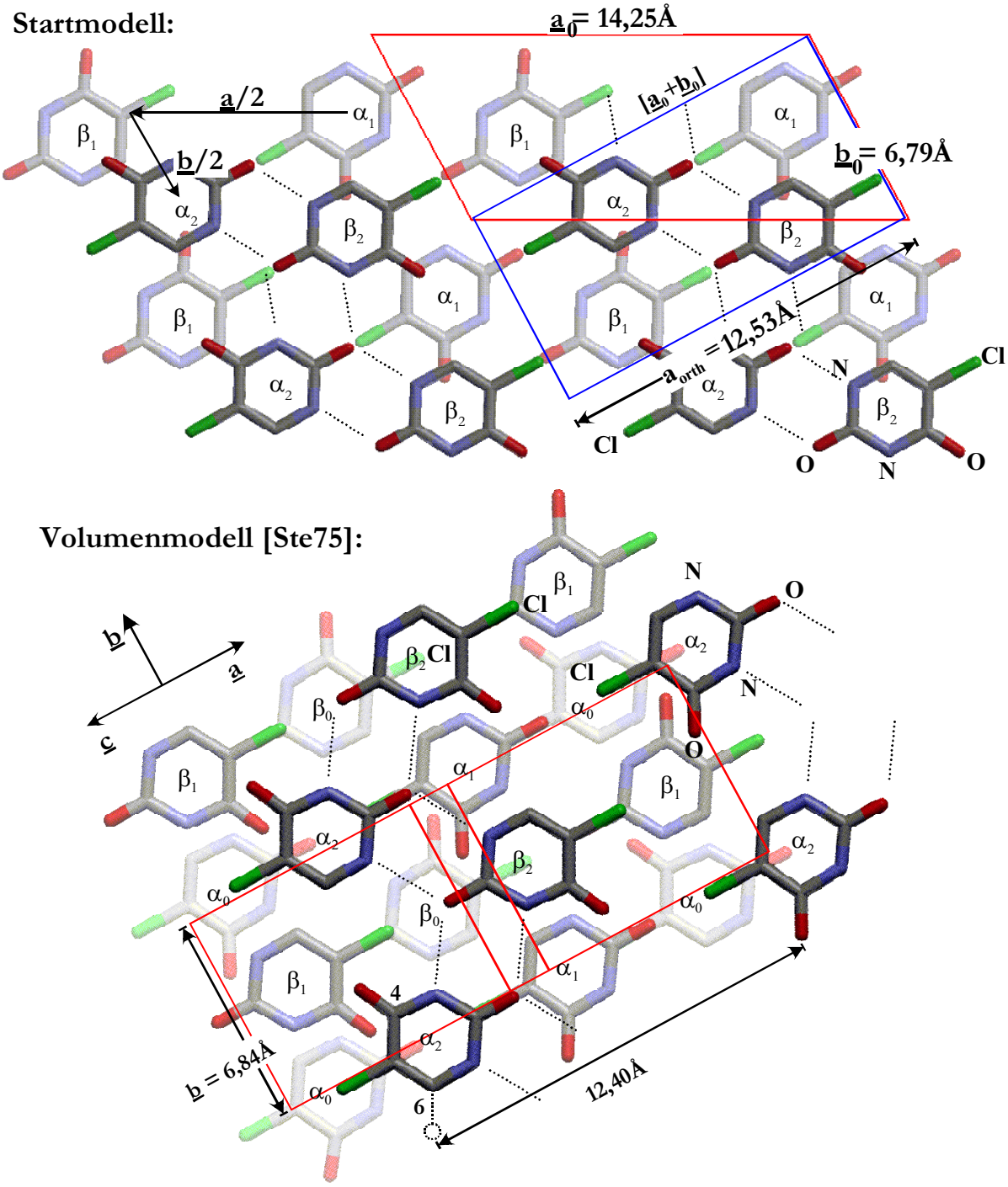


Abbildung 18: Oben: Blick auf das Startmodell, zur besseren Veranschaulichung ist ein 2-Schichtmodell dargestellt. Die Figur zeigt ferner die idealisierte Anordnung der 5-ClU-Moleküle zueinander. Die zweite Schicht (α_2 und β_2) geht aus der Verschiebung der Molekülgruppen α_1 und β_1 um den Betrag a/2 und b/2 hervor. α_1 und β_1 liegen antiparallel. Unten: Analogie zur Volumenstruktur. Dargestellt sind drei Schichten (weiteres dazu im Text). Die orthogonale Aufstellung der Überstrukturzelle entspricht fast der Aufstellung der Elementarzelle im Volumenmodell. Dabei entspricht der orthogonal aufgestellte Zellparameter (a_{orth} in der oberen

Teilabbildung) annähernd dem Abstandsvektor zweier Moleküle innerhalb einer Volumenschicht in Richtung ihrer Moleküllängsachse mit einer angenommenen Sauerstoffpartialbesetzung an den Positionen #4 und #6 (gepunktete Atomdarstellung). Die b-Parameter der beiden Strukturen sind fast identisch.

Die zweite Lage wird nun so erzeugt, daß jeweils ein Molekül aus der jeweiligen Gruppe um jeweils den halben Betrag ([½ ½]) des Gitterparameters der schiefwinkligen Zelle parallel verschoben wird. Abbildung 18 stellt die Überführung des α_1-Moleküls bzw. des β_1-Moleküls der ersten Schicht auf die Position des α_2-Moleküls bzw. des β_2-Moleküls der zweiten Schicht dar. In der orthogonalen Aufstellung ist die zweite Lage gegenüber der ersteren um den Betrag [½ 0] verschoben. Die Richtung der wasserstoffverbrückten Molekülketten bleibt unverändert. Dies erklärt die Pattersonfunktion, die nur aus wenigen Maxima besteht, die aus einer Molekülstruktur gleicher Orientierung unter Wahrung gleicher Abstände zwischen den benachbarten Molekülen resultieren. In der zweiten Schicht existiert das H-verbrückte zweidimensionale Netzwerk, da die durchschnittlichen H-Brückenbindungslängen, wie im Volumen, ca. 2,85 Å betragen. Die Stabilität des Netzes nimmt offensichtlich aufgrund der zunehmenden auftretenden Verzerrungen in den höheren Schichten ab. Die dritte Schicht (nicht in der obigen Abbildung 18 eingezeichnet) wird nach demselben Schema aufgebaut, wie die zweite. Das Cl an der Position #5 der ersten Lage befindet sich dadurch fast exakt im Zentrum unterhalb des Pyrimidinrings der dritten Lage und umgekehrt (in Abbildung 18 (unten) β_0- und β_2-Molekül bzw. α_2- und α_0-Molekül). Die erwähnte Affinität des Chlors zum Pyrimidinring [Ste75] der übernächsten Schicht wird auch in diesem Modell beobachtet.

Der Volumenkristall des 5-ClU wird durch Stapelung der (102)-Ebenen, die zum eben erläuterten Adsorptionsmodell nahezu völlig äquivalent ist, erzeugt (Abbildung 12 - unten). Geht man von einer 50%-igen Partialbesetzung des Sauerstoffes an den Positionen #4 und #6 (Abbildung 18) des 5-ClU-Moleküles im Volumengitter aus, was in stark wasserstoffverbrückten Bindungssysteme neben der 100%-igen Partialbesetzung am wahrscheinlichsten vorkommt, so beträgt der Abtstand zweier translationsäquivalenter Moleküle 12,40 Å. Dieser Wert liegt in der Größenordnung von 12,53Å für die [$\underline{a}_0$ + $\underline{b}_0$]-Richtung der Adsorptionsschicht. Der senkrecht darauf stehende $\underline{b}_0$-Vektor der Überstrukturzelle mit dem Betrag von 6,79Å stimmt nahezu komplett mit dem $\underline{b}_0$-Parameter der Volumeneinheitszelle von 6,84 Å

überein. Bei Annahme einer 50%-igen Teilbesetzung des Sauerstoffes an den Positionen #4 und #6 im Volumengitter beträgt der Abstand zweier äquivalenter 5-ClU-Moleküle 12,40Å. Es lassen sich ferner auch etliche Übereinstimmungen der Struktur des 2-TU des Kristallvolumens und der 2-TU/Ag(111)-Struktur finden, auf die eigens in einem gesonderten Kapitel eingegangen werden soll.

Das H-Brückennetzwerk mit einer (O¨H)-Bindungsenergie von 410 kJ/mol [Hei01] ist wesentlich stärker als die Energie von 209 kJ/mol, mit der das Chlor an der Ag(111)-Oberfläche gebunden wird [God77]. Dadurch stellt sich, da die H-Brückenbindungen stark gerichtete Kräfte sind und in diesem Fall zum Teil parallel zur $\underline{b}_0$-Achse verlaufen, eine inkommensurable Überstruktur ein. Die a_{12}- und a_{22}-Parameter der Überstrukturmatrix (1.17) betragen 0,1379 bzw. 2,3572. Senkrecht zur b_0-Achse liegen keinerlei H-Brücken vor, so daß keine lateralen Bindungskräfte aus den streng gerichteten H-Bindungen resultieren können. Da die $\underline{a}_0$-Achse um einen Winkel von rund 118° zur b_0-Achse orientiert ist, resultieren, aus diesem Kräfteparallelogramm, noch verminderte Einflüsse aus den H-Brückenbindungen entlang der a_0-Achse. Diese lateralen Bindungskräfte sollten dem Betrag der Anziehungskräfte der Überstruktur zur Unterlage vergleichbar sein. Dadurch würde sich die annähernde Kommensurabilität entlang der $\underline{a}$-Richtung der Überstruktur erklären. Aufgrund dieser Beobachtung besteht eine Konsistenz zwischen der Überstrukturmatrix und den Ergebnissen aus dem Strukturmodell (siehe dazu auch Abbildung 12 (Mitte) sowie Abbildung 10 a) – Seite 40 in besonderem Hinblick auf die ‚+'-Domäne).

Während der Strukturanalyse wurden auch Alternativmodelle zur Überprüfung ihrer Integrität herangezogen. So zum Beispiel wurden verschiedene Versionen senkrecht stehender 5-ClU-Moleküle, deren Chloratom mit der Silberunterlage wechselwirkt bei gleichzeitiger Annahme einer Sauerstoffsplittlage durchgespielt, sowie alle Permutationen der vorhergehend beschriebenen Molekülverschiebungen parallel ihrer schiefwinkligen Zellachsen um die Beträge ([½ 0], [0 ½], [0 0]). Da der ungewichtete R-Wert ($R_{(u)}$) empfindlich von dem berechneten Strukturmodell abhängig ist, ergaben sich, je nach Modell 5 – 35 Prozentpunkte schlechtere $R_{(u)}$-Werte. Damit können diese Modelle mit Sicherheit ausgeschlossen werden. In Abbildung 18 werden die übereinanderliegenden Ebenen unterschiedlich kontrastiert dargestellt.

Zusammenhang mit den vorangegangenen Experimenten

In diesem Abschnitt werden die wesentlichen Beiträge der vorausgegangenen Experimente kurz zusammengefaßt.

Analogie der 5-5'Diuracilstruktur auf Ag(111)

Die Abbildung 19 zeigt das Strukturergebnis [Mey00a]. Die Iodatome, die das $\left(\sqrt{3}\times\sqrt{3}\right)-R30°$-Gitter bilden, sind aus Gründen der Übersichtlichkeit aus der Darstellung weggelassen. Infolgedessen zeigen die Iod-Iod-Abstände keinen Beitrag in der Pattersonfunktion. Die Koexistenz der Iod-Überstruktur mit der des 5-5'-Diuracils, deutet auf eine vollständige Abspaltung aller Iodatome von den Pyrimidinringen hin. Als unmittelbare Folge davon verbinden sich zwei dieser Molekülbestandteile auf der Silberoberfläche zu einem Dimer, dem 5-5'-Diuracil.

Die 5-5'-Diuracilmoleküle liegen in derart dicht gepackten parallel angeordneten Ketten vor, daß die Voraussetzung für die Länge der Wasserstoffbrücken aller Moleküle parallel zur Kettenrichtung eingehalten wird. In Abbildung 19 sind die WBB als gestrichelte Linien dargestellt. Entlang dieser Ketten besteht eine strukturelle alternierende αβα...-Anordnung. Die Pyrimidinringe des α-Moleküls sind um 20°-30° zur Oberfläche gekippt. Dagegen sind β-Moleküle aus der Ebene so herausgedreht, daß drei der vier Sauerstoffatome an der Oberfläche gebunden sind, das vierte Atom (als O* in der Figur gekennzeichnet) jedoch 2,5 – 3,0Å oberhalb der Substratoberfläche zu finden ist. Die Kettenrichtung verläuft entlang der inkommensurablen Richtung der Oberflächeneinheitszelle. Senkrecht zu den Ketten, in denen relativ kleine laterale Kräfte auftreten, ist die Struktur kommensurabel. Dies kann einfach durch die konkurrierenden Adsorbat-Adsorbat und Adsorbat-Substrat Wechselwirkungskräfte, die im ersten Fall stärker als im zweiten Fall auftreten, erklärt werden.

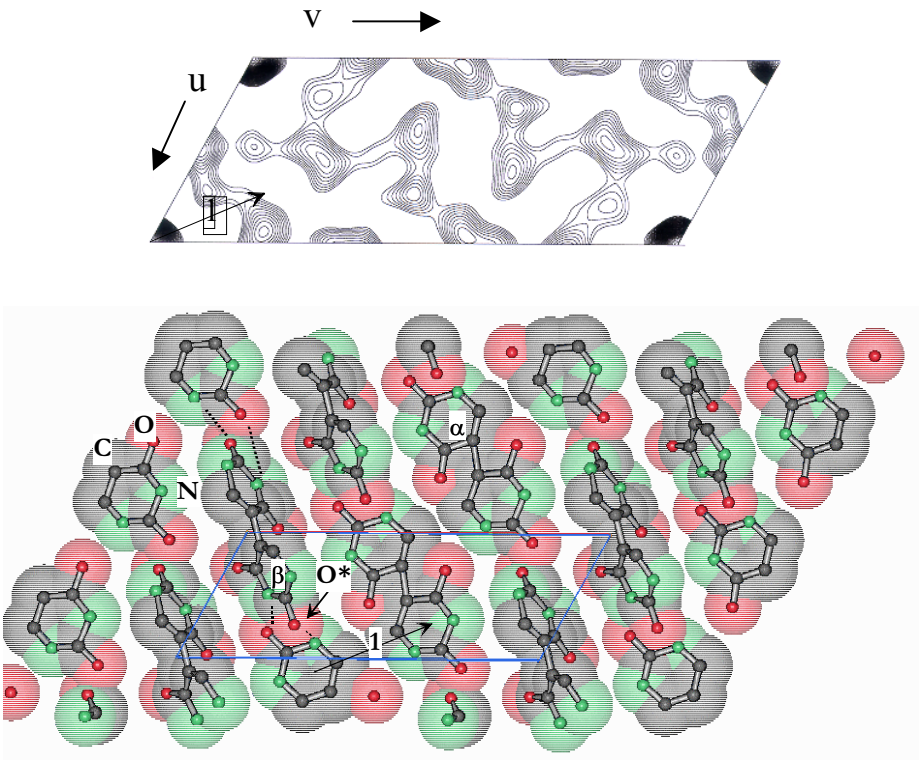


Abbildung 19: (oben): Projizierte Pattersonfunktion P(u,v) der 5-5'-Diuracil/Ag(111)-Struktur. (unten): Strukturergebnis der 5-5'-Diuracil/Ag(111)-Struktur. Die Elementarzelle ist mit durchgezogenen Linien hervorgehoben. Die zwei strukturell inäquivalenten 5-5'-Diuracilmoleküle sind mit α und β beschriftet. Ein intermolekularer Vektor (1) kann direkt aus dem entsprechenden Pattersonmaximum (1) einbezogen werden. Das Sauerstoffatom, das mit O* im β-Molekül gekennzeichnet ist, liegt 2,5Å bis 3,0Å über der Silberoberfläche. Die WBB sind durch gestrichelte Linien repräsentiert.

Beschreibung der 2-TU/Ag(111)-Struktur

Das Strukturmodell in Abbildung 20 [Mey99b] ist mit der Projektion der Volumenstruktur auf die $(\bar{1}1\bar{1})$-Ebene vergleichbar. Der strukturelle Grundaufbau der Volumenstruktur bildet eine Molekülkette, die durch O···H-N- bzw. S···H-N-Bindungen erzeugt wird. Die Wiederholungsperiode besteht aus zwei dieser H-verbrückten Moleküle der Form ABABA... Auf diese Weise werden parallele Stapel von zig-zag-Ketten gebildet.

Eine Reduktion der Dimension der Volumenstruktur auf die Ebene zieht größere Veränderungen der lateralen Struktur nach sich. Die zusätzlich auftretenden chemischen Wechselwirkungen der Schwefel- und Sauerstoffatome mit dem Substrat bewirken eine kovalente Bindung

zur Silberoberfläche, die sich in einer kommensurablen Struktur auswirkt. Die laterale Pakkungsdichte der adsorbierten Moleküle ist sehr niedrig. Entlang der Molekülketten sind die S···H-N -Bindungen und die Hälfte der O···H-N -Bindungen aufgebrochen. Es bilden sich O···H-N -Bindungslängen von 3,64 Å aus, die zur Erhaltung von WBB zu groß sind. Die andere Hälfte der O···H-N -Bindungslängen erfüllen mit 2,81Å gänzlich die Abstandsbedingungen für den Aufbau der WBB. Als Folge dieser inäquivalenten zwischenmolekularen Abstände tritt, im Vergleich zur Volumenstruktur, eine Verdoppelung der Kettenperiodizität (ABCDA...) auf. Die Verringerung der Packungsdichte beruht auf der geringen Verkippung der Pyrimidinringe bezüglich ihrer Unterlage um 31° (α-Molekül) bzw. 36° (β-Molekül). Es kann darüber spekuliert werden, ob die Neigung eine sterische Voraussetzung zur Besetzung der speziellen Lagen der Schwefel- und Sauerstoffatome auf der Oberfläche ist. Zur Klärung dieser Detailinformation, werden Messungen des Ag-CTR benötigt. Diese Struktur könnte prinzipiell auch von einer Elementarzelle der halben Größe beschrieben werden, jedoch bewirken die unterschiedlich geneigten α- und β-Moleküle eine Verdoppelung dieser Überstrukturzelle. Aus der LEED-Analyse von [Des00], die durchgeführt wurde, um die durch die Beugungsgeometrie begründeten Unsicherheiten der vertikalen Atompositionen bei der SXRD-Messung zu kompensieren, ging auch eine vergleichbare Verkippung von ca. 35° des 2-TU-Moleküls bezüglich der Substratoberfläche hervor. Durch den umfangreichen Datensatz, der bei dieser LEED-Analyse erzeugt wurde, konnte das Modell eines strikt starr betrachteten Moleküls zum Teil aufgegeben werden. Dadurch konnten die Restriktionen der z-Koordinaten aller im Molekül befindlichen Atome aufgehoben werden, so daß sich die Atome unabhängig voneinander während des Verfeinerungsprozesses bewegen konnten. Die lateralen Atomkoordinaten wurden wegen der schwachen Impulsübertragung parallel zur Oberfläche und der damit verbundenen geringen lateralen Sensitivität der LEED-Messung festgehalten. Es konnte als Ergebnis ein Abknicken des Pyrimidinrings festgestellt werden, das durch die Schwächung des sp^2-hybridisierten C-Atoms, das mit dem S-Atom verbunden ist, hervorgerufen wird. Jedoch sollte, entgegen der Beobachtung in dieser Studie, diese Abwinkelung in Richtung der Silberoberfläche erfolgen, da die Wechselwirkung zwischen den π-Orbitalen des Rings und den Orbitalen der Silberatome der obersten Schicht der Unterlage zu erwarten ist.

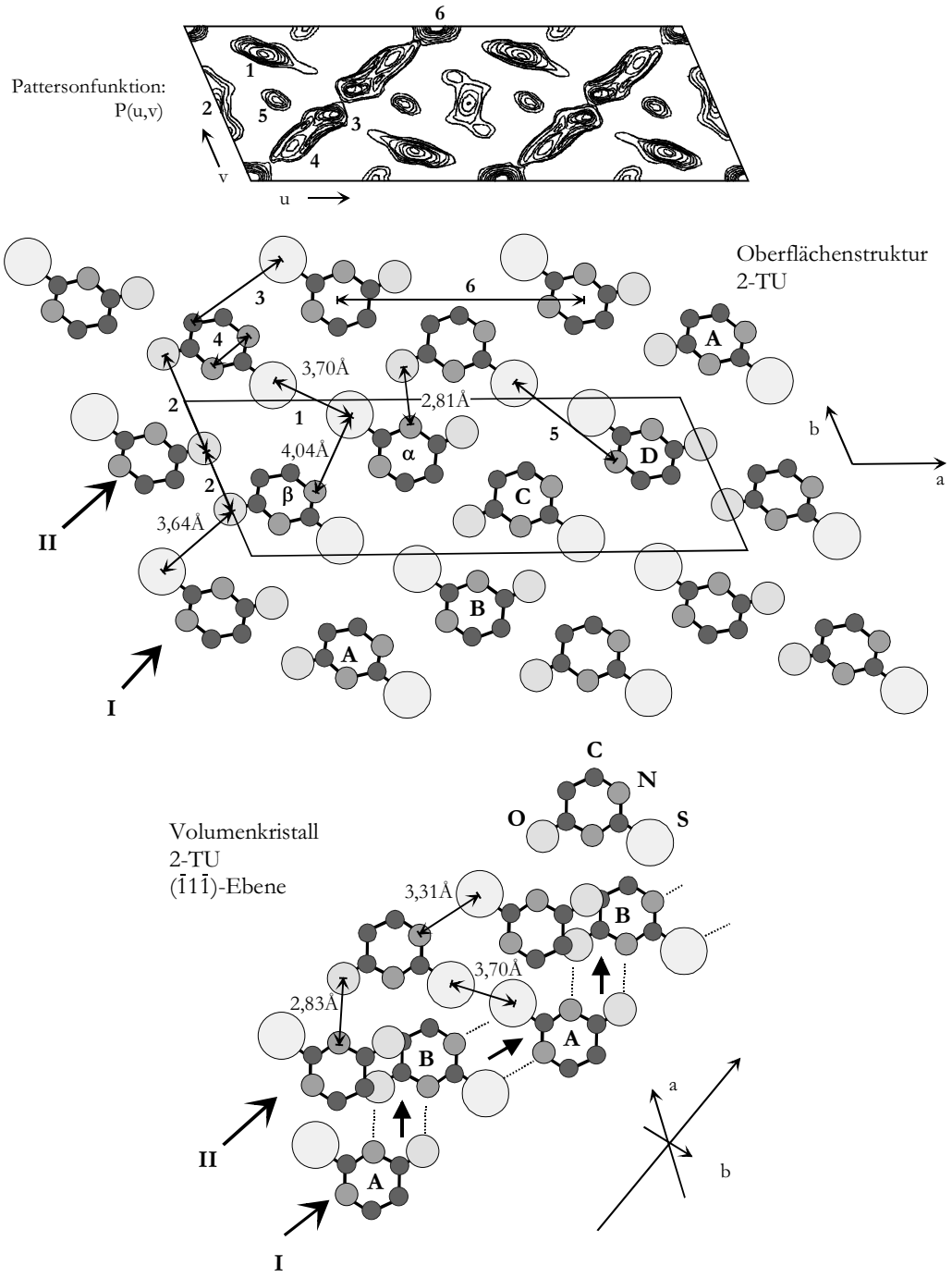


Abbildung 20: (oben): Projizierte Pattersonfunktion P(u,v) der 2-TU/Ag(111)-Struktur. Die bedeutendsten Maxima wurden mit den Ziffern 1 bis 6 numeriert. (Mitte): Strukturmodell von 2-TU/Ag(111). Die interatomaren Abstände sind in Å angegeben, die interatomaren Vektoren, die sich auf die Pattersonfunktion beziehen, sind von 1 bis 6 durchnumeriert. Die benachbarten Ketten sind durch Pfeile wiedergegeben, die Molekülsequenz ist durch die Buchstabenkombination ABCDA... gekennzeichnet. (unten): $(\bar{1}1\bar{1})$-Ebene des Volumenkristalls. Die Kettenperiodizität ist hier ABA... Die Wasserstoffbrücken sind durch gestrichelte Linien verdeutlicht.

