

Photoelektronenspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption und Reaktivität von Co(II)-, Zn(II)- und Fe(II)-Porphyrinen auf Ag(111)

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich–Alexander Universität Erlangen–Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Ken-Dominic Flechtner
aus Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung:

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. E. Bänsch

1. Erstberichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Steinrück

2. Zweitberichterstatter: PD Dr. N. Jux

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Das Teilprojekt A9 im SFB 583	1
1.2	Zielsetzungen dieser Arbeit	2
2	Messmethoden	5
2.1	Photoelektronenspektroskopie	5
2.1.1	Röntgenphotoelektronenspektroskopie	5
2.1.1.1	Bindungsenergie	5
2.1.1.2	Intensität	8
2.1.2	UV-Photoelektronenspektroskopie	12
2.2	Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie	14
2.3	Low Energy Electron Diffraction	18
3	Verwendete Substanzen	21
3.1	Silber	21
3.2	Cobalt	21
3.3	Zink	22
3.4	Eisen	22
3.5	Porphyrine	23
3.5.1	Grundlagen	24
3.5.2	Das „freie“ Porphyrin	25
3.5.3	Metalloporphyrine	26
3.5.3.1	Cobaltporphyrine	29
3.5.3.2	Zinkporphyrine	30
3.5.3.3	Eisenporphyrine	30
3.6	Ammoniak	31
3.7	Wasser	31
3.8	Kohlenmonoxid	31
3.9	Stickstoffmonoxid	33
4	Experimentelles	35
4.1	Das Vakuumsystem	35
4.2	Reinigung des Silberkristalls	37

4.3	Präparation der Porphyrinschichten	38
4.4	Aufdampfen der Metalle Cobalt, Zink und Eisen	40
4.5	Dosierung kleiner Moleküle	41
4.6	LEED-Messungen	41
4.7	TPD-Messungen	43
4.8	UPS-Messungen	43
4.9	XPS-Messungen	43
4.10	Datenauswertung	44
5	Adsorption von Porphyrinen auf Ag(111)	47
5.1	Wachstumsverhalten der Porphyrine anhand von CoTPP und CoTTBPP	47
5.1.1	CoTPP	47
5.1.2	CoTTBPP	52
5.2	Monolagenpräparation und Stabilität der Cobaltporphyrine	55
5.2.1	CoTPP	56
5.2.2	CoTTBPP	61
5.2.3	Vergleich Aufdampfen/Heizen von CoTPP/CoTTBPP	62
5.2.4	Strahlenschaden	64
5.3	Monolagenpräparation und Stabilität von ZnTPP	68
5.4	Monolagenpräparation und Stabilität der „freien Basen“	72
5.4.1	2H-TPP	72
5.4.2	2H-TTBPP	76
5.5	Struktur der Monolage – LEED	79
5.5.1	2H-TPP	79
5.5.2	CoTPP und CoTTBPP	81
5.5.3	ZnTPP	83
5.5.4	FeTPP	84
6	Wechselwirkung der Monolage mit dem Substrat	85
6.1	Interpretation der UP-Spektren bei Variation des Abstandes Porphyrin–Ag(111)	85
6.1.1	CoTPP und CoTTBPP	85
6.1.2	Vergleich von CoTPP, FeTPP und ZnTPP	91
6.2	XP-Metallspektren der Porphyrine	94
6.2.1	Cobalt	94
6.2.2	Zink	98
6.2.3	Eisen	99