Die innere Molekülstruktur des 5-ClU

Allgemein induzieren Adsorptionsprozesse der organischen Substanzen auf metallischen Oberflächen eine weitgehende Umstrukturierung der Ladungszustände zwischen den Molekülen und dem Substrat [Mit01].

In der Strukturanalyse führte eine Erweiterung der durchschnittlichen Atomabstände von 1.38 Å in den Pyrimidinringen im Kristallvolumen auf 1.45 Å der ersten Schicht zu signifikant besseren $R_{(u)}$-Werten (>4%-Punkte). Im Endmodell ergeben sich Abstände der untersten Ebene von 1,45 Å, in der darauffolgenden 1,40 Å und für die oberste Schicht 1,35 Å. Diese Beobachtung könnte als ein Hinweis für eine Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung verstanden werden. Durch die Wechselwirkung des Substrats werden die π^*-Orbitale besetzt, die zu einer Abschwächung der intramolekularen Bindung und dadurch zu einer Erweiterung der Bindungsabstände führen kann. Auf ähnliche Weise vollzieht sich eine Erweiterung der C-C-Bindung in der C_2H_2/Cu(100)-Struktur um 0,13Å bzw. in der C_2H_2/Cu(100)-Struktur um 0,22Å [Arv87]. Da es sich bei dem hier vorliegenden Substrat jedoch um Silber handelt, dessen d-Bänder gegenüber dem Kupfer energetisch tiefer liegen, könnte das hohe Ausmaß der hier beobachteten durchschnittlichen Ringerweiterung von 0,10Å als zu groß erachtet werden. Durchschnittliche Bindungserweiterungen der Atomabstände im heteroaromatisch aufgebauten Pyrimidinring auf Silberunterlagen werden in der Größenordnung von einigen tausendstel Ångström erwartet [Wer01].

Wegen der unterschiedlichen Elektronennegtivität (EN) zwischen den C-Atomen (EN = 2.50) und den N-Atomen (EN = 3.07) kommt es zu Elektronendichteverschiebungen in Richtung der N-Atome. Aufgrund ihrer können die Atomabstände innerhalb des Rings nicht konstant sein. Die Reaktivität des Rings ist auf die ungleichmäßige Elektronenverteilung innerhalb des Rings zurückzuführen. Weitere Wechselwirkungsmechanismen der Elektronen in den σ-Orbitalen, welche die Ringstruktur definieren, sind eher nicht zu erwarten, da diese Orbitale nicht unmittelbar an der Wechselwirkung der Silberoberflächenatome beteiligt sind. Durch die stärkere Elektronennegativität der Liganden O (EN = 3.50) und Cl (EN = 2,83) an den Positionen #2 und #4 bzw. an der Position #5 gegenüber dem C im Ring kommt es zu einer weiteren assymetrischen Delokalisierung der π-Elektronen in Richtung der Liganden. Es ensteht dadurch ein Dipolmoment im Molekül. Da die Elekronendichte im Ring abnimmt,

resultiert daraus eine Abschwächung der Bindung zwischen den Atomen im Ring. Es ist vorstellbar, daß durch diese Abschwächung die Ringatome nicht mehr ganz in ihrer Ringebene liegen. Eine Auslenkung der Atome um 0,13 Å aus der Ringebene ist für die Benzolstruktur auf Nickeloberflächen bekannt [Mit01]. Es ist darüber zu spekulieren, ob durch die NO-Bindung und das damit verbundene Absinken der Heteroaromatizität des Pyrimidinrings sich ein Ring des Kekulé-Typs ausbilden kann; Ein Ring also mit alternierenden C-C-Abständen. Durch die Einwirkung der abstoßenden Wechselwirkung zwischen den Wasserstoffatomen, des Ringes und der NO-Gruppe könnte der Ring auch eine Krafteinwirkung erfahren, die diesen um seine Rotationsachse senkrecht zur Ringebene etwas verschieben könnte. Für das System Benzol/Ru(001) [Sit97] wurden solche Änderungen dokumentiert. Des weiteren könnten Verzerrungen der Bindungslängen und –winkel zu den exozyklischen Liganden erfolgen. Ein Abknicken des Pyrimidinringes der ersten Adsorptionsschicht in Richtung zur Silberoberfläche, wie sie in den LEED-Untersuchungen des 2-TU/Ag(111) beobachtet wurde, ist aufgrund von Ladungsverschiebungen der Elektronen des Chlors zum Silber generell nicht auszuschließen, jedoch läßt sich eine detaillierte Analyse dieser speziellen Auswirkungen mit dem zur Verfügung stehenden Datensatz nicht nachvollziehen.

Das Ausmaß der Verzerrungen der Bindungswinkel sowie -längen, wie sie vorwiegend am O(#2) der abgebildeten Moleküle zu erkennen ist (Abbildung 12 (mitte) – Seite 44) könnte auf ein Artefakt der Analyse zurückzuführen sein, das aus der geringen Qualität der Anpassung einiger Reflexintensitäten stammen könnte. Die berechneten Intensitäten liegen jedoch insgesamt alle im Fehlerbereich von 2σ. Am auffälligsten ist die signifikante Verringerung der Cl-C-Bindungslänge auf 1,58Å in der ersten Schicht gegenüber den durchschnittlich ermittelten Bindungslängen von 1,72Å in den verbleibenden Schichten. Demgegenüber steht die Bindungslänge von 1,715Å im Volumenkristall. Unter Einbezug dieses Datensatzes konnte keine Erklärung für diese Beobachtung gefunden werden. Erwartet wird eine Aufweitung der Cl-C-Bindungslänge in der Größenordnung von maximal 0,1Å auf dem wenig reaktiven Silberkristall. Messungen an 2-TU/Ag(111) ergaben eine Vergrößerung der S-C-Bindungslänge von 0,17Å gegenüber dem Volumenkristall. Der O-C-Abstand in der ersten Lage liegt im Bereich von 1,10 Å und 1,26 Å und liegt partiell unter dem erwarteten Wert von 1,26 Å. Um gesicherte Informationen über die Bindungsverhältnisse zu erhalten, müßten Untersuchungen wie z.B. mit NEXAFS, SEXAFS oder XPS durchgeführt werden. Durch diese Hilfsmittel kann die Ladungsverteilung innerhalb der Adsorbat-Substrat-

Grenzschicht bestimmt werden, die eine Charakterisierung dieser Bindungszustände zulassen würde.

Für eine eingehendere Diskussion des zu erwartenden Einflusses der 5-ClU-Moleküle auf die Silberoberfläche sei auf den folgenden Abschnitt *„Gründe für die fehlenden Intensitätsbeiträge“* – ab Seite 65 verwiesen.

Einen vollständigen Einblick in die gegenüber der Volumenstruktur modifizierte Molekülgeometrie auf der Oberfläche erhält man erst unter jeglichem Verzicht auf geometrische Restriktionen bei der Verfeinerung. Um die große Zahl der sich hieraus ergebenden Fitparameter bestimmen zu können, müssen sehr große Datensätze vermessen werden, was sich derzeit weder mit SXRD noch LEED realisieren läßt.

Gründe für die fehlenden Intensitätsbeiträge

Im Skalenfaktor können die Gründe für die fehlenden Intensitätsbeiträge allein nicht zu finden sein. Die fehlende Intensität entlang einiger Überstrukturstäbe, wie sie z.B. in der Abbildung 14 am $\left(\bar{4}1L\right)$-Stab dargestellt sind, ist vermutlich auf ein nicht ganz richtiges Strukturmodell zurückzuführen. Der Beitrag der Silberunterlage zur Streuintensität wurde mit Modellberechnungen untersucht. Durch eine angenommene Modulation der obersten Silberschicht um $\Delta z = \pm 0,08 \mathring{A}$ wurde eine Absenkung der Minima des $\left(\bar{4}1L\right)$- bzw. des $\left(4\bar{1}L\right)$- sowie des $\left(0\bar{2}L\right)$- bzw. des $\left(02L\right)$-Überstrukturstabes (Abbildung 15 – Seite 46) erreicht, so daß durch eine anschließende Korrektur des Skalenfaktors die Überstrukturstäbe qualitativ angepaßt werden konnten (Abbildung 21). Gleichzeitig gehen jedoch die berechneten Intensitäten der intensitätsärmeren Überstrukturstäbe zu stark hervor. Die z-Modulation der Atompositionen der obersten Silberschicht kann die hohe Intensitätsdifferenz bei kleinen $q_{\perp}$ nicht erklären. Dieser Intensitätsunterschied kann an dieser Stelle nur durch den Skalenfaktor begründet werden.

Die Affinität der Silberatome sowohl zum Chlor als auch zu den π-Orbitalen der Pyrimidinringe sollte dabei eine wichtige Rolle spielen. Die Summe der Wechselwirkungen des Chlors und der Pyrimidinringe der ersten Lage könnte zu lateralen und vertikalen Bewegungen der

Silberatome aus ihren idealen Gitterpositionen führen und dadurch eine „geknitterte“ Struktur der Substratoberfläche (rumpling structure) herbeiführen, wie sie aus den Adsorptionsexperimenten Benzol/Ru(111) [Sti97,Kan00] bekannt geworden ist. Werden die Verschiebungen aller Oberflächensilberatome im Subångströmbereich berücksichtigt, so führen zwar die Intensitätsberechnungen der modulierten Überstrukturstäbe zu tieferen Minima (in Abbildung 21 dargestellt), jedoch kommen gleichzeitig die schwächeren Überstrukturstäbe eindeutig zu intensitätsstark heraus. Denkbar wäre auch eine geringfügige Relaxation der zweiten Silberschicht, da der Abstand der Silberschichten etwa in Phasenbedingung liegen und demzufolge einen Beitrag auf die Intensität leisten könnte. Jedoch reichen die in der Arbeit vorliegenden Meßdaten nicht aus, dieser Annahme nachgehen zu können. Eine Messung der Reflektivität würde darüber Auskunft geben, wurde jedoch nicht durchgeführt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit der geringen Intensitätsbeiträge innerhalb der berechneten Überstrukturstäbe könnte in der Konstanz aller Atomabstände im Pyrimidinring liegen.

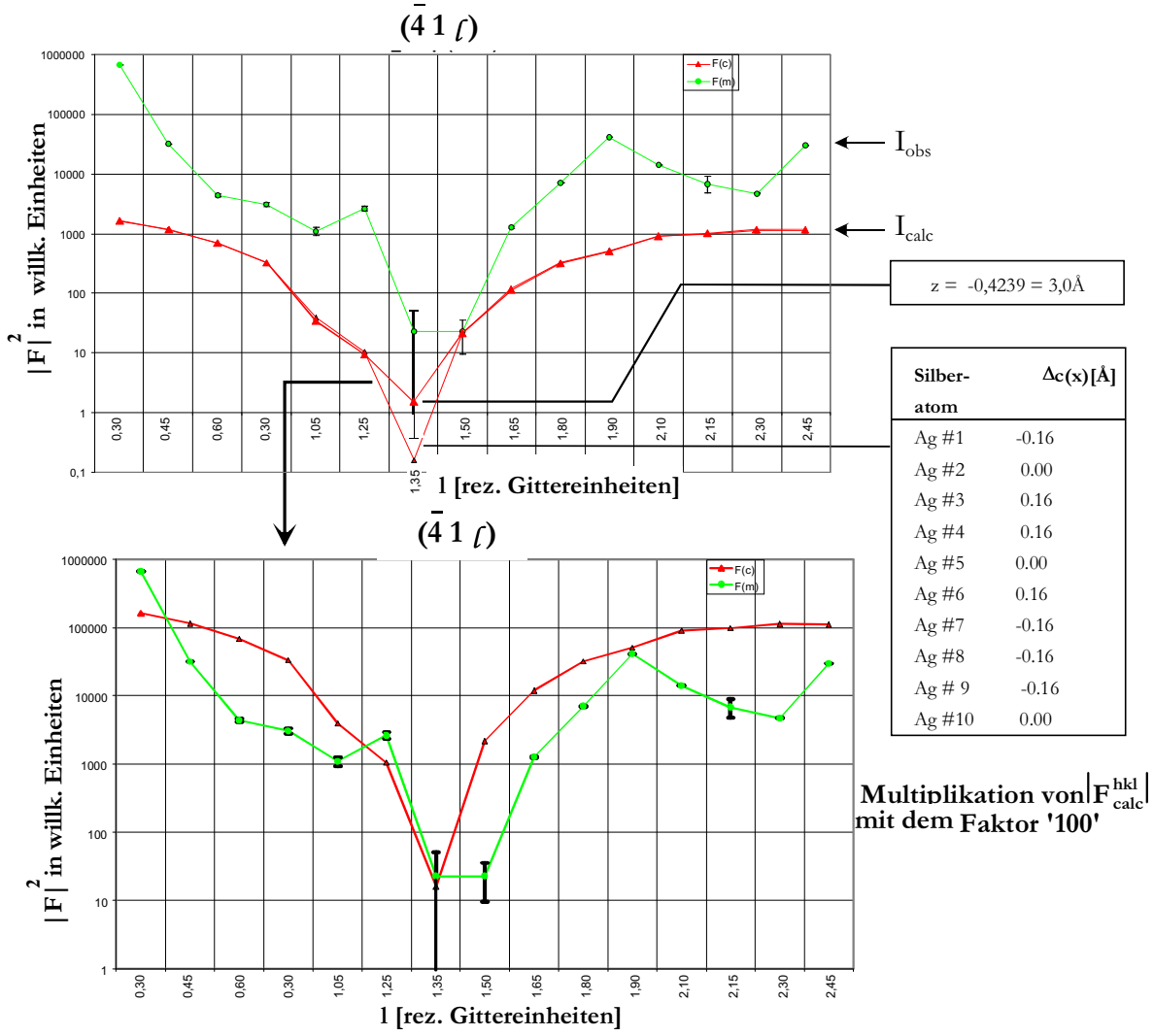


Abbildung 21: Die Veränderung des Intensitätsverlaufs entlang des $(\bar{4}1L)$ ***Überstrukturstabes bei einer ebenen Silberunterlage (oberer berechneter Intensitätsverlauf in der obigen Teilabbildung) und einer moduliert angenommenen Unterlage (unterer berechneter Intensitätsverlauf in der obigen Teilabbildung bzw. untere Teilabbildung). Es wurde dabei ein Abstand von z=0,4239 [direkte Gittereinheiten bezüglich des Ag] angenommen, was einem absoluten Ag-Ring-Abstand von 3,0Å zur ersten Adsorptionsschicht entspricht. Dabei ist von einer kommensurablen Silberunterlage, bestehend aus 10 Silberatomen (Ag#1 - Ag#10) in der Elementarzelle des 5-ClUs, ausgegangen worden. Bei einer Modulation der obersten Silberschicht um einen fiktiv angenommenen Wert von*** $\pm$ ***0,16Å um ihre ebene Lage, in der Abbildung sind in der Tabelle die absoluten c(x)-Positionen der einzelnen Silberatome aufgeführt, senkt sich das Minimum im*** $(\bar{4}1L)$***-Überstrukturstab signifikant um eine Größenordnung ab. Werden die auf diese Weise berechneten Reflexintensitäten um den Faktor 100 vergrößert, so kommt es zu einer besseren Übereinstimmung des*** $(\bar{4}1L)$***-Überstrukturstabes. Das Ergebnis dieser Kalkulation ist in der unteren Teilabbildung dargestellt.***

Das 5-ClU-Molekül kann um 180° um seine Längsachse (C#2 - C#5 Abbildung 16 - Seite 48) gedreht auf der Adsorptionsschicht zu liegen kommen. Dadurch wechselt der Sauerstoff scheinbar von der Position #4 auf #6 über. Ein Nachweis dieser Sauerstoffpartialbesetzung im Volumnkristall wurde von [Ste75] erbracht. Die Einführung dieser Partialbesetzung an den besagten Positionen in den oberen beiden Molekülschichten liefert eine verbesserte Anpassung in den Minima der Überstrukturstäbe (Abbildung 13 – Seite 45). Die Summe der Gesamtwahrscheinlichkeit für die Sauerstoffpartialbesetzung an den Positionen #4 und #6 wurde für die beiden oberen Schichten auf 100% fixiert. Dadurch sinkt der $R_{(u)}$-Wert um fast 0.10. Trotz Freigabe des Besetzungsparameters für den Saueratoff in der untersten Schicht blieb der $R_{(u)}$-Wert konstant. Das Ergebnis des verfeinerten Besetzungsfaktor an der Stelle #4 beträgt rund 99%. Somit ergibt sich für die erste Schicht keine Sauerstoffehlbesetzung, die aufgrund der dort vorhandenen WBB auch nicht zu erwarten gewesen wäre. Dadurch kann an der Position #4 die Sauerstoffpartialbesetzung für die unterste Schicht auf 100% festgehalten werden. Die Ordnung in den höheren Ebenen nimmt dagegen scheinbar ab - ~82% ±5% in der zweiten Schicht sowie ~75% ±5% in der dritten. Das Auftreten der Sauerstoffehlbesetzung in den Folgeschichten könnte auf die partiell nicht vollkommen intakten WBB aufgrund der lateralen Spannungen innerhalb der Schicht zurückzuführen sein. Im Vergleich zur Volumenstruktur bewegen sich die ermittelten Ergebnisse in entsprechenden Größenordnungen, jedoch wurde in der Veröffentlichung von [Ste75] keine Diskussion darüber geführt, wie es zu dieser ca. 70:30 Sauerstoffverteilung an den Positionen #4 und #6 bei zwei H-Brückenbindungen pro Molekül kommt. Für eine derart stark H-verbrückte Struktur sind für gewöhnlich keine O-Partialbesetzungen erwartbar - allenfalls nur eine 50%-ige Fehlbesetzung an den erwähnten Positionen.

Eine Freigabe des isotropen Temperaturfaktors bewirkt einen weiteren Einfluß auf die berechneten Intensität der modulierten Überstrukturstäbe. Für die erste Schicht wurden die isotropen Temperaturfaktoren ($\sqrt{\langle u^2 \rangle}$) der jeweiligen Atomsorten bei der Verfeinerung empirisch festgelegt [Wer01] und in der folgenden Tabelle aufgeführt. Dieselben Werte sind ferner auch der vollständigen Shelxl97-Resultatdatei im Anhang A - Seite 108 zu entnehmen.

Atomsorte j	$\sqrt{\langle u_j^2 \rangle}$
Cl	0,04
O	0,05
C	0,10
N	0,08

In den beiden darüberliegenden Schichten konnten diese Faktoren in Abhängigkeit von der jeweiligen Atomsorte verfeinert werden. Durch dieses Verfahren wurde eine gewisse Verschmierung dieser Atomsorten um ihre Gleichgewichtslagen zugelassen, die zu einem wesentlich besseren $R_{(u)}$-Wert – von über 5%-Punkten führten. Die nach der Verfeinerung zum Teil negativ ausgefallenen $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ geringer Beträge sagen aus, daß nicht alle Atome exakt auf den korrekten Positionen liegen. Die Fehler dieser Werte sind jedoch so groß, daß ihre negativen Beträge hinsichtlich ihrer großen Fehlergrenzen nicht signifikant sind.

Ebenso konnte mit anisotropen Temperaturfaktoren eine weitere verbesserte Anpassung der Minima in den Überstrukturintensitäten erreicht werden, die sich in einer weiteren Verringerung des $R_{(u)}$-Faktors um rund 3%-Punkte auf $R_{(u)} = 0.31$ bemerkbar machte. Weil jedoch keinerlei wesentliche strukturelle Unterschiede gegenüber den mit den isotropen Temperaturfaktoren verfeinerten Modellen erkennbar waren, wurde dieser Parameter nicht weiter ausgewertet.

Tabellarische Zusammensetzung der Meßergebnisse der 5-ClU-Struktur auf der Silberoberfläche sowie der Vergleich mit der Volumenstruktur [Ste75]

Parameter der 5-ClU/Ag(111)-Struktur

Zellparameter		**s.o.f. O(#4)**[1]	**O¨H-N**	**Cl-C(#5)**	**O-C(#4)/ O-C(#6)**	**mittlerer Atomabstand im Ring**
a_0: 14,25Å±0,001Å	1. Schicht:	100%/100%	2,89Å±0,05	1,58Å±0,05	1,10Å±0,05	1,45Å
b_0: 6,79Å±0,001Å	2. Schicht:	82%/26%±5	2,85Å±0,05	1,73Å±0,05	1,26Å±0,05	1,40Å
γ: 118,4°±0,1	3. Schicht:	75%/22%±5	3,00Å±0,05	1,71Å±0,05	1,16Å±0,05	1,35Å
EG: $p1$	Durchschnittlicher Molekülwinkel zur Ag-Oberfläche: 12,5°					

Orthogonale Aufstellung		**Verfeinerungsergebnisse**		**Datenstatistik**	
$(a_0 + b_0)$:	12,53 Å	R(u):	34,4%	Gemessene Reflex-intensitäten:	202
b_0:	6,79Å	GoF:	1,58	Parameter:	118
γ:	90°			Restriktionen:	106

[1] Summe von s.o.f. (site occupancy factor (dt. Besetzungsfaktor)) (O#4) und s.o.f. (O#6) wurde auf 100% fixiert. Die beiden Prozentwerte beziehen sich dabei auf die Molekülgruppen α_n und β_n mit n = n-te Schicht – vergl. auch Abbildung 18- Seite 56

Parameter des 5-ClU-Volumenkristalls

Die in der untenstehenden Tabelle augeführten Parameter stammen aus [Ste75].

Zellparameter		**s.o.f.**	
a_0:	8,450Å	O#4	71%
b_0:	6,842 Å	O#6	32%
c_0:	11,072 Å	Σ(O(#4)/O(#6))	103%
β:	123,53°	RG:	$p\,2_1/c$
gemittelter Atomabstand im Ring		1.34 Å	

Der Abstand zweier Moleküle in Richtung ihrer Längsachse mit angenommener Partialbesetzung (s.o.f. O(#4) = s.o.f. O(#6) = 50%) beträgt 12,40 Å. Im Anhang A sind alle relativen Atomkoordinaten bezüglich der schiefwinkligen Aufstellung der Elementarzelle wiedergegeben.

EC5T/Ag(111)

Der zweite Abschnitt der vorliegenden Arbeit befaßt sich mit dem Versuch einer Strukturanalyse der EC5T/Ag(111)-Struktur.

Einleitung

Technische Anwendungen

Seit der Entdeckung der leitfähigen Polymere werden die organischen Substanzen auf ihre Verwendbarkeit als elektronische Bauelemente wie z.B. zur Verwendung als Transistoren, Leuchtdioden oder Solarzellen hin untersucht. Der Vorteil dieser organischen Materialien liegt vor allem im breiten Anwendungsbereich. Zudem können neue organische Verbindungen hergestellt werden, die an spezielle Anforderungen angepaßt bzw. optimiert werden können. Die Variationsbreite der Eigenschaften dieser Verbindungen zeigt sich am Beispiel der Leitfähigkeit. Diese erstreckt sich auf einer Skala von 10^{-8} bis 10^{2} S/cm. Weitere technologische Anwendungen der organischen Strukturen finden sich in der Modifizierung optischer und elektronischer Eigenschaften von Leuchtdioden.

Stand und Ziel der Forschung

Die Adsorptionskinetik und die molekulare Anordnung der Thiophenfilme auf verschiedenen Substraten wurden mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie (XPS / UPS), Rastertunnelmikroskopie, LEED und TPD-Messungen untersucht [Sou98]. Ein aktuelles Problem bei der Herstellung elektronischer Bauteile aus organischen Schichten ist die notwendige Kontaktierung des Filmes zum Metallsubstrat oder Halbleiter. Der dabei auftretende Reaktionsmechanismus der Metalle mit der organischen Adsorptionsschicht ist noch weitgehend unverstanden. Bekannt ist jedoch, daß auf reaktiven Substraten, wie den Halbleitern oder den sp- oder d-Metallen mit teilweise besetzten d-Bändern die Moleküle partiell dissozieren können oder so stark gebunden werden, daß sie an den Adsorptionspositionen haften bleiben, und die Schicht ungeordnet bleibt [Umb98]. Ist die Bindung zum Substrat zu stark oder zu schwach,

so wirkt sich das ebenfalls negativ auf die Qualität der langreichweitigen Ordnung der Adsorbatschichten aus, da dann die Diffusion behindert wird oder Desorption eintritt. Beispielsweise spielt auch die Anwesenheit der Restgase in der UHV-Kammer wegen der Kontamination der Metalloberfläche und der damit verbundenen Fehlstellenbildung innerhalb der organischen Adsorptionsschichten, eine entscheidende Rolle.

Bekannt ist die stärkere Bindung organischer Filme durch Anwesenheit des Schwefels im Molekül auf Silberoberflächen. Bei kleineren Molekülen wie dem 2-TU und dem ECnT (n = 1 bis 4) kommt es offensichtlich bei der Adsorption bevorzugt zu einer lageabhängigen Bindung gemäß der lateralen Korrugation des Bindungspotentials der Unterlage. Kommensurable Phasen sind eine direkte Folge von energetisch bevorzugten Adsorptionsplätzen auf der Substratoberfläche. Es wird angenommen, daß das konjungierte π-Bindungssystem, welches vorwiegend in den Thiophenringen lokalisiert ist, die unterste adsorbierte Molekülschicht in einer flachen Geometrie auf der Substratoberfläche hält. Das σ-Bindungssystem ist zwar nicht an den exo-zyklischen Bindungen beteiligt, jedoch ist eine indirekte Beeinflussung dieses Systems durch die Neuordnung der Elektronenverteilung in den π-Bindungszuständen, die zu strukturellen Veränderungen der Molekülgeometrien führen, noch völlig unerforscht. Für die laterale Ordnung der Oligophenfilme spielen die intermolekularen Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle. Da hierbei die vorhandenen H-Atome in den ECnT-Molekülen (in Abbildung 22 ist die Struktur des EC5Ts wiedergegeben) keine Brückenfunktion besitzen, muß die Ursache für die langreichweitige Ordnung dieser Moleküle in den elektrostatischen Kräften zu finden sein. Im Kapitel „*Strukturmodell für die EC5T/Ag(111)*“ wird darauf gesondert eingegangen.

Dünne Filme π-konjugierter Moleküle, Oligomere oder Polymere werden mit dem Ziel untersucht, ein grundlegendes Verständnis ihrer optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften zu gewinnen. Ein wichtiger Grund für dieses Interesse sind die Einsatzgebiete in der technischen Anwendung als Beispiel lichtemittierender Dioden (LED). Eine sehr wichtige Frage zur Optimierung der technischen Lichtausbeute liegt im Einfluß der molekularen Pakkung auf der Metalloberfläche sowie in den gegenseitigen Wechselwirkungen Adsorbat-Substrat, die sich auf den Wirkungsgrad der Luminiszenz auswirken. Luminiszenzeigenschaften treten in Oligophenen ab der 3. Monolage auf [Sok00]. Eine wichtige Grundvoraussetzung für das epitaktische Aufwachsen mehrerer geordneter Schichten liegt in der

Übereinstimmung der Gitterparameter der Elementarzelle der Oberflächenstruktur mit der Elementarzelle im Volumenkristall. Um mit den konventionellen Baugruppen konkurrieren zu können oder diese gar durch verbesserte elektrische und optische Eigenschaften völlig zu ersetzen, bedarf es eines grundlegenden Verständnisses des Zusammenhangs zwischen der inneren Struktur organischer Dünnfilme, sowie ihres Verhaltens auf verschiedenen Substratunterlagen. Dazu sind zunächst eine Folge von Experimenten unter Verwendung unterschiedlicher organischer Moleküle aromatischer Art notwendig, die hochgeordnete Strukturen auf verschiedenen Substraten mit unterschiedlichen terminierten Oberflächen bilden. Die hohe Ordnung der Filme bewirkt neben der Erhöhung des Wirkungsgrades dieser elektronischen Bauteile auch eine drastische Verlängerung der Lebensdauer.

Struktur des EC5T-Moleküls

Dieses Molekül besteht aus fünf Thiophenringen ($S(CH_4)$), die unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome an den Positionen #2 und #5 untereinander verbunden sind. Zur Stabilisierung dieses Moleküls werden zwei Zyklohexenringe jeweils an den beiden äußeren Thiophenringen des Moleküls an den Positionen #5 und #4 bzw. #2 und #3 benötigt (Abbildung 22). Das Molekül liegt in der Gasphase in mehreren Konformationen vor: Sowohl in einer all-trans-Konformation (Abbildung 22) als auch in verschiedenen cis-Konformationen. In der all-trans-Konformation liegen die S-Atome der Thiophenringe antiparallel zueinander. Werden die beiden unmittelbar am zentralen Ring angrenzenden Thiophenringe um 180° in der Betrachterebene (Abbildung 22) gedreht, so überführt man die all-trans-Konformation des EC5T-Moleküls in eine der cis-Konformationen. Die resultierende Energiedifferenz zu den nicht-all-trans-Konformationen ist sehr gering. Schon die Energiebilanz der cis-Konformation zweier Thiophenringe ist nach quantenchemischen Berechnungen nur um 5kJ/mol gegenüber der all-trans-Konformation erhöht [Sou98]. Es sollte in dieser Arbeit ursprünglich der Frage nachgegangen werden, welche der Konformationen des EC5T-Moleküls auf Ag(111) vorliegt.

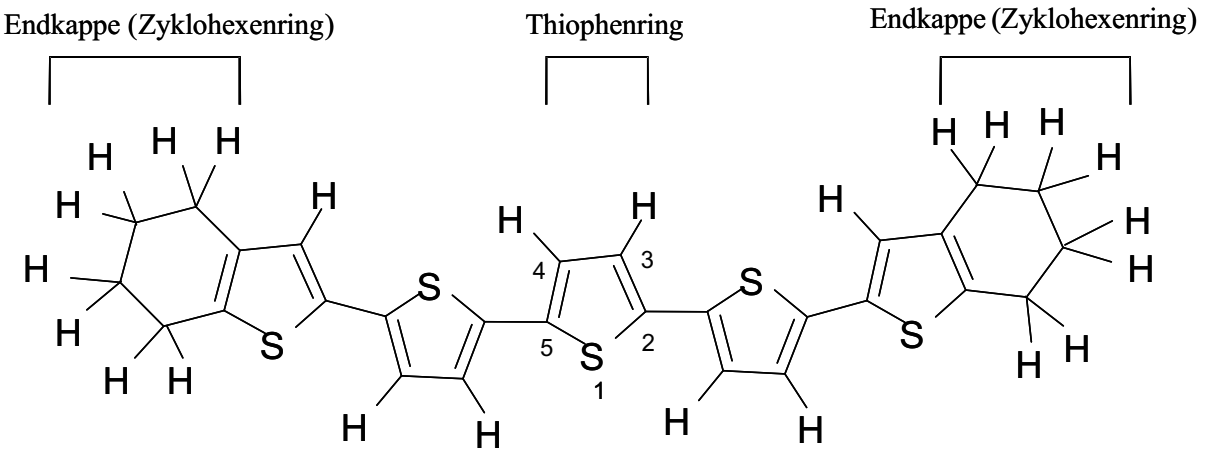


Abbildung 22: Struktur des EC5T "Endcapped-5-Thiophene" - Endkappenstabilisiertes 5-Thiophen in der all-trans-Konformation: Der Schwefel im Thiophenring definiert jeweils die Position #1.

Ziel dieser Untersuchung...

...ist die Bestimmung der Strukturdaten mit Röntgenbeugung zur Ergänzung der bisher veröffentlichten Ergebnisse aus den LEED- und STM-Untersuchungen des EC5T/Ag(111) [Sou96, Vät00]. Erwartet wird ferner die Bestätigung der Aussage das die all-trans-Molekülkonformation vorliegt. Die detaillierte Strukturlösung bleibt weiterhin noch ein Fernziel, jedoch soll in dieser Arbeit der erste Schritt vollzogen werden.

Die Präparation des EC5T/Ag(111)

Die Messungen wurden am NSLS (National Synchrotron Light Source) Brookhaven New York (USA) an der Beamline X22c durchgeführt. Der prinzipielle Präparationsvorgang entspricht in weiten Teilen der Präparation des 5-ClU/Ag(111) – siehe dazu das Kapitel „Darstellung des experimentellen Einzelergebnisses des Uracil/Ag(111)“ - Seite 27. Es ergaben sich jedoch einige technische Schwierigkeiten, deren Auswirkungen zum Teil erst während der Analyse verstanden wurden.

Bei der von [Sou98] angegebenen Sublimationstemperatur des EC5Ts von 190°C konnten keine Auger-(KLL)-Übergänge des Schwefels registriert werden. Dieser Umstand könnte

wahrscheinlich auf eine Fehlfunktion der Temperaturanzeige der Knudsenzellenheizung zurückgeführt werden. Während des gesamten Präparationszeitraums konnte trotz aller Bemühungen kein zuverlässiges Arbeiten des Spannungstransformators sichergestellt werden. Der Transformator verursachte Spannungsspitzen, welche die Heizung in der Knudsenzelle kurzzeitig auf über 360°C regelten, so daß der gesamte in einer Glaskapillare befindliche Probeninhalt an das Blendensystem der Knudsenzelle gelangte und von da aus durch die Hochregelung der Heizung auf über 500°C auf die Silberprobe adsorbierte.

Es waren keine technischen Hilfsmittel vorhanden, die einen direkten Überblick über die Aufdampfrate und die Dicke der Schicht hätten verschaffen können. Als indirektes Hilfsmittel wurde der relative Druckanstieg im Bereich von $\Delta p = 7 \cdot 10^{-10}$ mbar in der UHV-Kammer als Signal des aus der Knudsenzelle evaporierten EC5Ts angenommen. Der Druck in der Kammer während der Datenerfassung betrug ca. $2{,}0 \cdot 10^{-10}$ mbar. Die Bildung der Schicht auf dem Präparationskristall ging aus der Interpretation des S/Ag-Signalverhältnisses der AES-Messung hervor, die im anschließenden Abschnitt vorgestellt wird. Zur Erzeugung einer Monolage EC5T/Ag(111) wurde der maximale Intensitätsabfall in der Antiphasenbedingung der Reflektivität während des Bedampfungsvorgangs abgewartet. Darauf wird im Kapitel „*Aussagen aus der* Reflektivitätsmessung*"* – Seite 89 noch näher eingegangen.

Ein wesentlicher Mangel des verwendeten Diffraktometers war das Fehlen eines LEED-Systems zur Überwachung einer geordneten Überstrukturbildung des aufgedampften EC5T auf der Substratoberfläche. Es war nicht möglich, sich mit den in [Sou98] veröffentlichten Zellparametern der Überstrukturzelle des EC5T/Ag(111), in situ einen direkten Einblick in die Qualität der Oberflächenstruktur zu verschaffen. Dies wurde erst nach den neu bestimmten Matrixparametern der Überstruktur über die Halbwertsbreite des (100)-Oberflächenreflexes durch SXRD realisiert. Daraus konnte die durchschnittliche Größe der vorliegenden Domänen auf der Silberkristalloberfläche berechnet werden, was das Fehlen eines LEED-Systems kompensierte.

Experimentelle Ergebnisse

Ergebnisse der der AES-Messung

Die Adsorption von EC5T wurde mit Augerelektronenspektroskopie (AES) während des Aufdampfens verfolgt. Die zeitliche Veränderung der Signalhöhen, sowohl vom Adsorbat als auch vom Substrat während des Bedampfungsvorgangs zeigt die Zunahme der Bedeckung. Beide Signalhöhen (Adsorbat und Substrat) werden zueinander ins Verhältnis gesetzt, um die Schwankungen der Intensität des Elektronenprimärstrahles zu eliminieren. Abbildung 23 (oben) zeigt einen deutlichen Knick im zeitabhängigen Verlauf des Schwefelsignals während der Adsorption des EC5T. Das Silbersignal bleibt annähernd konstant. Das Auftreten eines Knicks ist nach [Arg89] ein typischer Indikator für die Bildung einer Monolage mit anschließendem Wachstum der zweiten Lage mit verringertem Haftkoeffizienten oder für das Wachstum von Inseln, das bedeutet, ein simultanes Multilagenwachstum. Die Möglichkeit, daß es nach einer Monolage zu keiner weiteren Adsorption von EC5T-Moleküle kommt, mit der das Auftreten des Knickes ebenfalls begründet werden könnte, scheidet aus den zeitabhängigen Intensitätsmessung der Reflektivität aus (Abbildung 29), auf die nachfolgend in diesem Kapitel noch näher eingegangen wird. Die Bedampfungszeit zum Erreichen dieses Knicks kann somit die Zeit für eine Ausbildung einer monomolekularen Schicht sein.

Es sei an dieser Stelle betont, daß diese Vorgehensweise die Gefahr birgt, daß durch den Elektronenstrahl des AES mit einer Einstrahlenergie von ca. 3 keV die Adsorbatschicht zerstört wird, und damit tatsächlich etwas ganz anderes gemessen wird als die „Belegung“ mit EC5T-Molekülen, z.B. Molekülfragmente oder nur die Schwefelatome. Da die Schlußfolgerungen auf der Grundlage dieses Experiments alleine nicht eindeutig sind, wurde deswegen in dieser Arbeit die Reflektivität während der Präparation der Molekülschicht in situ gemessen (siehe Kapitel *„Beobachtungen am Antiphasenpunkt“* - Seite86).

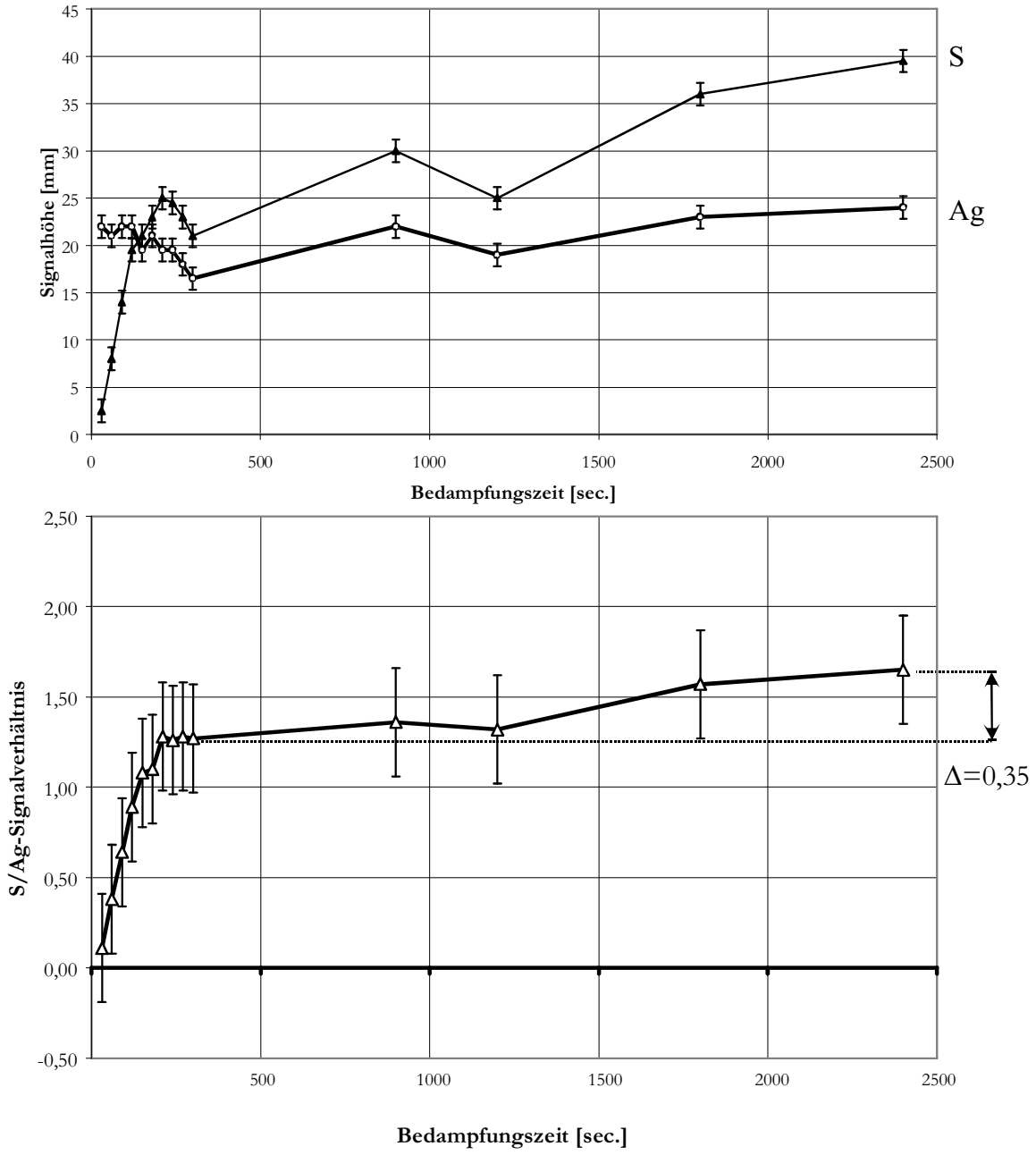


Abbildung 23: AES-(KLL)-Übergänge des Schwefel und die (MNN)-Übergänge des Silbers während der Bedampfung der Ag(111)-Fläche mit EC5T. Oben: Die gemessenen Amplituden der AES-Signale von S und Ag in Abhängigkeit der Bedampfungsdauer. Die Fehlerbalken wurden aus den Abeichungen der wiederholten AES-Messungen an der reinen Silberoberfläche bestimmt. Unten: Darstellung des S/Ag-Peakverhältnisses auf der selben Zeitskala wie oben. Der kontinuierliche Anstieg dieses Verhältnisses nach Erreichen der vermuteten Monolage zeigt die Adsorption weiterer Moleküle entweder mit vermindertem Haftkoeffizienten oder Inselbildung.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde das S/Ag-Signalverhältnis während der Desorption beobachtet (Abbildung 24). Aus [Sou98] ist bekannt, daß nach dem Aufheizen der Probe auf eine Temperatur ab 100°C alle Adsorptionsschichten bis auf diejenige, die direkt mit der Substratunterlage verbunden ist, zu desorbieren beginnen. Auch eine anschließende Temperaturerhöhung bis 250°C bewirkt keine Desorption dieser Molekülschicht, was vermutlich auf die Bindung der Schwefelatome zur Silberunterlage zurückzuführen ist. Eine Dissoziation dieser Moleküle ist bei dieser Temperatur sehr wahrscheinlich.

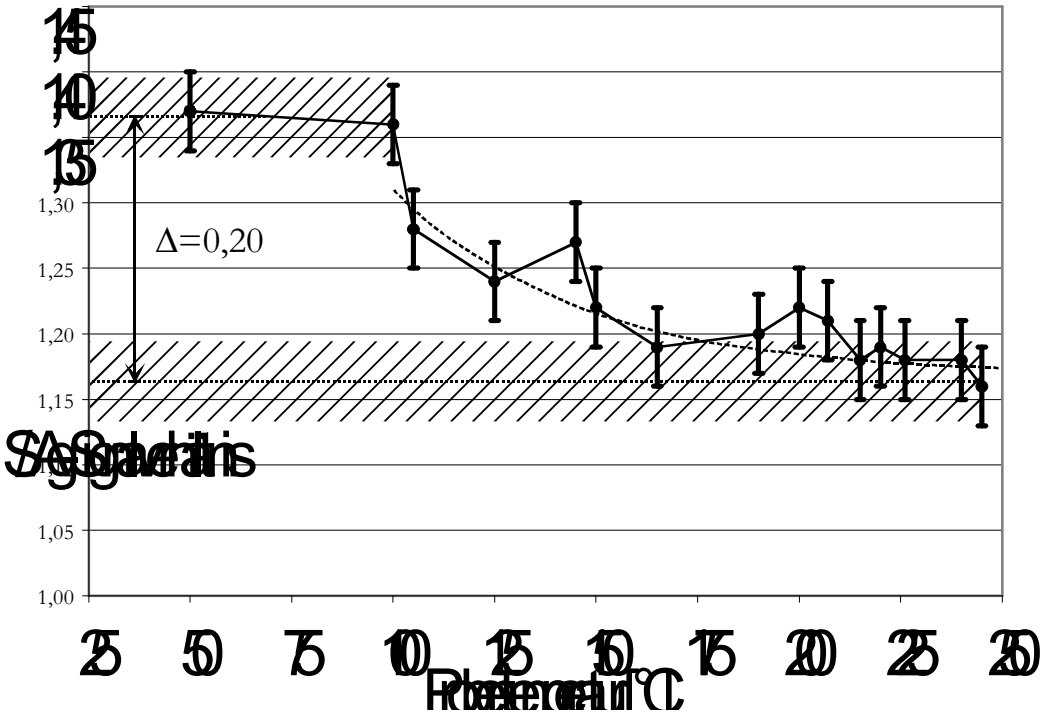


Abbildung 24: S/Ag-Auger-Signalverhältnis während der Desorption der Überstruktur durch Temperaturerhöhung. Der erste Wert dieses Diagramms entspricht dem letzten Wert der vorangegangenen Abbildung. Der Abfall repräsentiert die beginnende Desorption der obersten EC5T-Schichten ab einer Probentemperatur von 100°C. Das S/Ag-Verhältnis fällt bis auf einen Grenzwert von rund 1.16 ab, der sich auch bei längeren Tempern nicht mehr ändert. Die Bedeutung des Differenzwertes wird im Text erläutert. Die schraffierten Bereiche um die Intervallgrenzen entsprechen den Meßfehlern und sollen dem Betrachter als optische Hilfe dienen.