7	Direkte Synthese von Metalloporphyrinen auf Ag(111)	103
7.1	Co(II)-Porphyrin	103
7.2	Zn(II)-Porphyrin	106
7.2.1	Zink auf 2H-TPP	106
7.2.2	2H-TPP auf Zink	107
7.2.3	Der Reaktionsmechanismus der Metallierung	110
7.3	Fe(II)-Porphyrin	116
7.3.1	Metallierung einer Monolage	116
7.3.2	Metallierung einer Multilage	122
7.4	Vergleich der Metallierungen mit Cobalt, Zink und Eisen	127
8	Koordinationsverhalten kleiner Moleküle	133
8.1	CO, H ₂ O und NH ₃ auf CoTPP	133
8.2	NH ₃ auf ZnTPP – eine zweistufige Synthese im UHV	139
8.3	NO auf CoTPP – Kontrolle der Wechselwirkung Monolage–Substrat	145
8.4	NO auf FeTPP	154
9	Ausblick	161
10	Zusammenfassung	163
11	Summary	169
A	Signalpositionen und Fit-Parameter zu den Experimenten	175
B	Technische Daten des Porphyrinverdampfers	179

1. Einleitung

Metalloporphyrine nehmen innerhalb der Gruppe der Organometallkomplexe eine äußerst wichtige Rolle in biochemischen Prozessen ein. Als prosthetische Gruppen bzw. aktive Zentren katalysieren sie chemische Reaktionen in einer Vielzahl biologischer Systeme (z.B. Chlorophyll in der Photosynthese) oder organisieren den Transport verschiedenster Stoffe. So enthalten rote Blutkörperchen den Blutfarbstoff Hämoglobin mit dem Eisenporphyrinkomplex Häm b, welcher für die reversible Bindung des Sauerstoffs im Blut zuständig ist [1–3]. Metallzentren in planaren Komplexen ermöglichen hierbei die reversible Koordination von axialen Liganden als zentralen Schritt solcher biologischen Prozesse.

Die aktuelle Forschung beschäftigt sich dabei mit den Eigenschaften der Metalloporphyrine, um einerseits die biologischen Systeme vollständig zu verstehen und nach Möglichkeit nachzuahmen und andererseits diese für technische Anwendungen nutzbar zu machen. So sind bereits synthetische Porphyrine zugänglich, welche, nach dem Vorbild von Cytochrom P450, Oxidationsreaktionen mit O_2 katalysieren [4,5]. Aber auch technische Anwendungen wurden bereits vorgeschlagen, wie optoelektronische Datenspeicher, chemische Gassensoren oder photovoltaische Zellen [6–9]. Hierbei gewinnt auch die kontrollierte Abscheidung organischer Moleküle auf Metall- und Halbleiteroberflächen als Bauelemente in der Molekularelektronik immer mehr an Bedeutung. Könnte man die katalytischen Eigenschaften auf dünne Metalloporphyrinschichten übertragen und diese stabilisieren, würde dies wahrscheinlich den Bereich der Katalysetechnik revolutionieren.

1.1 Das Teilprojekt A9 im SFB 583 – Adsorption und Reaktivität redoxaktiver Metalloporphyrine

Bisher gab es aber nur wenige Untersuchungen zu Eigenschaften von Porphyrinen auf Metalloberflächen im Ultrahochvakuum (UHV) [10–18]. Ziel des Teilprojektes A9 des SFB 583 *Redox-Active Metal Complexes: Control of Reactivity via Molecular Architecture* ist daher die Untersuchung der Wechselwirkung, wie Adsorption, Koordination oder Verdrängung kleiner Moleküle auf bzw. mit geordneten Schichten von Metalloporphyrinen [19]. Die Eigenschaften der Porphyrine sollen

hierbei ohne den störenden Einfluss von Lösungsmitteln untersucht werden. Als Metalloporphyrine werden Tetraphenylporphyrine (M-TPP) und Tetrakis-(3,5-di-*tert.*-butyl-phenyl)porphyrine (M-TTBPP) verwendet. Hierbei soll zum einen die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche, zum anderen die Adsorption kleiner Moleküle, wie NO, CO, O₂, H₂O, NO₂ untersucht werden. Dabei dienen die unterschiedlichen Substituenten (TPP, TTBPP) dazu, den Abstand zwischen dem Zentralmetallatom im Porphyrin und der Substratoberfläche zu variieren. Die zu untersuchenden Metalle sind zunächst im Rahmen dieser Arbeit Cobalt, Zink und Eisen. Später sind zur systematischen Untersuchung des Einflusses der unterschiedlichen Zentralatome auch Cu-, Ni-, Cr- und Ru-Porphyrine eingeplant. Das Teilprojekt soll dabei Fragen behandeln wie z.B. [19]:

- Wie ist die Bindung und Koordination der am Metallatom komplexierten Moleküle?
- Wie groß ist der Ladungsübertrag am Zentralatom?
- Ist der Adsorptionsprozess reversibel?
- Können die adsorbierten Moleküle verdrängt oder ausgetauscht werden?
- Führt die Adsorption zu einer Änderung des Kontrastes in den STM-Aufnahmen?
- Gibt es auch Reaktionen an der Peripherie der Moleküle ?
- Welche Rolle spielt der Abstand des Zentralatoms von der Oberfläche?
- Unterscheiden sich die Eigenschaften von Porphyrin-Molekülen in der ersten Lage von jenen in einer kondensierten Multilagen-Phase?

Hierzu stehen folgende experimentelle Methoden zur Verfügung: 1. Hochaufgelöste Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) zur Bestimmung der Oxidationsstufen der Zentralmetallatome, der Veränderung dieser und der Peripherie durch die Adsorption kleiner Moleküle; 2. Rastertunnelmikroskopie (STM) und Beugung langsamer Elektronen (LEED) zur Untersuchung der Ordnung und Morphologie der Porphyrinschichten; 3. Temperaturprogrammierte Desorption (TPD) zur Bestimmung von Adsorptionsenergien.

1.2 Zielsetzungen dieser Arbeit

Im Rahmen dieser Arbeit ergeben sich insgesamt vier Fragestellungen: Erstens muss ein Methode entwickelt werden, wie die Porphyrinschichten reproduzierbar präpariert werden können. Dabei ist eine ausreichende thermische Stabilität der Porphyrine von Bedeutung, da diese ein Abscheiden auf das Substrat

mittels Vakuumsublimation ermöglichen würde.

Die zweite Fragestellung behandelt die Wechselwirkung mit der Substratoberfläche (Ag(111)), um deren Einfluss auf weitere Reaktionen an den Metallzentren der Porphyrine abschätzen zu können.

Drittens ist zu prüfen, ob und inwieweit Porphyrine im Ultrahochvakuum direkt metalliert werden können, was die Untersuchung extrem oxidationsempfindlicher Porphyrine, wie FeTPP, ermöglichen würde.

Viertens stellt sich die Frage, welche Systeme zur Koordination kleiner Moleküle an die Metallzentren der Porphyrine geeignet sind. Hierbei soll auch, nach Möglichkeit, die Natur der Bindung Metall-Axialligand und deren Stärke bestimmt werden.

In allen vier Fragestellungen sind auch insbesondere die Bindungsverhältnisse genau zu untersuchen. Die in dieser Arbeit verwendeten Methoden entsprechen den bereits genannten (XPS, LEED, TPD), mit Ausnahme von STM, und zusätzlich UPS.

2. Messmethoden

Für die Untersuchungen an Porphyrinen auf Ag(111) wurden verschiedene Analysemethoden zur Oberflächenanalyse genutzt. Diese werden nun in kurzer Form vorgestellt. Für eine ausführlichere Darstellung sei auf die Fachliteratur verwiesen, welche in den Unterkapiteln zitiert wird.

2.1 Photoelektronenspektroskopie

Die Photoelektronenspektroskopie nutzt den Photoeffekt, welcher von H. Hertz [20] experimentell gefunden und von Albert Einstein 1905 theoretisch beschrieben wurde [21]. Sie wird aufgrund ihrer Oberflächensensitivität zur Charakterisierung von Oberflächen genutzt.