Der erste Wert des in Abbildung 24 dargestellten S/Ag-Verhältnisses entspricht dem letzten Wert der Abbildung 23 (unten). Die Differenz (Abbildung 24) zwischen dem Anfangs- und dem Endwert, der ab einer Temperatur von etwa 225°C erreicht wird, ist in etwa vergleichbar mit der Zunahme beim Aufdampfen nach dem Erreichen der Monolage (Abbildung 23 (un-

ten)). Dies bestätigt die Annahme einer verbleibenden Monolage EC5T nach Aufheizen der Probe auf ca. 225°C.

Bestimmung der Zellmetrik

Gemessen werden konnten insgesamt nur 113 Reflexintensitäten. Davon zehn (hk0)- sowie sieben Überstrukturstäbe im Bereich $\ell = 0{,}15$ bis 2,25. Die gemessenen (hk0)-Reflexe sind in Abbildung 25 indiziert dargestellt. Eine vollständige Strukturlösung ist mit diesem Datensatz nicht durchführbar. Das ursprüngliche Ziel dieser Experimente, die Konformation der Moleküle zu bestimmen, um die quantenchemischen Berechnungen zu bestätigen, konnte nicht erreicht werden. Es kann auch nicht mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen werden, daß durch den Defekt an der Spannungsversorgung der Kapillarheizung in der Knudsenzelle eine thermisch bedingte Aufspaltung der EC5T-Moleküle stattgefunden hat. Für eine durch die Röntgenstrahlung induzierte Desorption dieser Moleküle konnte in der Arbeit kein Hinweis gefunden werden. Mit hoher Wahrscheinlichkeit besitzt der Synchrotronstrahl keinen destruktiven Einfluß auf die Molekülstruktur des EC5T. Dies zeigte eine Langzeitmessung des (1 1 0)-Überstrukturreflexes, dessen Intensität bei einer Bestrahlung über mehrere Stunden hinweg kaum um 5% abnahm. Trotzdem wurde die Probe alle 12 Stunden neu präpariert.

Es ist demnach davon auszugehen, daß die EC5T-Moleküle aufgrund ihrer thermischen Stabilität im wesentlichen intakt auf der Silberunterlage adsorbiert sind. Zudem ergaben sich bei der qualitativen Strukturanalyse unter dieser Annahme durchaus plausible Ergebnisse.

Eine wichtige Kenntnis ist die Korrektur der Zellparameter und der Symmetrie der in [Sou98] vorgestellten Überstruktureinheitszelle. Nach der Messung des (1 0 0)- sowie des (1 1 0)-Überstrukturreflexes wurde über die Extrapolation der (0 1 0)-Reflexposition die folgende Überstrukturmatrix ermittelt – die daraus resultierenden Zellgitterparameter sind weiter unten in der Tabelle aufgeführt:

$$\underline{\underline{M}} = \begin{pmatrix} 2{,}6394 & 1{,}1533 \\ 3{,}0624 & 18{,}8865 \end{pmatrix} \tag{1.19}$$

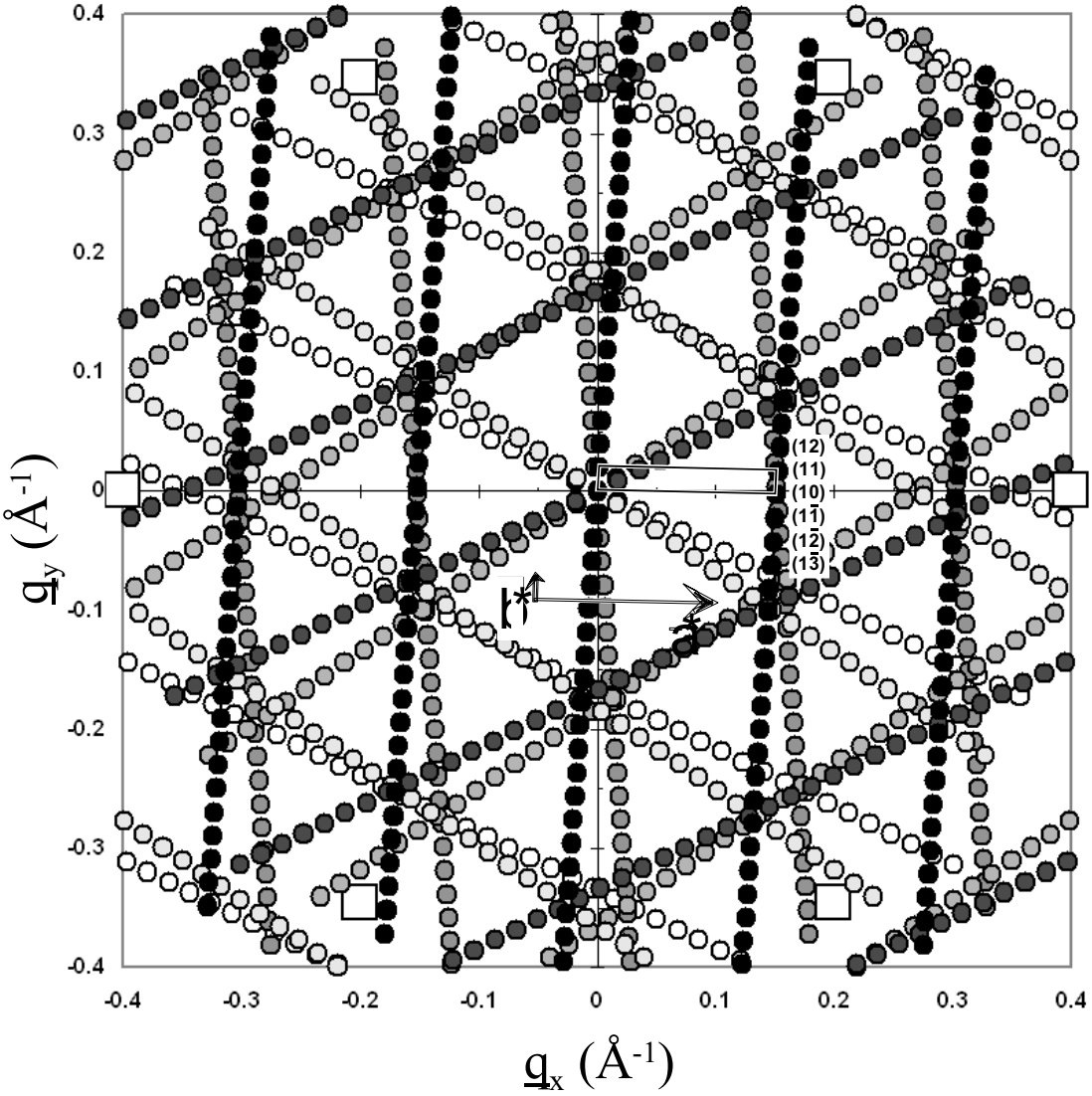


Abbildung 25: (hk0)-Ebene des reziproken Gitters des EC5T/Ag(111). Die großen weißen Quadrate repräsentieren jeweils die erste Ordnung des Ag(111)-Oberflächenreflexes. Jeder verwendete Grauwert eines Symbols steht für einen Satz reziproker Gitterpunkte aus einer der sechs möglichen Domänen. Die Einheitszelle einer Domäne (schwarze Punkte) ist durch ein Parallelogramm dargestellt; die Vektoren des reziproken Gitters sind durch Pfeile definiert. Die indizierten (hk0)-Punkte geben die Positionen der gemessenen Überstrukturintensitäten im reziproken Raum an, die in Abbildung 27 gezeigt ist.

Daraus lassen sich die Zellparameter ableiten, die in der untenstehenden Tabelle aufgeführt sind. Die Fläche der Elementarzelle der Überstruktur ist somit 46,3 mal größer als die der (1 x 1)-Zelle der Silberoberfläche. Innerhalb der Fehlergrenzen stimmen die Längen der Translationsvektoren mit denen der LEED-Analyse [Sou98] überein. Die größte Diskrepanz ist aber eine signifikante Abweichung vom angegebenen Winkel von 90,2°.

Parameter EC5T/Ag(111)	**X22c /NSLS Brookhaven** *(SXRD)*	**[Sou98]** *(LEED)*
$\mathbf{a_0}$	6,623Å ±0,005	6,6Å
$\mathbf{b_0}$	50,721Å ±0,005	51,3Å
γ	85,5° ±0,5	90,2°
Fläche	334,8Å^2	334,5Å^2
Ebenengruppe	p1 (p2 Pseudosymmetrie)	P1g1

Aus den Daten der Röntgenbeugung ergibt sich somit eine neue Zellmetrik, die zu einem exakteren Überstrukturbild führt, welches die Abbildung 25 als Simulationsberechnung zeigt. Jede Graustufe repräsentiert dabei eine eigene Domäne aus einem gleichen Satz Überstrukturreflexe. Die weißen Quadrate in dieser Grafik symbolisieren die Ag-Grundgitterstäbe. Die reziproken Gittervektoren sind durch Richtungspfeile dargestellt. Der Winkel zwischen den Vektoren des reziproken Gitters weicht mit 85° signifikant von den beobachteten LEED-Messungen ab, so daß definitiv die p1g1-Ebenensymmetrie der Überstrukturzelle auszuschließen ist. Die in [Sou96] angestellten Beobachtungen werden auf die Verwendung eines durch die konventionell bedingte Bauweise schwach auflösenden LEED-Systems sowie auf die Analyse der im allgemein etwas verzerrten STM-Bilder zurückgeführt, deren Ergebnisse durch Einsatz eines SPA-LEED-Systems (Spot Profile Analyis-LEED) auch präziser ausgefallen wären.

Im Vergleich dazu die in [Sou98] publizierte Überstrukturmatrix:

$$\begin{pmatrix} 2,6 & 1,0 \\ 2,6 & 18,8 \end{pmatrix} \tag{1.20}$$

Mit dem in [Sou98] verwendeten konventionellen LEED-System (Abbildung 26 zeigt das dazugehörige LEED-Beugungsbild der EC5T/Ag(111)-Überstruktur) liegen die Meßfehler zwar im Bereich der Meßgenauigkeit, jedoch weichen die von den SXRD gemessenen Matrixparameter aufgrund des wesentlich höheren Auflösungsvermögens signifikant vom d_{21}-Wert in (1.20) ab. Damit ist auch der Widerspruch zwischen dem Winkel von 90,2° zwischen den Translationsvektoren und der gleichzeitig beobachteten p1g1 aufgelöst. Die deutliche Abweichung zwischen dem aus den STM-Bildern ermittelten Zellwinkel und dem aus der

SXRD hervorgegangenen, kann in erster Linie auf die zum Teil stark verzerrten STM-Aufnahmen zurückgeführt werden.

Abbildung 26 präsentiert ein LEED-Bild einer sehr gut geordneten EC5T/Ag(111)-Struktur [Sou96]. Auf einem niedrigen Untergrund sind scharfe Reflexe zu beobachten, die jedoch in ihrer Intensität allgemein sehr schwach ausgebildet sind. Leider ist darauf keine höhere Reflexreihe als h=1 abgebildet, was aber darauf zurückzuführen ist, daß die Oberflächenstruktur durch den starken Einfluß der LEED-Elektronen zerstört wird [Sou96]. Somit konnten keine Energien über 25eV zur Aufnahme und Analyse der LEED-Elektronenbeugungsintensitäten verwendet werden. In unserem Experiment stand kein LEED-System zur Verfügung, so daß sich die Ausbildung einer geordneten Schicht nicht beobachten ließ.

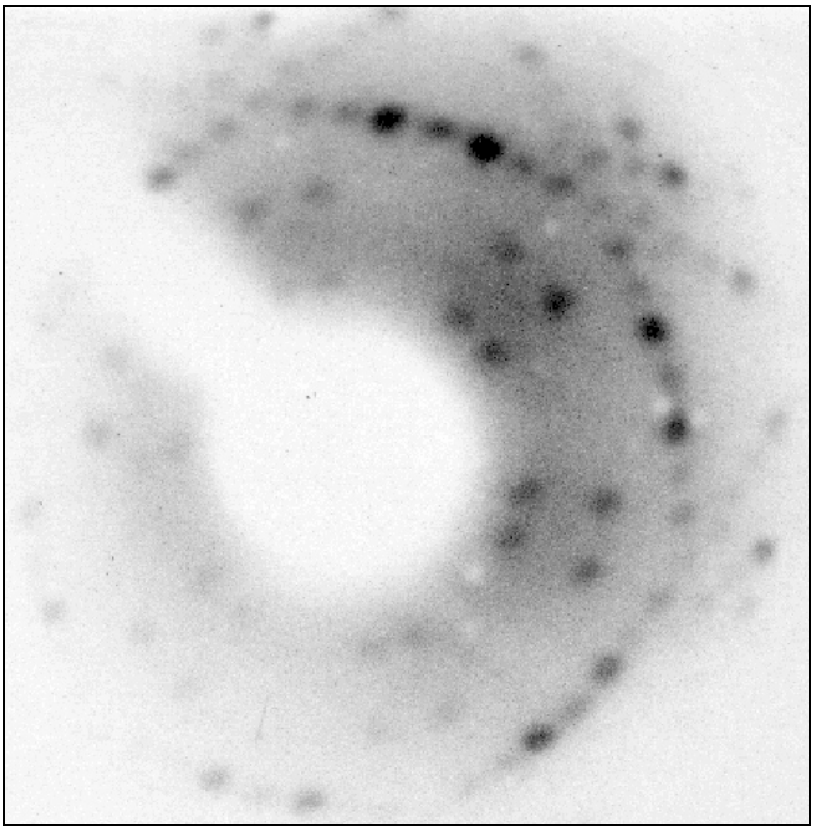


Abbildung 26: Beobachtetes LEED-Bild der adsorbierten Überstruktur des EC5T/Ag(111) bei 25 eV [Sou96].

Die beobachtete Inkommensurabilität kann mit der großen Dominanz der intermolekularen Kräfte erklärt werden [Sou98]. Dies erscheint auf den ersten Blick etwas verwunderlich, da ein EC5T-Molekül auf etwa 20 Silberatomen liegt und mit starken kovalenten Bindungen der S-Atome zwischen den Ag-Atomen zu rechnen ist. Offensichtlich ist die Adsorption der neu

ankommenden Moleküle auf bestimmte, energetisch bevorzugte, Positionen auf der Silberunterlage weniger relevant. Der Energiegewinn durch eine lagespezifische (d.h. kommensurable) Position des Adsorbates muß wesentlich geringer sein als der Anlagerung der Moleküle in Abhängigkeit ihrer lateralen Kräfte innerhalb der Schicht. Es zeigt sich eine offensichtlich geringe laterale Korrugation des Oberflächenbindungspotentials der Silberoberfläche.

Es ist eher nicht anzunehmen, daß durch einen Stromstoß kurzzeitig verursachte Überhitzung der Heizung in der Knudsenzelle, zu Punktdefekten innerhalb der Adsorbatschicht führte, die ihrerseits Verzerrungen im Molekülgitter bewirkt hätten. Eine Adsorption (teil-) dissoziierter Moleküle durch die Überhitzung ist angesichts der beobachteten Zellmetrik ebenfalls eher auszuschließen. Da die Überstrukturzelle des EC5T annähernd eine p1g1-Oberflächensymmetrie besitzt, sind durch diese Bedingung alle ungeraden (0 k 0)-Reflexindizes in ihrer Intensität sehr schwach. Zusätzlich werden durch die thermische Bewegung der Atome die Reflexe stark gedämpft, so daß die Intensität des (0 3 0)-Reflexes nicht mehr gemessen werden konnte. In [Sou98] wird davon ausgegangen, daß bei einer Temperatur von –60°C keine Molekülbewegungen auf der Ag(111)-Oberfläche stattfinden. Die Abbildung 27 zeigt, daß schon die Reflexposition $k = 4$ nicht mehr gemessen werden konnte, da diese Position schon zu weit vom Ursprung entfernt liegt. Letztlich lassen sich darüber keine sicheren Aussagen treffen.

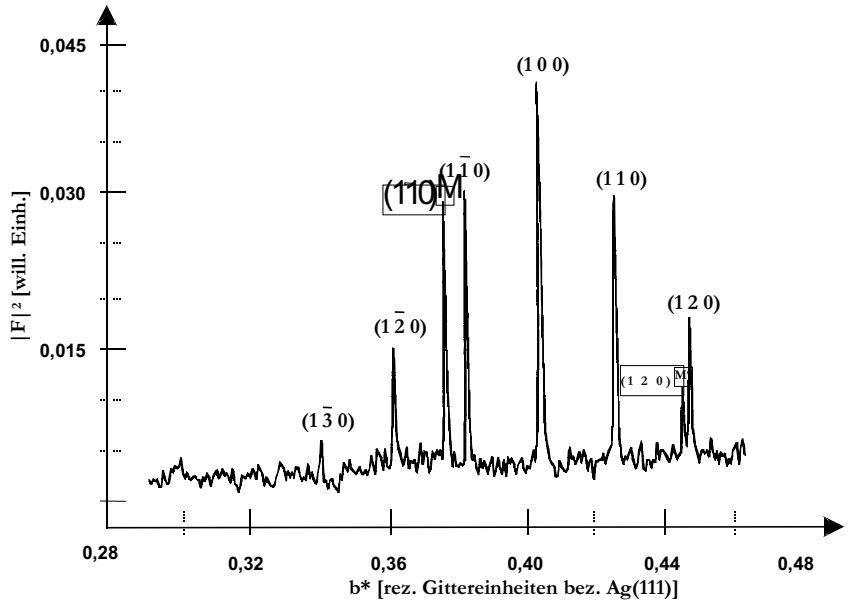


Abbildung 27: Longitudinalscan über die (h=1)-Reflexreihe des adsorbierten EC5T. Die Reflexprofile sind schmal und gut von dem Reflexsatz einer Domäne, die sich durch Spiegelung an der senkrecht zur b*-Grundgitterachse des Silbergitters stehenden Spiegelebene erhalten wird, getrennt. Die Indizierung dieser Domäne ist durch ein ‚M' gekennzeichnet.

Abbildung 27 zeigt die Röntgenoberflächenmessung einer getemperten EC5T-Schicht. Darin sind die gut getrennten Reflexe von zwei Domänen wiedergegeben. Der Index ‚M' kennzeichnet die Domäne, die von der betrachteten Domäne senkrecht zur b*-Grundgitterachse der Unterlage gespiegelt ist.

Zur Bestimmung der relativen Atomabstände in der projizierten Pattersonfunktion reicht dieser Datensatz nicht aus. Die Anzahl der notwendigen Strukturfaktoren zur Berechnung einer Pattersonfunktion ist zu gering. Dadurch sind keine Detailinformationen über die relativen Atomabstände zwischen den S-Atomen oder innerhalb der Thiophenringe auflösbar.

Bestimmung der Oberflächensymmetrie

Ein Vergleich der Intensitäten der in Abbildung 28 gezeigten symmetrisch äquivalenten Überstrukturstäbe zeigt eine über den gesamten Verlauf qualitativ übereinstimmende Intensitätsverteilung, die aber auch systematische Abweichungen aufweist. Die Abweichungen zwischen dem Intensitätsverlauf des $(\bar{1}00)$- und des (100)-Überstrukturstabes zeigen nur eine angenäherte p2-Symmetrie (psdeudo-Symmetrie). Die gemessene Oberflächensymmetrie weicht demnach von den vorgeschlagenen Modellen in [Sou98] ab.

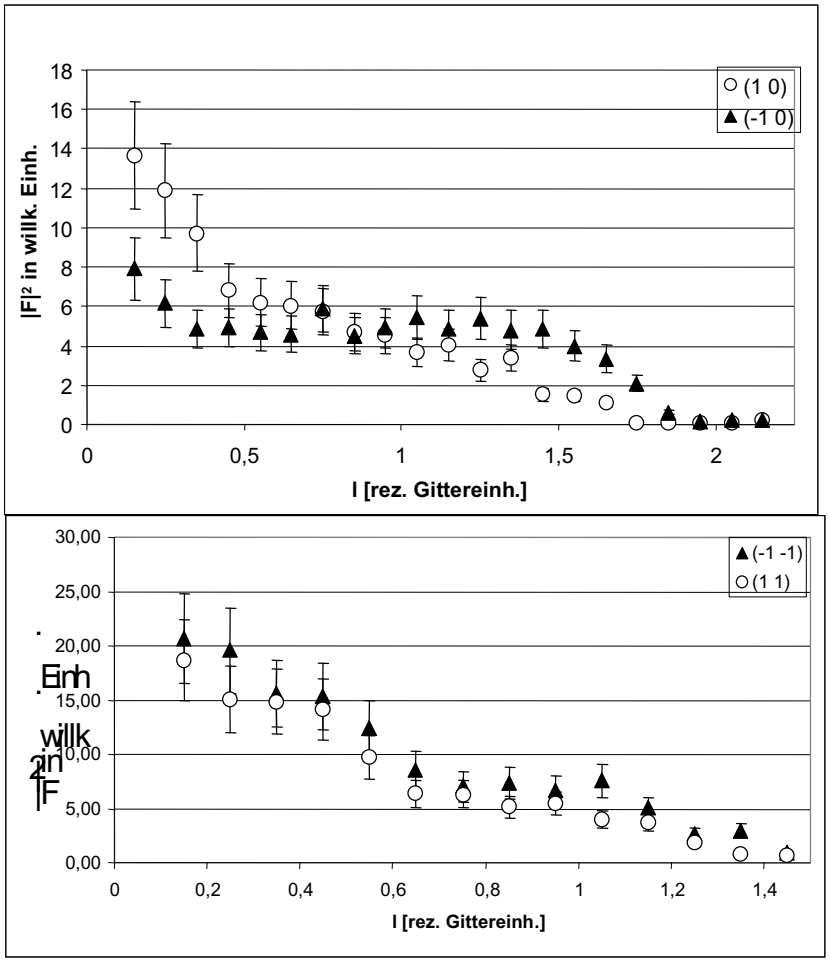


Abbildung 28: Vergleich der symmetrisch äquivalenten Überstrukturstäbe des EC5T. Aufgrund der ähnlich verlaufenden Intensitätsverteilungen entlang dieser Stäbe wird von einer pseudo - p2 symmetrischen Überstruktur ausgegangen.

Der nicht kontinuierliche Abfall der Intensität als Funktion von L weist auf einen Streubeitrag einiger zur Substratoberfläche im unterschiedlichen Abstand befindlichen Atomgruppen hin, was in erster Linie mit einer Verkippung der Endkappen sowie der Thiophenringen erklärt werden könnte. Ein entsprechendes Modell ist in Abbildung 35 - Seite 100 veranschaulicht.

Beobachtungen am Antiphasenpunkt

Die Reflexbedingung für das Silber in der hexagonalen Aufstellung der Einheitszelle der (111)-Oberfläche lautet $(-h+k+l)=3n$ mit {n = 1; 2; 3; ...}, was an der Stelle L = 3 im (00L)-Stab zu einem Intensitätsmaximum und an den Positionen L = 1.5; 4.5; ... zu einem Minimum (Antiphasenpunkt) führt (Abbildung 30). An der Stelle L = 1.3 wurden die Mes-

sungen während des Bedampfens in dieser Arbeit durchgeführt, da die Intensität an dieser Position sehr sensibel auf Oberflächenveränderungen reagiert. So beobachtet man an dieser Stelle ein Schichtwachstum wenn die Probe 40 min lang bedampft wird. Die Abbildung 29 zeigt den Intensitätsverlauf der Reflektivität an der Stelle (0 0 1,3) über diesen Zeitbereich.

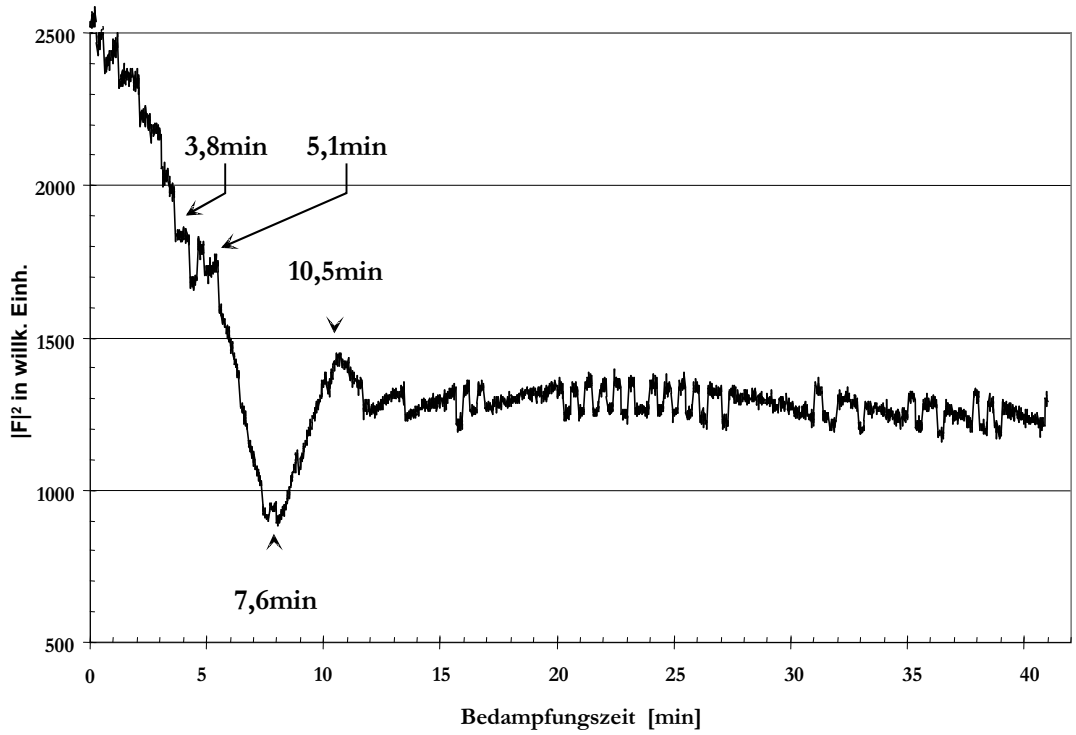


Abbildung 29: Der beobachtete Intensitätsverlauf in der Nähe des Antiphasenpunkts der Reflektivität des Silbers bei (0 0 1,3). Das zwischen den Aufdampfzeiten 3,8 min. und 5,1 min. befindliche Plateau konnte reproduzierbar gemessen werden. Die Messung der Reflexintensitäten der Überstruktur des EC5Ts erfolgte im absoluten Minimum nach 7,6 min. Bedampfung.

Das Plateau, das im Bereich zwischen 3,8 und 5,1 Minuten reproduzierbar auftritt, wurde auf einen Intensitätsbeitrag durch die Relaxation der obersten Silberschicht [Mor01] zurückgeführt. An dieser Stelle konnten schon Überstrukturintensitäten des EC5T beobachtet werden, jedoch gingen wir im Experiment davon aus, daß es sich hierbei um eine Adsorptionsschicht von weniger als einer Monolage handeln könnte. Eine destruktive Interferenz kommt im allgemeinen dadurch zustande, daß eine vollständige adsorbierte Monolage im Abstand der halben Ag-Gitterperiode in [111]-Richtung des Substrates vorhanden ist. Bei organischen Molekülen wird von einer ‚dichten Packung' gesprochen, wenn sie sich bis zu ihren van-der-Waals-Abständen annähern. In diesem Fall liegt das EC5T ca. 3,5Å über der Silberoberfläche – ein für organische Überstrukturen plausibler Wert. Diese destruktive Interferenz führt zu

einem Minimum am Antiphasenpunkt [Ock01, Gie01]. Von dieser Annahme ausgehend wurde der Bedampfungsvorgang an dieser Stelle beendet und mit der Messung der Überstrukturintensitäten begonnen. Die Inkonsistenz der Dauer für die Bildung einer Monolage, die aus der Reflektivität festgestellt wurde (ca. 7,6 min) gegenüber den AES-Messungen (ca. 3,5 min), kann auf die technischen Probleme der Heizregelung während des Bedampfungsvorgangs zurückgeführt werden. Wahrscheinlicher jedoch ist die schon bereits diskutierte prinzipielle Problematik der AES-Messungen an organischen Substanzen, so daß sich die AES-Messungen mit denen der Reflektivitätsdaten schwer vergleichen lassen. Das lokale Maximum, das in der Abbildung 29 bei etwa 10,5 min beobachtet wird, wird mit der Bildung einer zweiten Monolage des EC5Ts, die nun phasengleich zur Silberunterlage streut, erklärt. Die auffallenden regelmäßigen Modulationen, die in kurzen Intervallabständen in der Grafik zu beobachten sind (etwa im Bereich des Terrassenniveaus oder auf der Zeitskala bei 20 min bis 28 min) sind auf ein Zusammenbrechen der Detektorspannung zurückzuführen.

.

Diskussion der EC5T-Oberflächenstruktur

Sehr wahrscheinlich ist die hohe Substrattemperatur von 80°C ([Sou98]: –60°C während der Datenerfassung) für die hohe thermische Beweglichkeit der Moleküle auf der Silberoberfläche verantwortlich, die dazu geführt hat, daß nur wenige Überstrukturintensitäten beobachtet werden konnten. Es war am verwendeten Röntgendiffraktometer kein Probenkühlsystem vorhanden, um den Abkühlprozeß auf wenigstens Raumtemperatur zu beschleunigen bzw. die ideale Meßtemperatur zu erreichen. Ein hoher Temperaturfaktor beschreibt die Auswirkungen der „Verschmierungen“ auf die Intensität der Beugungsreflexe, so daß die Streukraft mit zunehmenden $q_{||}$ sehr stark gedämpft wird.

Aussagen aus der Reflektivitätsmessung

In Abbildung 30 fällt ein deutlicher Intensitätsabfall im Bereich $0.5 \le L \le 1.5$ auf. Das Minimum liegt bei L = 1.0. Der Intensitätsabfall liegt in der Streuung der Schicht begründet, die mit dem Volumenbeitrag des Silbers interferiert und einen Abstand von der Unterlage besitzt, der ungefähr einer halben Gitterperiode des Silbers in [111]-Richtung entspricht.

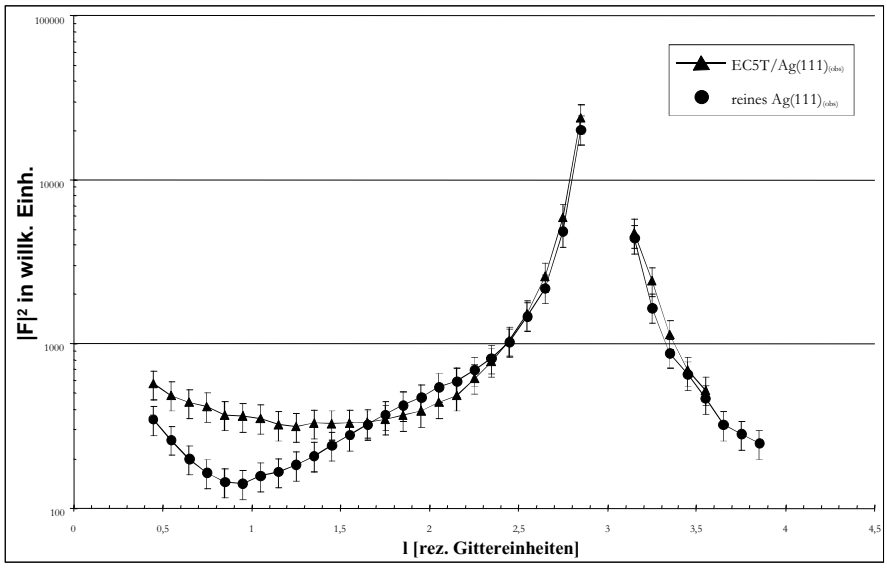


Abbildung 30: Vergleich des CTR des reinen Silbers mit dem CTR der EC5T bedeckten Silberoberfläche. Der Abstand der Bedeckung von der Unterlage ist auf z(EC5T) = 0,48 geschätzt. Die durchgezogenen Linien stellen dabei keine Kurvenanpassung dar, sondern eine Hilfslinie für das Auge.

Im Folgenden soll die Intensität des (00L)-Stabes qualitativ abgeschätzt werden. Der allgemeine Formelansatz dazu lautet für die Intensität in Abhängigkeit von L mit $\left(n \in \{-\infty, 0\}\right)$ für einen halbunendlichen Kristall:

$$\left|F(00L)\right|^2 = \left| \underbrace{\sum_{n=-\infty} \left(e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot n} \cdot F_{(00L)}\right)}_{F_{Substrat}} + \underbrace{\sum_{j} \left(\Theta_j \cdot f_j \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_{Ads}}\right) \cdot \underbrace{e^{2\cdot\pi\cdot\left\langle u_j^2\right\rangle\cdot H_{hkl}^2}}_{Temperaturfaktor}}_{F_{Adsorbat}} \right|^2 \qquad (1.21)$$

In die Formel mit einbezogen ist der Temperaturfaktor. $\left\langle u_j^2 \right\rangle$ stellt dabei die mittlere quadratische Abweichung der Atome aus ihrer idealen Position dar - H_{hkl} den Abstandsvektor eines reziproken Gitterpunktes vom Ursprung des k-Raums mit $H_{hkl} = h \cdot a^* + k \cdot b^* + l \cdot c^*$. Eine weitere Komponente zum Intensitätsbeitrag ist der Atomformfaktor f_j der das Streuvermögen der einzelnen Atomsorten widerspiegelt.

Da es sich bei dem Probenkristall um einen halbunendlichen Kristall, d.h. einem Kristall mit einer Oberfläche handelt, ist die Anzahl der Schichten von $-\infty$ auf 0 begrenzt. Der Schichtabstand der parallel zur Oberfläche verlaufenden Schichten dieses Kristalls ist in c_{Sub} festgelegt. q_z ist der zur Oberfläche senkrechte Impulsübertrag mit dem Betrag: $q_z = L \cdot c^*$.

Zum Streubeitrag der Unterlage addiert sich kohärent die Streuamplitude der adsorbierten Schicht. Dieser Beitrag ist linear von der Bedeckung θ_j abhängig. $\theta_j = 1$ entspricht dabei einer Monolage. Die Monolage wird definiert als eine geschlossene Schicht organischer Moleküle. Neu dazukommende Moleküle bilden ihrerseits oberhalb dieser Schicht eine neue Ebene. Für den Strukturfaktor ergibt sich:

$$\left|F_{(00\ell)}\right| = \left| \underbrace{F_{(00\ell)_{Ag}}^{CTR}}_{Substratbeitrag} + \underbrace{\theta_{EC5T} \cdot \frac{F_{(00\ell)_{EC5T}}}{A}}_{EC5T-Beitrag} \right| \qquad (1.22)$$

A ist die Determinante der Zellmetrik des EC5Ts. Dieser normiert den Streubeitrag der Überstrukturzelle auf den Streubeitrag der $Ag(1x1)$-Zellmasche auf eine gemeinsame Skaleneinheit. $F_{(00L)}$ ist von der Bedeckung θ abhängig ($\theta \in \{0;1\}$). Dabei entspricht der Wert $\theta = 1$

genau einer Bedeckung von einer Monolage. Für den Strukturfaktor $F_{(00L)_{EC5T}}$ gilt in dieser speziellen Näherung die Summe des Streuvermögens der in der Adsorbatschicht beteiligten Atomsorten *j* und errechnet sich wie folgt:

$$F_{(00L)_{EC5T}} = 2 \cdot \sum_{j=1}^{3} \left(f_j \cdot e^{2\pi i \cdot l \cdot z_j} \right) \tag{1.23}$$

Der Atomformfaktor f_j beschreibt das Streuvermögen der einzelnen Atomsorten und steht an dieser Stelle in erster Näherung für die Zahl der Elektronen des streuenden Elementes. Der Vorfaktor ‚2' vor der Summe steht für die Anzahl der Formeleinheiten des Moleküls in der Elementarzelle. z_j definiert den Abstand der jeweiligen Atomsorte j zur Substratunterlage.

Ziel dieser Rechnung ist das Verständnis der Intensitätsabschwächung an der Stelle (0 0 1,3) des Ag-CTR auf etwa ⅓ des anfänglichen Wertes bei gleichzeitiger Annahme einer vollständigen Monolage, welche am Minimum dieses Stabes auftreten soll (siehe dazu auch Abbildung 29 - Seite 87 oder Abbildung 30- Seite 89). Dafür wird die Formel aus (1.22) entsprechend angepaßt:

$$\left|F(00L)\right|^2 = \left| \begin{array}{l} \dfrac{1}{1-e^{-2\pi \cdot i \cdot L}} \cdot \left(1 \cdot \left(e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_1} + e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_2} + e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_3}\right)\right) + \\ + \Theta \cdot \left(\dfrac{f_S}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_4} + \dfrac{f_C}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_5} + \dfrac{f_H}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot L\cdot z_6} \right) \end{array} \right|^2 \tag{1.24}$$

Der Temperaturfaktor ist in dieser qualitativen Abschätzung vernachlässigt. Als Anmerkung sei noch darauf hingewiesen, daß die lateralen Atomkoordinaten x und y hierbei keine Rolle spielen, da die h- und k-Indizes des Ag-CTR null betragen. Die Normierung des Streubeitrages der Überstrukturzelle auf den Streubeitrag der Ag(1x1)-Zellmasche ist im Quotienten $\frac{f_j}{f_{Ag}}$ der jeweiligen Atomspezies j enthalten, wodurch der Divisor A aus Formel (1.22) nicht mehr in Erscheinung tritt. Die in (1.22) durchgeführte Normierung erfolgt durch den Quotienten der beteiligten Elektronen einer Atomsorte in der Überstruktur mit der Determinante ihrer Zellmetrik. Als Ergebnis erhält man die Zahl der Elektronen der Überstruktur jeder Atomspezies j innerhalb einer Ag(1x1)-Zellmasche. In (1.24) wird nun dieser Wert

durch die Anzahl der Elektronen der Ag(1x1)-Zellmasche dividiert, um - angenähert - den Streubeitrag der Adsorptionsschicht pro Silberoberflächenelektron zu erhalten. So ergeben sich folgende Werte für:

$$\frac{f_S}{f_{Ag}} = 0,074;\ \frac{f_C}{f_{Ag}} = 0,154;\ \frac{f_H}{f_{Ag}} = 0,015$$

Die Gesamtzahl der Elektronen in der Elementarzelle des EC5Ts beträgt 512. Dabei entfallen auf den Schwefel 160-, auf den Kohlenstoff 336- und zuletzt auf den Wasserstoff 16 Elektronen. Die Gesamtzahl der Elektronen in der Ag(1x1)-Zellmasche beträgt 47.

In dieser Näherung besteht das EC5T-Molekül aus drei Schichten; einer Schwefel- einer Kohlenstoff- sowie einer Wasserstoff-Schicht (Abbildung 31), die als f_S, f_C sowie f_H in (1.24) auftreten. Die dünn gepunkteten Linien in dieser Figur zwischen den jeweiligen Atomsorten verdeutlichen die Einteilung in Schichten. Um eine destruktive Interferenz der gebeugten Ebenenwellen zu erreichen, muß die EC5T-Molekülschicht einen Abstand zur Oberfläche von einer halben z-Gitterperiode des Silbers in [111]-Richtung einnehmen (‚Gegen-Phase'-Bedingung). Im Fall der maximalen Auslöschung liegt die flache Molekülschicht bei 3,54Å über ihrer Unterlage. Jüngste Messungen an EC4T/Ag(111) ergaben einen senkrechten S-Ag-Abstand von etwa 3,15Å [Kil01]. Da aufgrund der stärkeren Bindungskraft des Schwefels gegenüber dem Kohlenstoff zum Silber eine größere Abstandsverringerung des Schwefels zur Unterlage denkbar ist und als Folge davon eine Verkippung der Thiophenringe zu erwarten ist, wird die S-Schicht mit 3,14Å rund 0,6Å unterhalb der C-Ebene angenommen. Da der Kohlenstoff den größten Streubeitrag des Moleküls liefert, sollte dieser in der Nähe der idealen ‚Gegen-Phase'-Bedingung liegen. Die H-Schicht liegt, um einen weiteren Beitrag zur Abschwächung der Intensität zu liefern, mit 0,07Å oberhalb der C-Ebene.

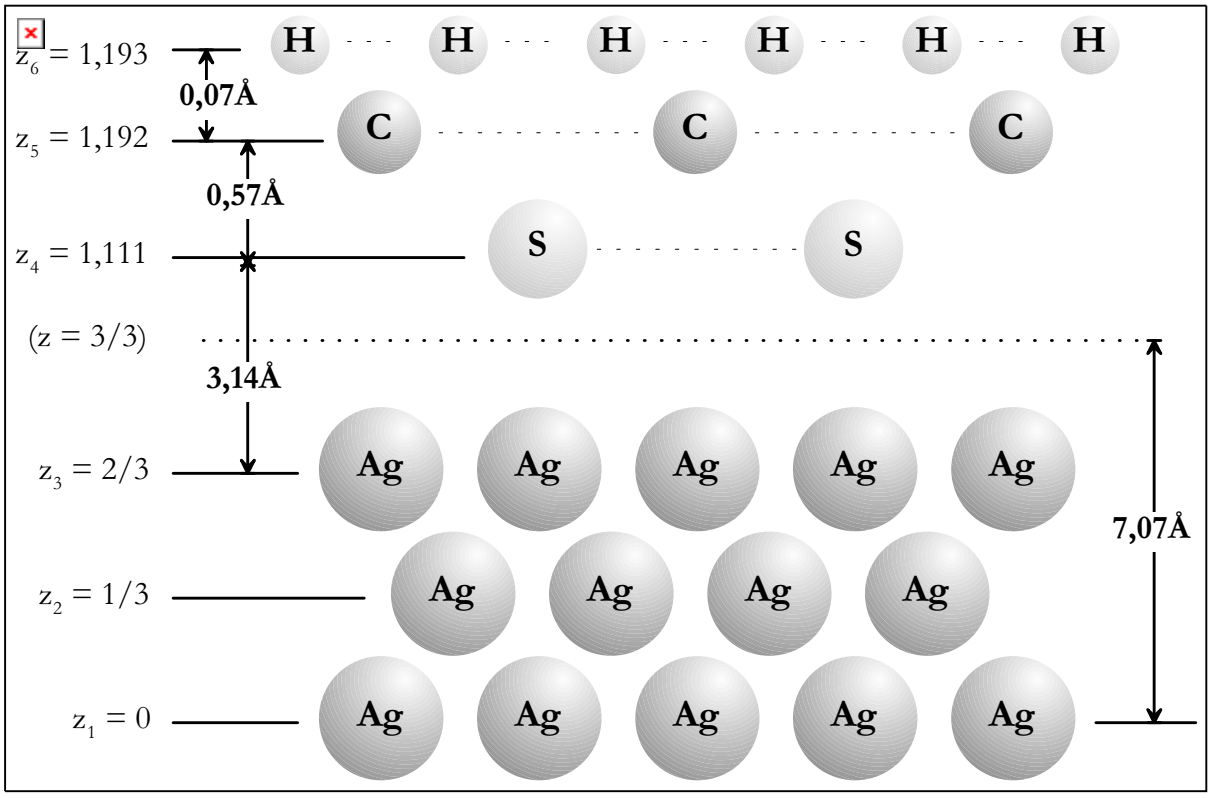


Abbildung 31: Darstellung des 3-Schichtenmodells des EC5T-Moleküls. Darin veranschaulicht sind die $z_{(1-6)}$-Parameter für die rechnerische Abschätzung der Intensitätsabschwächung an der Stelle (0 0 1,3) des Ag-CTR. Diese Figur ist nicht verhältnistreu. Zur Unterstützung des Eindruckes der Schichten sollen die dünn gepunkteten Linien zwischen den einzelnen Atomsorten dienen. Die dick gepunktete Linie zwischen der Schwefelschicht und der Silberunterlage veranschaulicht eine Gitterperiode des Silbers in z-Richtung.

Alle z-Parameter, $z_{(1-6)}$, die aus Abbildung 31 zu entnehmen sind, werden in die Formel (1.24) eingesetzt:

$$\left|F(001.3)\right|^2 = \left| \begin{array}{l} \dfrac{1}{1-e^{-2\pi\cdot i\cdot 1.3}} \cdot \left(1 \cdot \left(e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot 0} + e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot \frac{1}{3}} + e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot \frac{2}{3}}\right)\right) + \\ + \Theta \cdot \left(\dfrac{f_S}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot 1.111} + \dfrac{f_C}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot 1.192} + \dfrac{f_H}{f_{Ag}} \cdot e^{2\cdot\pi\cdot i\cdot 1.3\cdot 1.193} \right) \end{array} \right|^2 \qquad (1.25)$$

Wird die Intensität in Abhängigkeit der Bedeckung θ des Substrates durch die organische Substanz aufgetragen, so kommt es zu einer Abschwächung von der selben Größenordnung (Abbildung 32) wie sie schon im Experiment beobachtet wurde (Abbildung 29 – Seite 87 bzw. Abbildung 30 – Seite 89).