2.1.1 Röntgenphotoelektronenspektroskopie

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS, ESCA) ist eine wichtige Methode der Oberflächenanalytik [22–24]. Dabei wird die Probe weicher, möglichst monochromatisierter Röntgenstrahlung (z.B. AlK_α) ausgesetzt. Die aus der Probe austretenden Elektronen werden mit einem Analysator energetisch aufgelöst und detektiert. Die somit ermittelte Bindungsenergie der Rumpfelektronen ist eine charakteristische Größe zur Elementanalyse und ist – bei genügender Auflösung – auch zur Bestimmung der chemischen Umgebung geeignet. Die Methode ist aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der Elektronen im Festkörper oberflächensensitiv (siehe Abb. 2.1), was durch einen flachen Emissionswinkel weiter verstärkt werden kann (Abb. 2.2).

2.1.1.1 Bindungsenergie

Bestrahlt man eine Probe (Festkörper, Gasphase) mit Licht einer diskreten Wellenlänge, so werden Elektronen emittiert, welche der Gleichung

$$h\nu - E_b^V = E_{\text{kin}}^p \quad (2.1)$$

gehorschen und die anhand ihrer kinetischen Energie analysiert werden. Als Referenzniveau wird normalerweise das Fermi-niveau E_b^F verwendet, welches sich vom

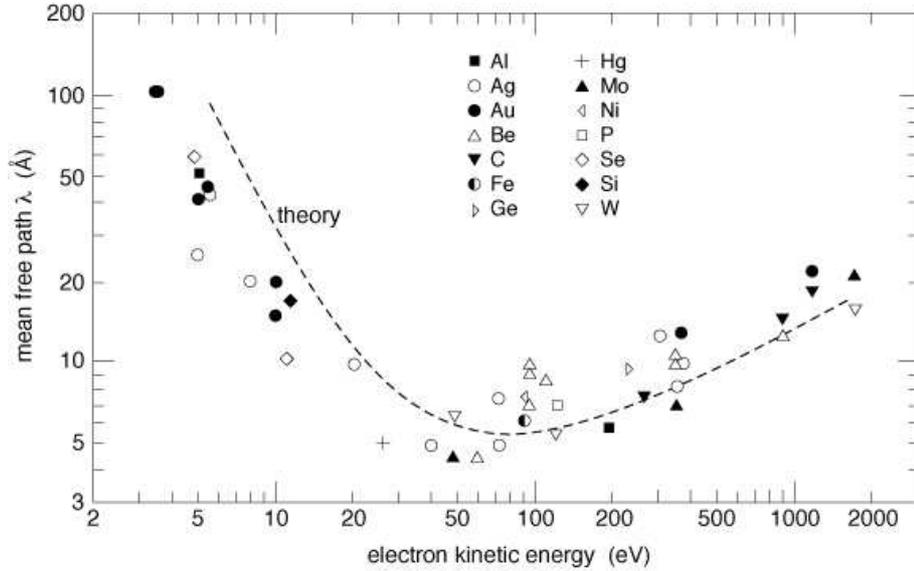


Abbildung 2.1: Universelle mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper als Funktion der kinetischen Energie der Elektronen [25, 26]

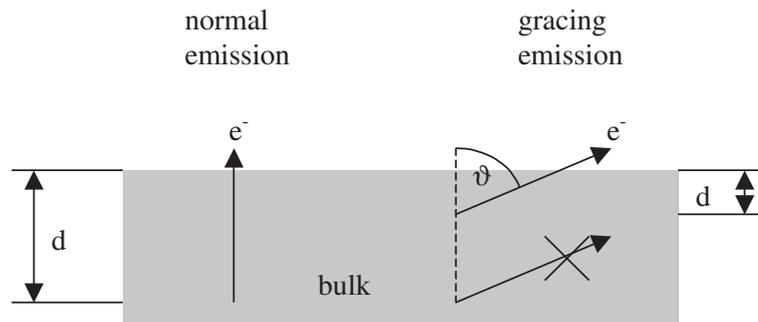


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Ausdringtiefe d vom Emissionswinkel ϑ