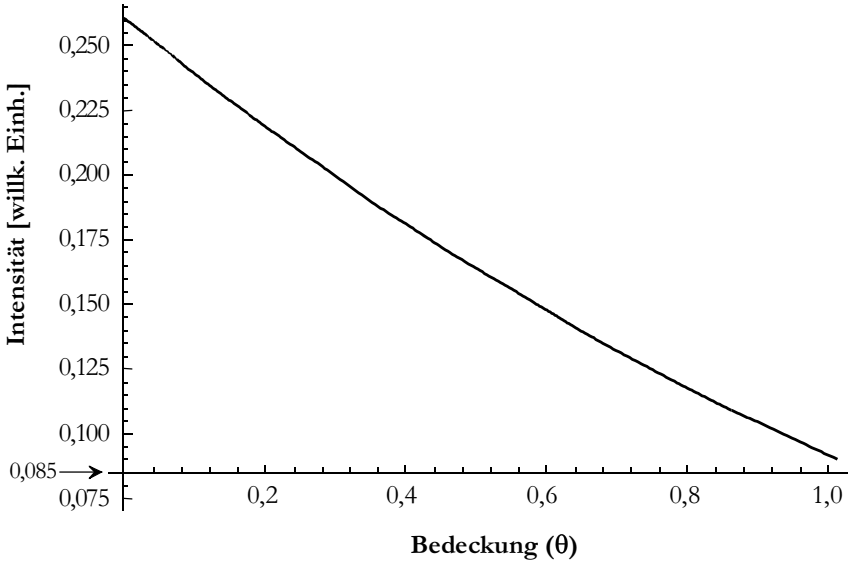


Abbildung 32: Berechnete Abschwächung der Intensität an der Stelle (0 0 1,3) des Ag-CTR in Abhängigkeit der Bedeckung θ. Durch die Annahme einer Monolage EC5T/Ag(111) ist eine Abschwächung der Intensität um rund $\frac{2}{3}$ des anfänglichen Wertes zu erwarten. Die x-Achse verdeutlicht dies, indem sie die y-Achse in der Höhe $\frac{1}{3}$ des Startwertes für die Intensität bei 0,085 schneidet.

Damit ist die Bestätigung erbracht, daß die Existenz einer Monolage EC5T/Ag(111) eine Reduzierung der Intensität gegenüber der reinen Silberoberfläche von rund $\frac{2}{3}$ des ursprünglichen Wertes an der Stelle (0 0 1,3) des Ag-CTR bewirken kann. Es kann dennoch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß aufgrund dieser Vereinfachungen sowohl des Molekülmodells als auch des mathematischen Modells, etwas mehr als eine Monolage adsorbiert sein könnte, die zu einer vergleichbaren Absenkung der Intensität führt. Jedoch lassen sich mit dem vorliegenden Datenmaterial keine genaueren Angaben ableiten. Mit ziemlicher Sicherheit ist aber ein Doppellagenmodell auszuschließen. Zwar könnte damit auch eine ähnliche Intensitätsabschwächung bewirkt werden, jedoch müßte unter diesen gegebenen Umständen der senkrechte Schwefelabstand der beiden Schichten etwa 5,1Å betragen. Dieser Wert erscheint für die bekannten organischen Schichtsysteme als zu hoch. Das Maximum, welches sich nach weiterem Bedampfen des Substrates nach etwa 10,5 min einstellt (Abbildung 29 - Seite 87), könnte vermutlich auf eine zweite geschlossene Schicht des EC5Ts in einem Abstand von ca. 3,9 Å zur ersteren zurückzuführen sein. Verglichen mit dem $\left(\bar{1}1\bar{1}\right)$-Ebenenabstand des 2-TU des Kristallvolumens von 3,7 Å [Tie89], könnte dieser abgeschätzte Schichtabstand plausibel

erscheinen. Da wegen der vorliegenden Datenmenge dies nur eine Annahme ist, wurde auf eine weitere Auswertung verzichtet.

Eine kontinuierliche Variation des Besetzungsfaktors bestätigt zusätzlich die Existenz einer Monolage EC5T/Ag(111) (Abbildung 33). Die Simulation erfolgt durch die Einführung einer ebenen (d.h. für alle Atomsorten gilt derselbe z-Parameter) EC5T-Molekülschicht. Dabei wird der Besetzungsfaktor des Schwefels und des Kohlenstoffes innerhalb einer Elementarzelle einer angenommenen EC5T-Überstruktur gleichzeitig von 0.4 bis 1.6 in 0,1-Intervallen erhöht und das jeweilige Ergebnis als Funktion von $R_{(u)}$ in ein Diagramm eingetragen. Die eben angenommene Molekülschicht konnte als ganze Einheit in *z* verschoben werden. Es erfolgte keine Freigabe der Silberatomkoordinaten. Der Debye-Parameter wurde für den Schwefel auf 54,8 Å² der für den Kohlenstoff auf 29,5 Å² festgesetzt. Für eine erste grobe Modellabschätzung sind die etwas zu hoch erscheinenden Temperaturfaktoren durchaus legitime Annahmen. Als Berechnungsgrundlage dieser Abschätzung dient der (00L)-Stab der bedampften Silberoberfläche. Eine Annahme einer weiteren Schicht mit einem Schichtabstand von 3,0 Å zur ersten, führte zu einem signifikanten Anstieg des $R_{(u)}$-Wertes von 15%-Punkten und ist demzufolge auszuschließen. Dies bestätigt auch der Verlauf der Überstrukturstäbe, wie sie die Abbildung 28 - Seite 86 zeigt, der durch eine ausbleibende Modulation ihrer Intensitäten keinen konkreten Anhaltspunkt auf ein Mehrschichtensystem liefert.

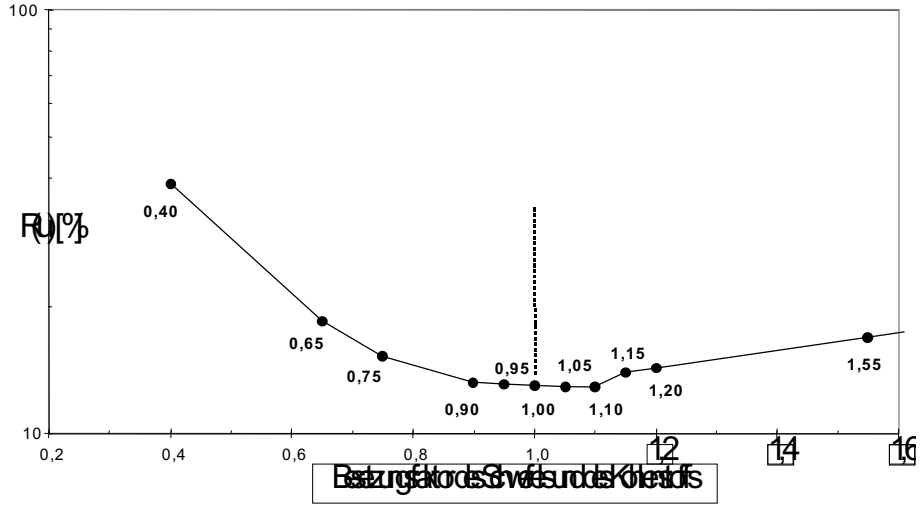


Abbildung 33: Der $R_{(u)}$-Faktor zeigt ein Minimum bei einer Bedeckung von 1,0 – 1,1 Monolagen EC5T/Ag(111). Die Besetzungsfaktoren des Schwefels und des Kohlenstoffes im Atomgitter der Überstruktur wurden kontinuierlich von 0.4 bis 1.6 erhöht, um das Minimum bei 1,0 zu bestätigen.

Die berechnete Intensität für eine flach angenommene Molekülschicht stimmt nicht mit den experimentell gemessenen Daten überein. Diese Diskrepanz ist darauf zurückzuführen, daß anhand der wenigen Meßdaten keinerlei detaillierte Informationen weder über die Adsorbatstruktur noch deren Einfluß auf die Substratoberfläche gewonnen werden können. Bekannt sind Verzerrungen großer organischer Moleküle auf Ag(111)-Oberflächen [Mey99c], die sich jedoch nur mit einem wesentlich größeren Datensatz ermitteln lassen.

In einer weiteren Simulationsrechnung soll die Annahme einer vollständig intakten EC5T-Struktur unter Verwendung des Ag-CTR qualitativ untersucht werden (Abbildung 34).

Um den (00L)-Stab annähernd beschreiben zu können, wurden einige Annahmen getroffen, die eine ‚Quasi'-Verfeinerung ermöglichte. Dabei wurde der z-Parameter der oberen drei Silberschichten im Programm ‚Prometheus' [Zuc83] freigegeben, um evt. Veränderungen der Atompositionen in der Substratunterlage abzuschätzen. Da es sich hierbei nur um die Anpassung des (00L)-Stabes handelt, werden wiederum die lateralen Atomkoordinaten aus den Berechnungen nicht berücksichtigt. Das EC5T-Molekül wird in dieser Näherung als ein Zweischichtmodell, bestehend aus einer 10-atomigen Schwefelschicht und einer darüberliegenden Kohlenstoffschicht, die 56 Atome umfaßt, die sich während der Anpassung als ganze Schichten unabhängig voneinander in z-Richtung bewegen können, behandelt. Die H-Schicht wurde dabei vernachlässigt.

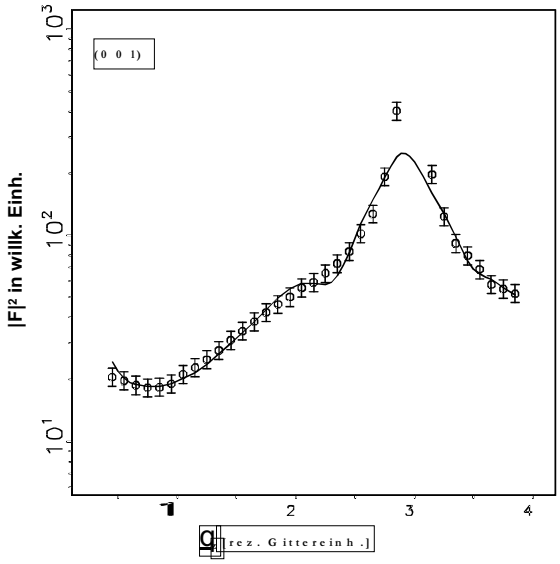


Abbildung 34: Simulation des Verlaufes der beobachteten Reflexintensitäten des (00L)-Stabes mit einer Monolage EC5T-Moleküle, die, als Startbedingung, als eine S- und C-Schichtstruktur simuliert wurde. Die Symbole repräsentieren die Datenpunkte (Kreise) innerhalb ihrer Meßfeh-

lern (Balken). Die durchgezogene Linie ist das Ergebnis der Anpassung an die Meßwerte. Die freigegebenen Atomparameter sowie die daraus abgeleiteten Ergebnisse sind in der nachfo l-genden Tabelle aufgeführt.

Um sowohl die laterale als auch die vertikale Unsicherheit der Atome etwas besser abschätzen zu können, wurde für alle Schwefelatome ein gemeinsamer Debye-Parameter, B(S) = 54,8 Å^2, und für alle Kohlenstoffatome ein B(C) = 29,5 Å^2 festgesetzt, welche jeweils einer mittleren Atomverschiebung $\left(\sqrt{\langle u^2 \rangle}\right)$ von $\pm 0{,}83$Å respektive $\pm 0{,}61$Å um den jeweiligen Schwerpunkt entsprechen. Es sei an dieser Stelle nocheinmals betont, daß für eine erste grobe Modellabschätzung die etwas zu hoch erscheinenden Temperaturfaktoren durchaus legitime Annahmen sind. Zur Berechnung von $\left(\sqrt{\langle u^2 \rangle}\right)$ wird die Beziehung in (1.18) herangezogen.

Im einzelnen sind die Ergebnisse dieser Simulation in der Tabelle aufgeführt:

	EC5T als simuliertes 2-Ebenenmolekül	**Parameter**
Adsorbat: c(S)	3,16Å $\pm$ 0,15	Frei
Adsorbat: c(C)	4,57Å $\pm$ 0,15	Frei
1. Schicht: Δc(Ag)	0,15Å $\pm$ 0,04	Frei
2. Schicht: Δc(Ag)	0,055Å $\pm$ 0,040	Frei
3. Schicht: Δc(Ag)	0,003Å $\pm$ 0,040	Frei
B(S)	54,8 Å^2	Fest
B(C)	29,5 Å^2	Fest

Δc(Ag) steht für den Wert der Verschiebung der Ag-Atome aus ihren Volumenpositionen. Die Daten c(S) sowie c(C) sind als Schichtabstände zur obersten (relaxierten) Silberlage zu verstehen. Die Intensitäten werden quantitativ richtig angepaßt. Der $R_{(u)}$-Wert beträgt 7,8%. Die Atompositionen der dritten Schicht im Silber bleiben nach der Anpassung in den Volumenpositionen. Die Aufweitung der oberen zwei Schichtenabstände (d_{12} und d_{23}) liegt gerade nicht mehr im Rahmen des Fehlers. Eine Gitteraufweitung in z-Richtung von einem Betrag von 0,095Å ist bei der vorliegenden Adsorbatschicht jedoch eher auszuschließen, da hierzu die vorliegenden Wechselwirkungsenergien zwischen dem Adsorbat und dem Substrat zu niedrig sind. Mit diesem Datensatz kann diese Beobachtung nicht erklärt werden. Im Gegensatz dazu kann jedoch ein Schichtabstand zum Adsorbat von 3,16Å als glaubwürdig erachtet werden.

Zieht man für die Anpassung des Ag-CTR das in der Abbildung 35 - oben dargestellte gekippte Molekülmodell heran, so wird der Verlauf dieses Grundgitterstabes aufgrund der starr vorgegebenen Moleküleinheit wesentlich schlechter angepaßt. Jedoch ergeben sich am Minimumwert von $R_{(u)} = 32,4$ realitätsbezogenere Ergebnisse: So führen zusätzlich angenommene Schichtrelaxationen der zweiten und dritten Silberebene jeweils zu einer Erhöhung des $R_{(u)}$-Wertes. Die sich ergebende Verringerung des Schichtabstandes der ersten Silberlage gegenüber der darunterliegenden um 0,08Å ±0,04Å auf 2,28Å könnte durch die kovalente Bindung der Molekülschicht an die Oberfläche durch das π-System erklärt werden, jedoch muß dieser Betrag als recht hoch erachtet werden. Der Abstand zwischen der Überstruktur mit seiner Unterlage erfuhr keine nennenswerten Änderungen. Es sei nochmals betont, daß es sich hierbei um eine grobe Modellvorstellung handelt. Diese Analyse wurde nicht mehr weiter verfolgt, da die Reflektivität alleine keine eindeutigen Aussagen zuläßt.

Die gewonnenen Erkenntnisse geben jedoch noch Anlaß zu weiteren Strukturanalysen. Denkbar wäre im Idealfall eine Wiederholung dieser Reihe unter Verwendung eines LEED-Systems, um Kenntnis der Adsorptionsschicht und ihrer Qualität auf der Silberoberfläche zu erhalten sowie der Einsatz eines Probenkühlsystems, um die Molekülbewegung auf dem Substrat zu hemmen. Mit den dargestellten experimentellen Problemen und den daraus vollzogenen Lösungen sowie der exakt bestimmten Überstrukturmatrix dürfte es keine absehbaren Schwierigkeiten bereiten, weitere systematische Untersuchungen dieser Oligomere auf inerten Metalloberflächen durchzuführen.

Strukturmodell für die EC5T/Ag(111)-Struktur

Aufgrund der sp^2-hybridisierten C-Atome in den Zyklohexen-Ringen, die das Molekül stabilisieren, muß eine Verkippung dieser Ringe in z vorliegen. Über den Betrag des Kippwinkels der Thiophenringe zur Unterlage gibt diese Untersuchung nur einen konkreten Anhaltspunkt. Um den unregelmäßigen Intensitätsverlauf der gemessenen Überstrukturstäbe in höheren q_z erklären zu können, werden Atomgruppen in unterschiedlichen z-Positionen angenommen. Mögliche Inselbildungen auf einer geschlossenen Monolage liefern weitere Intensitätsänderungen im Verlauf dieser Stäbe. Um diese Annahmen zu prüfen sind jedoch mehr Strukturinformationen notwendig.

Werden diese Moleküle in die neu bestimmten Zellparameter der Elementarzelle eingefügt, so ergibt sich, unter Berücksichtigung der van-der-Waals-Radien, aus geometrischer Sicht ein Kippwinkel der Endkappen um etwa 40° zur Silberunterlage. Unter diesem Winkel kommt es gerade zu keinen Überlappungen der van-der-Waals-Radien der Endkappen mit denen der S-Atome im Thiophenring des angrenzenden Moleküls (siehe Kreise in Abbildung 35 - unten). Um den Betrag der Verkippung möglichst gering zu halten, müssen geringfügige Verzerrungen sowohl der Zyklohexenringe als auch der betreffenden Thiophenringe angenommen werden. Der Betrag der Verkippungen dieser Endkappen steht in keinem Widerspruch der in [Sou98, Vät00] vorgeschlagenen 30°. Im [Sou96] vorgestellten Modell werden jedoch gegenseitige Überlappungen der Endkappen nicht ganz ausgeschlossen.

Durch die Abwinkelung der Endkappen könnte eine Erhöhung der Packungsdichte auf der Substratoberfläche erzielt werden, da sich dadurch die mittleren Abstände zwischen den benachbarten Molekülen vergrößern würden. So stünden die Abstandswerte zwischen den äußeren Atomen in den Endkappen für das gekippte Modell (5,70Å; 5,08Å) gegenüber den Abstandswerten für ein ebenes Molekülmodell (4,82Å; 3,24Å) (untere Teilabbildung der Abbildung 35). Durchschnittlich würde sich der Zwischenraum entlang der Moleküllängsachse um ca. 20% vergrößern. Aufgrund der höheren Affinität des Schwefels gegenüber dem Kohlenstoff zum Silber, ist eine kürzere mittlere Bindungslänge des Schwefels im Vergleich zum Kohlenstoff zu seiner Unterlage zu erwarten, die zusätzlich eine Verkippung der Thiophenringe bewirken könnte. Für dieses Modell wurde ein maximaler Winkel von 20° angenommen. Dabei liegen die höchsten C-Atome etwa 0,9Å über der flach angenommenen Silberschicht.

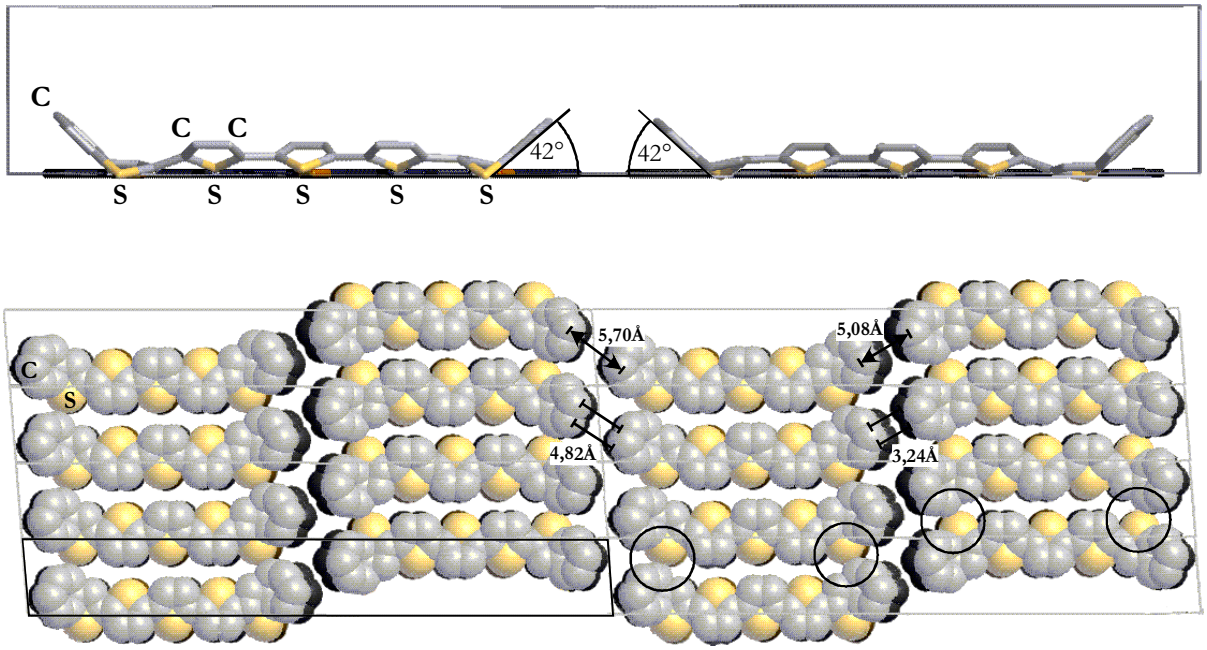


Abbildung 35: Strukturmodell EC5T/Ag(111): Oben ist eine Elementarzelle als Stabmodell in der Seitenansicht dargestellt, im Bild darunter, eine Aufsicht mit van-der-Waals-Radien, in der die Elementarzelle schwarz konturiert ist. Die Kippung der Endkappen zur Silberoberfläche (42°) erfolgt soweit, daß sich die van-der-Waals-Atomradien der Endkappen gerade nicht mehr mit denen der Schwefelatome überschneiden (Kreise in der unteren Abbildung). Der Kippwinkel der Thiophenringe entspricht 20° zur Unterlage. Zum Vergleich ist jeweils dem dunkleren (flachen) Modell die hellere (gewinkelte) Darstellung überlagert. Die beiden oberen Zahlenwerte in der unteren Teilfigur beziehen sich auf die Atomabstände zwischen den gewinkelten Modellen während die darunter stehenden Werte für die Atomabstände zwischen den flachen Molekülen stehen.

Abbildung 35 oben stellt ein solches Strukturmodell vor, in der das flach liegend angenommene EC5T dunkler dargestellt ist als das verkippte Molekül. Die Ergebnisse stehen zwar nicht im Widerspruch zu den beobachteten Überstrukturstäben, zeigen jedoch auch keine signifikante Verbesserung in der Kurvenanpassung.

Die hohe laterale Mobilität der Moleküle auf der Silberoberfläche ist eine wichtige Voraussetzung für die Bildung großer Domänen. Die geringe laterale Korrugation des Bindungspotentials, ist für die laterale Beweglichkeit der Moleküle verantwortlich. Da kommensurable Strukturen nur für kleinere Oligomere (EC*n*T mit: $n \leq 4$) beobachtet werden, läßt sich weiterhin daraus schließen, daß die laterale Korrugation des Bindungspotentials bei längeren Molekülen für die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung kleiner sein muß als die Adsorbat-Adsorbat-

Wechselwirkung, obwohl sie gemäß ihres größeren π-Systems stärker an der Oberfläche gebunden sind. Die Ursache liegt im lateralen Korrugationspotential, welches aufgrund der Molekülgröße ausgemittelt wird, so daß deswegen nur inkommensurable Strukturen zu beobachten sind, je mehr Thiophenringe ein Molekül enthält. Die schmalen Halbwertsbreiten der Reflexe in Abbildung 27- Seite 84 entsprechen Domänengrößen von einem Durchmesser von ca. 1500 Å bis 2000 Å. Für die starken Überstrukturreflexe wurde ein Signal/Untergrund-Verhältnis von 10:1 gemessen; die schwachen weisen ein Verhältnis von etwa 1,5:1 auf. Da der von uns verwendete Silberkristall eine Halbwertsbreite des Ag-Gitterstabes am Antiphasenpunkt von 0.18° in Transversalrichtung aufwies, besaß er damit eine mittlere Terrassenbreite von ca. 700 Å, wobei angenommen wird, daß die Verbreiterung der ‚in-plane'-Reflexe überwiegend durch Stufen verursacht wird. Die Mosaikbreite ist dabei vernachlässigt. Dies erscheint gerechtfertigt, da die Oberflächen-Bragg-Reflexe des Silberkristalls sehr viel schmäler waren. Ein Vergleich der Halbwertsbreite des Substrates mit den Halbwertsbreiten der Überstruktur (0,11°) deutet auf Überstrukturdomänen hin, die über die Stufenkante der Substratoberfläche hinaustreten. Es scheint somit, daß der Energiegewinn bei der Anlagerung weiterer Moleküle an die Molekülschicht größer ist, als der Energiegewinn durch die Anlagerung an den Stufenkanten mit unterschiedlicher Orientierung. Die Domänen der Überstruktur sind sehr viel größer als die Terassenbreite der Silberoberfläche. Die Molekülschicht legt sich offenbar wie ein Teppich über die Stufen.

Abbildung 35 (unten) zeigt die laterale Anordnung der Moleküle zueinander. Um den Energiegewinn zu maximieren arrangieren sich die Moleküle zu einem Fischgrätenmuster. Die Ordnung auf der Ag(111)-Oberfläche hängt entweder allein von der Selbstorganisation des Adsorbates gemäß der intermolekularen Kräfte innerhalb des Filmes unter Annahme eines nichtreaktiven Substrates ab und/oder vom periodisch verlaufenden Oberflächenpotential des kristallinen Substrates, wenn dabei eine chemisorptive Bindung vorliegt. Die Obergrenze der Packungsdichte wird durch den repulsiven Anteil der intermolekularen Wechselwirkung bestimmt. Da die Struktur inkommensurabel ist, scheint die Welligkeit des Ag(111)-Potentials nur einen geringen Einfluß auf die laterale Packung der EC5T-Moleküle auszuüben, jedoch bestimmt sie die Orientierung der Monolage bezüglich des Substrates [Sou96].

Mit einem ebenen Molekülmodell ist die Anpassung an die Überstrukturstabintensitäten überhaupt nicht möglich. Es sind vermutlich noch weitere Verzerrungen innerhalb des Mole-

küls vorhanden. Wie aus [Mey99c, Mey00] bekannt verzerren sich große organische Moleküle trotz schwacher Wechselwirkung zur Silberunterlage signifikant auf der Oberfläche. So wurde bei 2-TU eine Erweiterung der C-S und C-C Bindungslänge von bis zu 0,16Å registriert. Eine Verzerrung der Thiophenringe des EC4T/Ag(111) konnte ebenfalls nachgewiesen werden. Die Röntgenstrukturanalyse ergab einen direkten Beweis einer ausschließlichen Existenz der Moleküle in der all-trans-Konformation sowie Bindungslängenerweiterungen und -winkelverzerrungen gegenüber den isolierten EC4T-Molekülen. Dabei ergab sich eine Erweiterung der C-C-Doppelbindung sowie der C-S-Einfachbindung im Thiophenring von bis zu 0,14Å. Des weiteren wurden starke Verzerrungen des Bindungswinkels an den C#3 und C#4 (entsprechend für das EC5T zeigt Abbildung 22 – Seite 75 diese Atompositionen) in den beiden zentral befindlichen Thiophenringen von 107° auf 125° bzw. 92° verzeichnet. Die Bindungswinkel in den beiden äußeren Thiophenringen sind um weniger als 10° verzerrt und liegen somit innerhalb ihren Fehlergrenzen. In diesen Ringen konnten nur Bindungslängenveränderungen nachgewiesen werden. Diese wird auf die Wechselwirkung der Thiophenringe mit dem Substrat unter Einbezug der Melall- und π-Orbitale zurückgeführt. Wie auch in der Messung des EC5T zeigen die Überstrukturstäbe des EC4T eine Umordnung entlang der z-Richtung, was auf hochgeklappte Endkappen um ca. 40°-50° zurückgeführt werden kann. In diesem Experiment konnte keinerlei Relaxation der obersten Silberlage registriert werden.

Äquivalent zu den Beobachtungen an der EC4T/Ag(111)-Struktur konnte auch am exozyklischen S der 2-TU/Ag(111)-Struktur eine Vergrößerung der Doppelbindungslänge (C=S) um 0,16Å festgestellt werden und entspricht mit 1,63Å dabei fast dem Wert einer C-S-Einfachbindung von 1,71Å im freien EC4T/EC5T Molekül. Die C-S-Bindungslänge des EC4T/Ag(111) beträgt dabei 1,85Å. Die C-O-Doppelbindung bleibt aufgrund der fehlenden direkten Wechselwirkung des Sauerstoffs zum Silber mit 1,25Å fast unbeeinflußt. Anscheinend werden im Vergleich zu den Thiophenringen, die Pyrimidinringe durch den fehlenden direkten Einfluß der Silberunterlage weniger verzerrt. Aufgrund der vorgenommenen Reduktion der freien Parameter bei der Verfeinerung der 2-TU-Struktur wurden die Ringe als starre Einheiten angenommen. Dadurch ließen sich eventuelle strukturelle Änderungen auf die Ringgeometrie mit dem erfaßten Datensatz nicht mehr nachweisen.

Mit dem gemessenen Datensatz des EC5T/Ag(111) sind diese Detailinformationen auch nicht mehr zu ermitteln. Die Rechnung soll nur veranschaulichen, daß eine einfach gehaltene Mo-

dellvorstellung des EC5Ts nicht zu einem zufriedenen Endresultat führt. Die Struktur läßt sich auf diese Weise so nicht lösen. Infolgedessen müssen weitere Strukturänderungen in Betracht gezogen werden, für die aber die erforderlichen Daten nicht ausreichen.

Zusammenfassung und Ausblick

Untersucht wurden in dieser Arbeit zwei Substanzen großer organischer Moleküle auf der Ag(111)-Oberfläche: 5-ClU und EC5T. Die Untersuchung des 5-ClU ist die erste Röntgenstrukturuntersuchung an einem organischen Mehrschichtensystem großer Moleküle. Die des EC5T ist die erste, bei der lange Molekülketten durch die Oberflächenröntgenbeugung mit dem Ziel der Strukturanalyse untersucht wurden. Beide Schichten bilden gut geordnete Überstrukturen auf der Silberoberfläche.

Der Einsatz von technischen Hilfsmitteln bei der Präparation, wie z.B. AES sowie (SPA-)-LEED sind für die Kontrolle des Adsorbates empfehlenswert. So kann das Signalhöhenverhältnis (Adsorbat/Substrat) im AES Auskunft über das Wachstumsverhalten oder über die Änderung des Haftkoeffizienten der Überstruktur [Arg89] geben. Mit Sicherheit weist diese Messmethode die Existenz der adsorbierten Atomsorten nach. Durch LEED läßt sich die Überstruktur nachweisen und das Verfahren erlaubt eine erste qualitative Einschätzung ihrer Güte. Die Zellmetrik kann durch SPA-LEED exakt ermittelt werden. Die Kenntnis der Zahl adsorbierter Moleküllagen, die bspw. durch TPD ermittelt werden kann, erleichtert den weiteren Verlauf der Strukturanalyse. So sollte damit genau eine Monolage 5-ClU auf der Silberoberfläche zu präparieren sein. Mit einem Datensatz, wie er für das hier auftretende Drei-Schichtmodell gemessen wurde, dürfte eine detaillierte Strukturlösung für eine Monolage durchführbar sein. Für ein Drei- oder Vier-Schichtensystem sollte der Datensatz entsprechend größer sein. Meßbar wäre ein solcher Datensatz dann nur mit einer kürzeren Wellenlänge des Röntgenprimärstrahles. Die Substrattemperatur sollte während der Messung stets auf die Temperatur eingestellt werden, bei der die zweidimensionale Bewegung der Adsorbatschicht auf der Oberfläche gehemmt ist. Je nach Bindungsstärke zur Oberfläche passiert dies am Beispiel des Uracil/Cu(111) um ca. -196°C [Nak97], am 2-TU/Ag(111) schon bei Raumtemperatur [Mey99b] oder am EC5T/Ag(111) um ca. –60°C [Sou98].

Diese Arbeit stellt einen wichtigen Beitrag des SXRD bei der Strukturanalyse der 5-ClU/Ag(111)-Struktur dar. Bisher sind Strukturuntersuchungen von so großen Elementarzellen wie der der 5-Clu/Ag(111)-Struktur bei zusätzlicher Anwesenheit eines Mehrschichtensystems noch nicht behandelt worden. Dies liegt in der Anwendbarkeit der Einfachstreutheorie bei Oberflächenröntgenstrukturuntersuchungen begründet. Dem stehen schwache Reflex-

intensitäten entgegen, bedingt durch die große Oberflächenzelle bei niedriger Symmetrie und sechs gleichzeitig vorhandenen Domänen auf der Silberunterlage. Dennoch ist es möglich, mit dieser Methode eine nahezu vollständige Strukturanalyse durchzuführen. SXRD liefert durch seine Beugungsgeometrie in $\underline{q}_{||}$ eine hohe laterale Auflösung der Reflexpositionen, LEED dagegen einen großen Streubeitrag in $\underline{q}_z$. Werden diese beiden Datensätze miteinander kombiniert, so werden alle drei Raumkoordinaten der Atome innerhalb der Elementarzelle mit einem kleinen Fehler bestimmt, wie dies die Arbeit von [Des00] am 2-TU/Ag(111) verdeutlicht. Nur unter Kenntnis der durch SXRD bestimmten lateralen Atomparameter konnte die Analyse durchgeführt werden. Allerdings handelt es sich bei diesem System um eine recht einfache Struktur. Ob sich durch die hohe Intensität der LEED-Elektronen auch Mehrschichtstrukturen analysieren lassen, ist zu diesem Zeitpunkt noch fraglich, da die Schichten durch den einfallenden Elektronenstrahl zu stark gestört werden. Neben der bekannten hohen Wechselwirkung des Elektronenstrahls auf die organischen Schichten stellt die Anwendung der Mehrfachstreutheorie noch ein weiteres Problem bei der Strukturanalyse dar. Somit spielt SXRD eine herausragende Rolle zur Lösung von Oberflächenstrukturen großer organischer Moleküle.

Besondere Bedeutung kommt der Röntgenphotoelektronenemissionsspektroskopie (XPS) zu. Mit ihrer Hilfe werden die Elektronenniveaus im Valenz- und Rumpfniveaubereich durch Emission von Elektronen nach der Anregung durch den Röntgenstrahl experimentell bestimmt. Daraus lassen sich Wechselwirkungen im Valenzelektronenbereich und Verschiebungen von Elektronenbindungsenergien im Rumpfniveaubereich ermitteln, die im direkten Zusammenhang mit der geometrischen Struktur und der chemischen Reaktivität von Adsorptionskomplexen stehen. Der Frage des Abstandes der Adsorbatschicht und der relativen Lage dieser Adsorbatatome zur Unterlage wird mit Anwendung von NIXSW nachgegangen [Woo98]. SPA-LEED kann ergänzend auch die innere Molekülgeometrie, wie z.B. Verzerrungen oder Verkippungen von Molekülteilen [Des00] aufdecken. Für eine systematische Strukturanalyse ist deshalb eine Kombination von mehreren Meßmethoden notwendig.

Erste Ergebnisse der EC5T/Ag(111)-Struktur schließen einen deutlichen Einfluß der Unterlage auf die Molekülgeometrie nicht aus. Die Verkippungen der Ringe im Molekül sind auf die Einwirkung der Silberunterlage zurückzuführen, da das Molekül in der Gasphase beinahe flach ist. Es werden jedoch die oben genannten Analysemethoden benötigt, um diese Verän-

derungen eindeutiger zu charakterisieren. Auf dem Silbersubstrat werden Verkippungen der Thiophenringe und der Endkappen in den EC5T-Molekülen erwartet, sowie weitere Verzerrungen der Ringe des Moleküls. Darin könnten die physikalischen Eigenschaften begründet liegen, die zu einem umfangreichen technischen Anwendungsgebiet führen (siehe dazu Kapitel *„Technische Anwendungen“* – Seite 72). Bspw. tritt die Photoluminiszenz ab der dritten Monolage der angenommenen all-trans-Modifikation der EC5T-Moleküle auf. Lassen sich weitere Effekte oder Verbesserungen der bisherigen durch eine Präparation einer der cis-Modifikationen erzielen oder durch ein bestimmtes Molekülkonzentrationsverhältnis von trans- und cis-Modifikation? Welches sind die steuernden Parameter für die Adsorption dieser Moleküle in der gewünschten Modifikation? Die Frage nach der vorwiegend eingestellten Modifikation auf der Substratoberfläche konnte in dieser Arbeit nicht beantwortet werden.

Um die Einflüsse der Unterlage auf die adsorbierenden Schichten zu untersuchen, könnte bspw. das gegenüber Silber reaktivere Kupfer oder Palladium als Substrat verwendet werden. Eine Strukturanalyse dieser Adsorbatschichten könnte zu signifikanten Veränderungen der inneren Geometrie der Moleküle ergeben. Interessant ist z.B. die Frage nach der Stabilität des 2-TU/Pd(111).

Ergebnisse von [Tan96] belegen die Existenz geordneter Überstrukturen von Molekülen aus DNS-Basen (Adenin, Thymin, Guanin sowie Cytosin (Abbildung 1- Seite 5)) auf der Cu(111)-Oberfläche. Wegen der schwachen Wechselwirkung dieser Moleküle zur Kupferoberfläche ist ihre zweidimensionale Beweglichkeit immer noch so groß, so daß dies zu spontanen geordneten Domänenbildungen führt. Über ihre Größe ist jedoch nichts berichtet worden. Adenin sowie Thymin adsorbieren auf der gegenüber der Kupferoberfläche reaktiveren Pd(110)-Oberfläche zwar als intakte Moleküle, jedoch ist ihre zweidimensionale Beweglichkeit aufgrund der hohen Korrugation des Bindungspotentials auf der Oberfläche „eingefroren“, so daß es zu keinen geordneten Domänen der Moleküle kommt. Die Energie zur Überwindung dieser Diffusionsbarrieren, die von den attraktiven Kräften der WBB resultieren, reicht nicht mehr aus, diese Moleküle durch einen thermischen Impuls zu ordnen. In einem zukünftigen Experiment könnte ein Vergleich der Domänengröße des 5-ClU/Ag(111) mit der von 5-ClU/Cu(111) in Abhängigkeit der Temperatur, die zur Bildung hochgeordneter Überstrukturen notwendig ist, Rückschlüsse auf die Bindungsenergien der Adsorbatschicht auf ihrer Oberfläche zu lassen.

Ausgedehnt werden könnten diese Experimente auf die Analyse des Energiebeitrags der Wasserstoffbrückenbindungen, die für die hohe laterale Ordnung dieser Adsorbatschicht verantwortlich sind. Weitere Untersuchungen hinsichtlich ihres Beitrages auf die entstehende Bandstruktur dieser geordneten Molekülschichten vertiefen diese Zusammenhänge auf die Entstehung der physikalischen und elektrischen Effekte, die bei den geordneten Strukturen auf Metallsubstraten auftreten können. In allen dieser Arbeit für die Untersuchung des 5-ClU/Ag(111) vorausgegangenen Experimenten konnte prinzipiell die Rekonstruktion der Oberflächenstruktur aus der Volumenstruktur abgeleitet werden. Die Ausnahme bildet dabei das 5-IU, da von dieser Verbindung keine Volumenstrukturanalyse bekannt ist. Im Detail treten jedoch signifikante Abweichungen sowohl der relativen gegenseitigen Lage der Moleküle zueinander als auch der Atompositionen innerhalb eines Moleküls auf. Dies führt zu der wichtigen Frage, ob und wie diese strukturellen Veränderungen zur Entstehung der physikalischen Eigenschaften beitragen, um welche Eigenschaften es sich dabei im einzelnen handelt sowie ihrer technischen Anwendbarkeit und der industriellen Fertigung. Zu diesen Fragen sollte die vorliegende Arbeit den ersten Schritt durch eine systematisch durchgeführte Strukturanalyse als Grundvoraussetzung geleistet haben.

Nach einer erfolgreichen Strukturanalyse des 5-ClU sowie einer Erfassung neuer Strukturinformationen über das EC5T nach Bewältigung einiger Schwierigkeiten während der Datenerfassung, könnten sich aus diesen Erfahrungen Lehren ableiten lassen, um eine Koadsorption zweier oder mehrerer organischer Verbindungen durchzuführen und deren Überstrukturen zu analysieren. Solche Überstrukturen könnten zu neuen physikalischen und chemischen Eigenschaften führen oder bekannte optimieren. Ein riesiges Betätigungsfeld eröffnete sich unter co-adsorbierten organischen Verbindungen mit anorganischen Materialien. Aufgrund der dabei zu erwartenden Änderungen der Elektronenbandstruktur könnte eine umfangreiche Datenbank zur Archivierung von Struktureigenschaften aufgebaut werden, deren Einsatz den großindustriellen Anforderungen stetig angepaßt und auf welche ständig zurückgegriffen werden könnte. Die Untersuchung an 5-5'-Diuracil demonstriert eine dabei erfolgreich durchgeführte Strukturanalyse bei gleichzeitiger Anwesenheit einer eigenen Iod-Überstruktur. Es könnte sich dadurch ein großes Forschungsfeld eröffnen, in dem Kombination von Struktureigenschaften dieser Überstrukturen zu neuen Materialien, Oberflächen, Oberflächenvergütungen oder elektronischen Bauelementen führen könnte.

Anhang A

Verfeinerte Atompositionen des 5-ClU/Ag(111)

Ergebnisdatei aus der Shelx 97 Verfeinerung. Die Steuerungsbefehle sind in der Programmbeschreibung [She97] beschrieben.

```
TITL 5-Cl-Uracil/Ag(111)
CELL 1.5700 14.25 6.79 707.7 90. 90. 118.40
ZERR 10 .005 .005 .2 0.  0.  0.05
LATT -1
SFAC C  N  O  CL
UNIT 24 12 12  6
WGHT    0.200000
FVAR       0.83995  -0.01952  -0.01767   0.00465  -0.03617   0.17167
-0.11370
FVAR       0.12977  -0.07583   0.81772   0.26138   0.75435   0.22202
0.50000
AFIX  66  1.4500
N11   2    0.152871    0.208503    0.001212    11.00000   10.08000
C12   1    0.109460    0.363049    0.001256    11.00000   10.10000
N13   2    0.178233    0.599217    0.000895    11.00000   10.08000
C14   1    0.290417    0.680839    0.000489    11.00000   10.10000
C15   1    0.333835    0.526296    0.000445    11.00000   10.10000
C16   1    0.265057    0.290128    0.000806    11.00000   10.10000
AFIX  66  1.4500
N21   2    0.879524    0.834572    0.001003    11.00000   10.08000
C22   1    0.932705    0.702975    0.001416    11.00000   10.10000
N23   2    0.872476    0.460548    0.001426    11.00000   10.08000
C24   1    0.759067    0.349719    0.001023    11.00000   10.10000
C25   1    0.705880    0.481313    0.000610    11.00000   10.10000
C26   1    0.766111    0.723739    0.000600    11.00000   10.10000
AFIX  66  1.4000
N43   2    0.523661    0.516486    0.005458    11.00000   21.00000
C42   1    0.581419    0.399235    0.005684    11.00000   31.00000
N41   2    0.532183    0.168406    0.005345    11.00000   21.00000
C46   1    0.425192    0.054826    0.004781    11.00000   31.00000
C45   1    0.367430    0.172075    0.004556    11.00000   31.00000
C44   1    0.416667    0.402904    0.004894    11.00000   31.00000
AFIX  66  1.4000
N53   2    0.787905   -0.131035    0.005388    11.00000   21.00000
C52   1    0.741830    0.004712    0.004933    11.00000   31.00000
N51   2    0.806866    0.230486    0.004480    11.00000   21.00000
C56   1    0.917981    0.320517    0.004483    11.00000   31.00000
C55   1    0.964058    0.184774    0.004938    11.00000   31.00000
C54   1    0.899020   -0.041002    0.005390    11.00000   31.00000
AFIX  66  1.3500
N61   2    0.413149    0.502169    0.010471    11.00000   41.00000
C62   1    0.373429    0.647088    0.010561    11.00000   51.00000
N63   2    0.440018    0.869749    0.010514    11.00000   41.00000
C64   1    0.546331    0.947490    0.010376    11.00000   51.00000
C65   1    0.586059    0.802572    0.010286    11.00000   51.00000
C66   1    0.519459    0.579913    0.010333    11.00000   51.00000
```

```
AFIX  66  1.3500
C74   1    1.027349    0.537368    0.009246    11.00000   51.00000
C75   1    0.986449    0.675778    0.008849    11.00000   51.00000
C76   1    1.050254    0.899644    0.008861    11.00000   51.00000
N71   2    1.154953    0.985098    0.009269    11.00000   41.00000
C72   1    1.195853    0.846690    0.009665    11.00000   51.00000
N73   2    1.132057    0.622825    0.009654    11.00000   41.00000
AFIX   0
DFIX  1.80   0.25  C15 CL15  C25 CL25
DFIX  1.25   0.25  C12 O12   C22 O22
DFIX  1.25   0.25  C14 O14   C24 O24
DFIX  2.70   0.25  CL15 C14  CL15 C16
DFIX  2.70   0.25  CL25 C24  CL25 C26
DFIX  2.30   0.25  O12 N11   O12 N13  O14 N13  O14 C15  !O16 N11  O16 C15
DFIX  2.30   0.25  O22 N21   O22 N23  O24 N23  O24 C25  !O26 N21  O26 C25
DFIX  1.80   0.25  C45 CL45  C55 CL55
DFIX  1.25   0.25  C42 O42   C52 O52
DFIX  1.25   0.25  C44 O44   C54 O54
DFIX  2.70   0.25  CL45 C44  CL45 C46
DFIX  2.70   0.25  CL55 C54  CL55 C56
DFIX  1.25   0.25  C46 O46   C56 O56
DFIX  2.30   0.25  O42 N41   O42 N43  O44 N43  O44 C45  O46 N41  O46 C45
DFIX  2.30   0.25  O52 N51   O52 N53  O54 N53  O54 C55  O56 N51  O56 C55
DFIX  1.80   0.25  C65 CL65  C75 CL75
DFIX  1.25   0.25  C62 O62   C72 O72
DFIX  1.25   0.25  C64 O64   C74 O74
DFIX  2.70   0.25  CL65 C64  CL65 C66
DFIX  2.70   0.25  CL75 C74  CL75 C76
DFIX  1.25   0.25  C66 O66   C76 O76
DFIX  2.30   0.25  O62 N61   O62 N63  O64 N63  O64 C65  O66 N61  O66 C65
DFIX  2.30   0.25  O72 N71   O72 N73  O74 N73  O74 C75  O76 N71  O76 C75
FLAT 0.15   N11 C12 N13 C14 C15 C16 CL15 O12 O14
FLAT 0.15   N21 C22 N23 C24 C25 C26 CL25 O22 O24
FLAT 0.15   N41 C42 N43 C44 C45 C46 CL45 O42 O44 O46
FLAT 0.15   N51 C52 N53 C54 C55 C56 CL55 O52 O54 O56
FLAT 0.15   N61 C62 N63 C64 C65 C66 CL65 O62 O64 O66
FLAT 0.15   N71 C72 N73 C74 C75 C76 CL75 O72 O74 O76
L.S. 600
DAMP 600
ACTA
FMAP 2 3 1
PLAN -10
```

```
CL15  4   10.456800   10.666700   10.000000    11.00000   10.04000
O12   3    0.016002    0.275404    0.001605    11.00000   10.05000
O14   3    0.359136    0.868117    0.000130    11.00000   10.05000
CL25  4    0.582748    0.321748    0.000238    11.00000   10.04000
O22   3    1.006493    0.743746    0.001730    11.00000   10.05000
O24   3    0.716866    0.182195    0.001012    11.00000   10.05000
CL45  4    0.236574    0.022650    0.003868    11.00000   61.00000
O42   3    0.673580    0.568342    0.006210    11.00000   71.00000
O44   3    0.361610    0.514397    0.004650   121.00000   71.00000
O46   3    0.371339   -0.143161    0.004431  -121.00000   71.00000
CL55  4    1.100884    0.287466    0.004956    11.00000   61.00000
O52   3    0.665648   -0.014307    0.004841    11.00000   71.00000
O54   3    0.944886   -0.158775    0.005805   131.00000   71.00000
O56   3    0.962182    0.541093    0.004027  -131.00000   71.00000
CL65  4    0.720071    0.940002    0.010036    11.00000   81.00000
O62   3    0.266055    0.606488    0.010702    11.00000   91.00000
O64   3    0.607396    1.112594    0.010382   101.00000   91.00000
O66   3    0.575740    0.485191    0.010234  -101.00000   91.00000
CL75  4    0.853049    0.572952    0.008303    11.00000   81.00000
O72   3    1.281391    0.964209    0.009882    11.00000   91.00000
O74   3    0.960091    0.348740    0.009158   111.00000   91.00000
O76   3    1.020309    0.993226    0.008588  -111.00000   91.00000
HKLF 3

REM  5-Cl-Uracil/Ag(111)
REM R1 =  0.3444 for    136 Fo > 4sig(Fo)  and  0.3464 for all    202 data
REM    118 parameters refined using    106 restraints

END
```

Kurzerläuterung:

CL15[1] 4[2] 1[3]0.456800[4] 1[3]0.666700[5] 1[3]0.000000[6] 1[3]1.00000[7] 1[3]0.04000[8]

[1] Atomsorte + Atomnummer
[2] Positionsnummer des Atoms in der Definitionszeile der Streufaktoren ‚SFAC'
[3] ‚1': invarianter Parameter (constrain)
[4] relative x-Koordinate bezüglich der Elementarzelle der Überstruktur
[5] relative y-Koordinate bezüglich der Elementarzelle der Überstruktur
[6] relative z-Koordinate bezüglich der (1x1)-Zelle des Ag(111)
[7] Besetzungsfaktor (s.o.f.): ‚1' = Platz ist zu 100% besetzt
[8] isotroper Temperaturfaktor [$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$]

Anhang B

Definition der Residualfaktoren und des Goodness of Fit (GoF)

Zur rechnerischen Ermittelung der Übereinstimmung der beobachteten (obs) und berechneten (calc) Strukturfaktorbeiträge, dienen die ungewichteten und gewichteten Residua ($R_{(u)}$ bzw. $R_{(w)}$) sowie der Goodness of Fit (GoF) [Ham65, Sch71].

In das ungewichtete Residuum $R_{(u)}$ gehen alle beobachteten Strukturfaktoren $\left|F_{hkl}^{obs}\right|$ mit der gleichen Gewichtung ein:

$$R_{(u)} = \frac{\sum_{hkl} \left| \left|F_{hkl}^{obs}\right| - \left|F_{hkl}^{cal}\right| \right|}{\sum_{hkl} \left|F_{hkl}^{obs}\right|} \tag{1.26}$$

Die Summation erstreckt sich dabei über alle gemessene Reflexe *(hkl)*. Alternativ können auch die experimentellen Fehlerbreiten, die durch die Standardabweichung σ_{hkl} ausgedrückt werden, in die Berechnung einfließen. Der Gewichtungsfaktor wird dabei durch $w_{hkl} = \frac{1}{\sigma_{hkl}^2}$ definiert:

$$R_{(w)} = \sqrt{\frac{\sum_{hkl} \left(w_{hkl} \cdot \left| \left|F_{hkl}^{obs}\right| - \left|F_{hkl}^{calc}\right| \right|^2 \right)}{\sum_{hkl} \left(w_{hkl} \cdot \left|F_{hkl}^{obs}\right| \right)^2}} \tag{1.27}$$

Die Zahl der gemessenen Reflexe sollte um etwa einen Faktor 5 die Anzahl der zu verfeinernden Strukturparameter übersteigen und frei von systematischen Fehlern sein [Bel88]. In der Röntgenbeugung unter streifendem Einfall ist allerdings mit systematisch auftretenden Fehlern stets zu rechnen.

Der GoF setzt die Abweichungen der experimentell ermittelten Intensitäten von den berechneten in Relation zur Standardabweichung σ_{hkl}, wobei die Differenz zwischen der Zahl der Meßpunkte N und der Zahl der zu verfeinernden Parameter P berücksichtigt ist.

$$GoF = \frac{\sum_{hkl}\left(\left|F_{hkl}^{obs}\right| - \left|F_{hkl}^{calc}\right|^2\right)}{\left(N-P\right)\cdot\sigma_{hkl}^2} \tag{1.28}$$

Als Standardabweichung für GoF gilt:

$$\sigma\left(GoF\right) = \sqrt{\frac{1}{N-P}} \tag{1.29}$$

Anhang C

Verzeichnis der verwendeten Literatur

[Adm70]	E. Adman, L. H. Jensen*: The Crystal and Moleculare Structure of cis -syn Photodimer of Uracil* Acta Cryst. (1970) **B2** 1326
[Arg89]	C. Argile, G.E. Rhead: *Adsorbed Layer and Thin Film Growth Modes Monitored by Auger Electron Spectroscopy*, Surf. Sci. Rep. **10**, (1989) 277-356
[Arv87]	D. Arvanitis, L. Wenzel, K. Baberschke: *Direct evidence of a stretched C-C distance for C_2H_2 and C_2H_4 on Cu(100) at 60 K,* Phys. Rev. Lett. **59** (1987) 2435-2438
[Bay01]	Bayerisches Staatsministerium füs Landesentwicklung und Umweltfragen (2001) http://www.umweltministerium.bayern.de
[Bel88]	A. Belzner, E. Ritter, H. Schulz: *Disorder in the reconstructed (111) 2 x 2 Surfaces of InSb and GaSb,* Surf. Sci. **209** (1988) 379-386
[Blo84]	J.M. Bloch: *Angle and Index Calculation for a ‚z-axis' X-ray Diffractometer*, J. Appl. Cryst. **18** (1985) 33-36
[Bow83]	M. Bowker, K.C. Waugh: *The Adsoption of Chlorine and Chloridation of Ag(111)* , Surf. Sci. **134** (1983) 639-664
[Bri90]	D. Briggs, M. P. Seah: *Practical Surfaces Analysis – Vol. 1: Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Sauerländer GmbH Verlag und Verlagsvertretungen (1990)
[Bue77]	M.J. Buerger: „Kristallographie", 1. Auflage de Gruyter Lehrbuch (1977)
[Des00]	M. Deschauer: LEED-Strukturanalyse organischer Molekülschichten: 2-Thiouracil auf Ag(111), Dissertation, München (LMU), Mai 2000
[Dos86]	H. Dosch, B.W. Battermann, D.C. Wack: *Depth-Controlled Grazing-Incidence Diffraction of Synchrotron X Radiation,* Phys. Rev. Lett. **56** (1986) 1144
[Dos87]	H. Dosch: *Evanescent absorption in kinematic surface Bragg diffraction,* Phys. Rev. B **35** (1987) 2137
[Fei89]	R. Feidenhans'l: *Surface structure Determination by X-ray diffraction*, Surf. Sci. Rep **10** (1989) 105-188
[Fen93]	P. Fenter, P. Eisenberger, K.S. Liang: *Chain-length dependence of the structures and phases of CH3(CH2)n-1 SH self-assembled on Au(111),* Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 2447
[Fen96]	P. Fenter, P. Eisenberger, P. Burrows, S.R. Forrest, K.S. Liang: *Epitaxy at the organic-inorganic interface*, Physica B **221** (1996) 145-151

[For97]	S.R. Forrest: *Ultrathin Organic Films Grown by Organic Molecular Beam Deposition and Related Techniques*, Chem. Rev. 97 (1997) 1793
[Fre98]	J. Freund: *Charakterisierung geordneter adsorbierter Nukleinsäurebasen auf Graphit und Ag(111),* Shaker Verlag 1998
[Geb97]	W. Gebauer, M. Bässler, R. Fink, M. Sokolowski, E. Umbach: *New insights into the optical properties of thin organic films by epitaxial preparation* , Chem. Phys. Lett. **266** (1997) 177-183
[Gia92]	C. Giacovazzo: *Fundamentals of Crystallography*, Oxford University Press (1992)
[Gia95]	C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti, M. Catti: *Fundamentals of Crystallography*, Oxford Science Publications (1995)
[Gie01]	Dr. M. Gierer, persönliche Mitteilung (2001) LMU-München
[God77]	P.J. Goddard, R.M. Lambert: *Adsorption-Desorption Properties and Surface Structural Chemistry of Chlorine on Cu(111) and Ag(111)* , Surf. Sci. **67**(1977) 180-194
[Hal93]	V. M. Hallmark, S. Chiang, K.–P. Meinhardt, K. Hafner: *Observation and calculation of internal structure in scanning tunneling microscopy images of related molecules* , Phys. Rev. Lett. **70** (1993) 3740
[Ham65]	W.C. Hamilton: *Significance test on the crystallographic R-Factor,* Acta Cryst. **18** (1965) 502-510
[Hei01]	Ruprecht Karls Universität Heidelberg (2001) http://www.uni-heidelberg.de
[Hen94]	M. Henzler, G. Göpel: *Oberflächenphysik des Festkörpers* , Teubner Studienbücher Physik (1994)
[Ish66]	H. Ishihara, S. Yi Wang: *Photochemistry of 5-Bromouracils: Isolation of 5,5'-Diuracils Nature*, **18** (1966) 1222
[Kan00]	J.-H. Kang, R.L. Toomes, J. Robinson, D.P. Woodruff, O. Schaff, R. Terborg, R. Lindsay, P. Baumgärtel, A.M. Bradshaw: *The local adsorption geometry of benzene on Ni(110) at low coverage,* Surf. Sci. **448**, (2000) 23-32
[Kil01]	L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. Maltor, H. Meyerheim, B. Cowie, T. Lee, P. Bäuerle: *Adsorption site determination of a large π-conjugated molecule by NIXSW: end-capped-quater-thiophene on Ag(111),* eingereicht bei Physical Review B
[Kle83]	W. Kleber: *Einführung in die Kristallographie* , 17. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin 1990
[Leh95]	J.M. Lehn: *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim (1995)

[Max01]	Max-Planck-Institut für Festkörperforschung – Stuttgart 2001 http://www.mpi-stuttgart.mpg.de/simon/people/Vorles/test.htm
[Mey00]	H.L. Meyerheim, Th. Gloege, M. Sokolowski, E. Umbach, P. Bäuerle: *Adsorption-induced distortion of a large p-conjungated molecule studied by the surface X-ray diffraction: End-capped quaterthiophene on Ag(111)*, Europhys. Lett. **52** (2) (2000) 144-150
[Mey00a]	H.L. Meyerheim, Th. Gloege: *Adsorption induced formation of 5-5'-diuracile from 5-I-uracil: A surface X-ray structure analysis*, Chem. Phys. Lett. **326** (2000) 45-50
[Mey99b]	H.L. Meyerheim, Th. Gloege, H. Maltor: *Surface X-ray diffraction on large organic molecules: Thiouracil on Ag(111)*, Surf. Sci. Lett. **442** (1999) L1029-L1035
[Mey99c]	H.L. Meyerheim, Th. Gloege, H. Maltor, M. Sokolowski, E. Umbach, P. Bäuerle: *Bond stretching and distortion in large organic molecules on Ag(111) determined by surface X-ray diffraction*, Surf. Rev. and Lett. **6** (1999) 883-891
[Mit01]	F. Mittendorfer, J. Hafner: *Density-functional study of the adsorption of benzene on the (111), (100) abd (110) surface of nickel*, Surf. Sci. **472**, (2001) 133-153
[Mor01]	Prof. Dr. W. Moritz, persönliche Mitteilung (2001) LMU -München
[Mül99]	Uwe Müller: *Makromolekulare Kristallographie bei atomarer Auflösung:* *Synthetische Nukleinsäurefragmente und bakterielleKälteschockproteine*, Dissertation, FU Berlin, 6. April 1999
[Nak97]	T. Nakagawa, H. Tanaka, T. Kowai: *Two-dimensional self-assembly of uracil molecules on Cu(111) surfaces: a low temperature STM-study*, Surf. Sci. **370** (1997) L144-L148
[Ock01]	B.M. Ocko persönliche Mitteilung (2001) NSLS-Brookhaven
[Pan74]	L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell, Univ. Press 1974
[Par54]	G. S. Parry: *The Cystal Structure of Uracile*, Acta Cryst. (1954) **7**, 313
[Püt01]	Manfred Pütz: *Medicine- Worldwide: A Med World – AG*, (01.11.2001) http://www.m-ww.de
[Rob91]	I.K. Robinson: *Surface Crystallography*, Handbook of Synchrotron Radiation, Vol **3**, Elsevier Science Publishers B.V. 1991
[Rov75]	G. Rovida, F. Pratesi: *Chlorine Monolayers on the low-Index Faces of Silver*, Surf. Sci. **51** (1975), 270-282
[Sch71]	H. Schulz, P.J. Huber: *Dispersion analysists of single-crystal diffraction measurements: I. Methodes of investigation,* Acta Cryst. A**27** (1971) 536 – 539
[Sei97]	C. Seidel, A. Soukopp R. Li, P. Bäuerle, E. Umbach: *Long-range orderes, commensurate superstructures of large organic adsorbates: a LEED and STM study of EC4T/Ag(111)*, Surf. Sci. **374** (1997) 17-30
[She97]	G. M. Sheldrick: *SHELX*, Universität Göttingen

[Sok00]	Dr. M. Sokolowski, persönliche Mitteilung (2000) Uni -Bonn
[Sou96]	A. Soukopp, K. Glöckler, P. Bäuerle, M. Sokolowski, E. Umbach; *High Order and Submolecular Imaging of End-Capped Quinquethiophene on Ag(111),* Adv. Mat. **8** (1996) 902
[Sou98]	A. Soukopp, K. Glöckler, P. Kraft, S. Schmitt, M. Sokolowski, E. Umbach, E. Mena -Osteritz, P. Bäuerle, E. Hädicke: *Superstructure formation of large organic adsorbates on a metal surface: A Systematic approach using oligothiophenes on Ag(111)* , Phys. Rev. B **58** (1997) 13882-13894
[Sow97]	S.J. Sowerby, M. Edelwirth, M. Reiter, W. M. Heckl: *Scanning Tunneling Microscopy Image Contrast as a Function of Scan Angle in Hydrogen -Bonded Self-Assembled Monolayers*, Langmuir **14** (1998), 5195-5202
[Ste75]	H. Sternglanz, Ch. E. Bugg: *Relationship between the Mutagenic and Base -Stacking Propertiers of Halogenated Uracil Derivates. The Crystal structure of 5 -Chloro and 5-Bromouracil.* Biochim. et Biophys. Acta **378** (1975), 1-11
[Sti97]	M. Stichler, R. Weimar, D. Menzel: *The influence of electronegative coadsorbated on the geometry of bencene on Ru(001),* Surf. Sci. **384**, (1997) 179-191
[Tan96]	H. Tanaka, T. Nakagawa, T. Kawai: *Two-dimensional self-assembling of DNA base molecules on Cu(111) surfaces*, Surf. Sci. **364** (1996) L575-L579
[Tie89]	E.R.T. Tiekink: *Crystal Structure of 2-Thiouracil* Z. Kristallog **187** (1989) 79-84
[Umb95]	E. Umbach, C. Seidel, J. Taborski, R.Li, A. Soukopp: *Highly-Ordered Organic Adsorbates: Commensurete Superstructure, OMBE and 1D Nanostructures* , Phys. Stat. Sol. (b) **192** (1995) 389
[Umb98]	E. Umbach, K.Glöckler, M. Sokolowski: *Surface „architecture" with large organic molecules: interface order and epitaxy*, Surf. Sci. **402-404** (1998) 20-31
[Vai00]	B.K. Vainshtein, V.M. Fridkin, V.L. Indenbom: *Structure of Crystals* 3rd Edition, Springer Series Modern Crystallography (2000)
[Vai81]	K.B. Vainshtein: *Modern Crystallography I*, Springer series in Solid-State Sciences, Vol **15** (1981)
[Vät00]	P. Väterlein, M. Schmelzer, J. Taborski, T. Krause, F. Viczian, M. Bäßler, R. Fink, E. Umbach, W. Wurth: *Orientation and bonding of thiophene and 2 -2'-bithiophene on Ag(111): a combined near edge extended X-ray absorption fine structure and X_α scatteres-wave study*, Surf. Sci., **452** (2000) 20-32
[Ved85]	Vedani, J. Dunitz, J. Am. Chem. Soc. **107** (1985) 7653
[Vli96]	E. Vlieg: *Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer*, J. Appl. Cryst. **30** (1997) 532-543
[War90]	B.E. Warren: *X-Ray Diffraction, Dover Publications*, Inc, New York (1990)

[Wat53]	J.D. Watson, F.H.C. Crick: *A structure of deoxyribose nucleic acid*, Nature **171** (1953) 737-738
[Wer01]	Dr. S. Werner, persönliche Mitteilung (2001) LMU -München
[Wil92]	A.J.C. Wilson: *Internationl Tables for Crystallography*, Volume C (1992) Kluwer Academic Publishers
[Zuc83]	Zucker UH, Perenthaler E, Kuhs WF, Bachmann R, Schulz H.: PROMETHEUS. A program system for investigation of anharmonic thermal vibrations in crystals. [Journal Paper] Journal of Applied Crystallography, vol.16, pt.3, 1 June 1983, pp.358. Denmark

Anhang D

Danksagung

Zuletzt möchte ich mich bei all denen bedanken, die mir tatkräftig zum Gelingen meiner Arbeit beigestanden haben:

Zuallererst gilt mein Dank Herrn Dr. Holger Meyerheim für die hochinteressante Themenaufgabe, Diskussionen und Motivationen während meiner Doktorarbeit.

Weiterhin geht mein Dank an Herrn Prof. Dr. Moritz für die umfangreichen Gespräche über die Beugungsphysik.

Für die ständige Bereitschaft und Diskussionen der chemischen Fragestellungen im Zusammenhang der Bindungsverhältnisse bei der Moleküladsorption danke ich Herrn Dr. Stefan Werner.

Des weiteren möchte ich mich für die Realisation und der experimentellen Unterstützung in den USA bei Herrn I. K. Robinson (5-ClU-Datenerfassung) sowie bei Herrn Dr. Hubert Zajons (EC5T-Datenerfassung) besonders bedanken.

Auch an meinen Kollegen Alexander Hirnet und Frank Wendler geht mein Dank für die anregenden, fruchtbaren Beiträge. Besonders bei Dr. Martin Gierer für seinen Einsatz und stetige Kooperation bei der EC5T-Messung in den USA.

Bei allen nicht namentlich genannten Mitarbeitern des Instituts der Kirstalllographie und Angewandte Mineralogie, insbesondere der Elektronik- und Mechanikwerkstatt, möchte ich mich für die gute und schnelle kooperative Zusammenarbeit recht herzlich bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich auch bei meinen Eltern und Regina für die Zuwendung und Unterstützung während des Studiums und der Promotion bedanken.

Anhang E

Lebenslauf - Stand: 31.05.2002

Name: **Holger Maltor**

Geburtsdatum:	22.01.1970	**Geburtsort:**	Koblenz
Familienstand:	ledig	**Staatszugehörigkeit:**	deutsch

Schulbildung

07. 1992	Abschluß: **Abitur** im Christoph - Scheiner - Gymnasium, Ingolstadt

Wehrdienst

10. 1992 - 09. 1993	Hemau / Regensburg: Stabskompanie 4. Panzergrenadierdivision *Tätigkeitsschwerpunkt: Betreuung und Wartung von Soft- und Hardware in der Division sowie Beratung der Anwender*

Studium

11. 1993 – 04. 1999	Studium der **Kristallographie/Mineralogie** an der **LMU München**
05. 1996	**Diplomvorprüfung**
03. 1997	Werkstudent in der Abteilung **Entwicklung Glasanwendungstechnik** der Firma **OSRAM GmbH,** Augsburg
09. 1997 - 10. 1997	Werkstudent in der Zentralabteilung **Forschung und Entwicklung** Abteilung **Material und Recycling** der **SIEMENS AG,** München
08. 1998	**Diplomprüfung**
09. 1998 - 03. 1999	**Diplomarbeit** angefertigt bei der **SIEMENS AG,** München, in der Zentralabteilung **Technik, Material und Fertigkeitsverfahren, Keramik, Leuchtstoffe** Betreuer: Prof. Dr. P. Gille *Thema der Arbeit:* ***"Untersuchung zur Haftung einer kristallisierten Schmelze an unterschiedlichen Tiegelmaterialien"*** ***Angemeldete Erfindung*** *des Ergebnisses der Diplomarbeit*
04. 1999	Abschluß: **Diplom-Mineralogie**

Promotion

seit 04. 1999	**Promotion** an der **LMU München** *Thema der Arbeit:* ***"Untersuchung der Adsorptionsgeometrie großer organischer Moleküle auf Ag(111): 5-Chloruracil und Endkappen-stabilisiertes 5-Thiophen"*** *Betreuer: Priv.-Doz. Dr. habil. H. L. Meyerheim (MPI-Halle)*

Anhang F

Veröffentlichungen während meiner Studien- und Promotionszeit

1.) H. Maltor und Dr. Th. Berthold

”Adhesion of crystallized $LiNbO_3$ melt to various crucible materials”

Journal of Crystal Growth 231/1-2 (2001), p. 1-3

2.) H. L. Meyerheim, Th. Gloege und H. Maltor

”Surface X-ray diffraction on large organic molecules: thiouracil on Ag(111)”

Surface Science Letters, 442 (3) (1999), p. L1029-L1035

3.) H. L. Meyerheim, Th. Gloege, H. Maltor, M. Sokolowski, E. Umbach, P. Bäuerle

”Bond stretching and distortion in large organic molecules on Ag(111) determined by surface x-ray diffraction”

Surface Review Letters 6 (1999) p. 883-891

4.) H. Maltor, H. L. Meyerheim, M. DeSantis, I. K. Robinson, und W. Moritz

“*X-ray structure analysis of 5-Cl-Uracil on Ag(111)*”

in Vorbereitung zur Veröffentlichung

5.) L. Kilian, W. Weigand, E. Umbach, A. Langner, M. Sokolowski, H. Maltor, H. Meyerheim, B. Cowie, T. Lee, P. Bäuerle

„*Adsorption site determination of a large π-conjugated molecule by NIXSW: end-capped-quater-thiophene on Ag(111)”*

eingereicht bei Physical Review B