Vakuumniveau E_b^V um die Austrittsarbeit der Probe Φ_P unterscheidet (siehe Abb. 2.3). Somit ergibt sich für die Bindungsenergie E_b^F :

$$E_b^F = h\nu - \Phi_P - E_{\text{kin}}^P \quad (2.2)$$

Tatsächlich gemessen wird jedoch die kinetische Energie der Elektronen E_{kin}^A bezogen auf das Vakuumniveau des Analysators, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, also:

$$E_b^F = h\nu - \Phi_A - E_{\text{kin}}^A \quad (2.3)$$

Die ermittelte Bindungsenergie hängt von verschiedenen Effekten ab, welche den Prozess des Photoeffekts begleiten können. Zunächst unterteilt man diese in *initial* und *final state* Effekte [22, 23, 27, 28]. So ist die effektive Ladung am Ort des zu emittierenden Elektrons abhängig von den Nachbaratomen, sowohl intermolekular betrachtet, als auch intramolekular. Ersteres ist z.B. der Einfluss

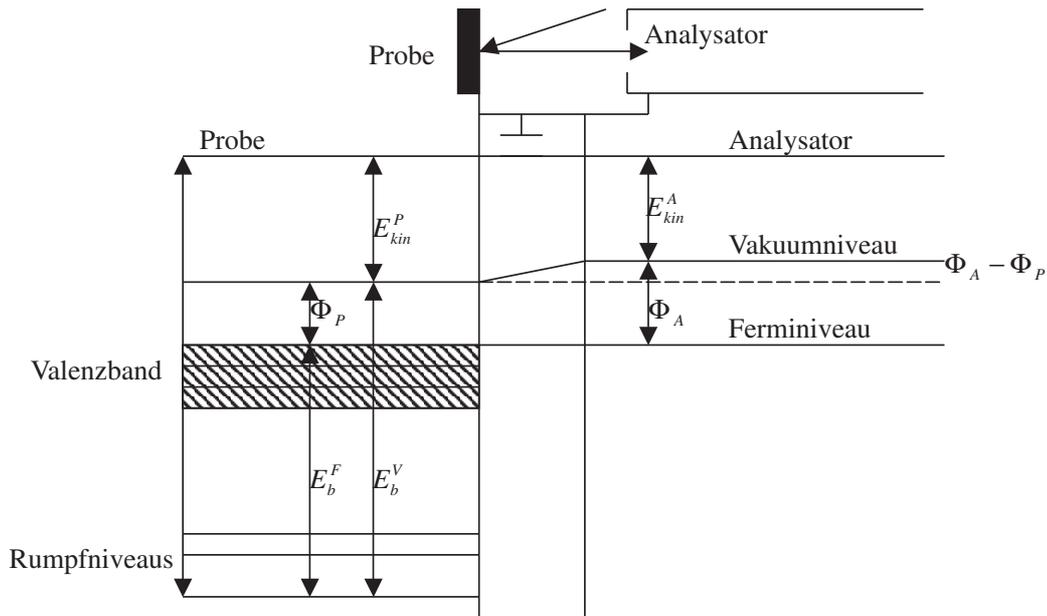


Abbildung 2.3: Energieschema Photoelektronenspektroskopie [23]

des Substrats auf das adsorbierte Molekül, letzteres wird gemeinhin als chemische Verschiebung bezeichnet. Da diese effektive Ladung nicht vom Photoeffekt abhängt, ist dies ein *initial state* Effekt. Als *final state* Effekte bezeichnet man Phänomene, welche nach dem bzw. durch das Herausschlagen des Elektrons entstehen und das Spektrum ebenfalls beeinflussen. Zum einen kommt es zu Relaxationseffekten, welche das Potential, das auf das emittierende Elektron wirkt, verändern. Je nachdem wie schnell diese Relaxation in Bezug auf den Photoemissionsprozess stattfindet, kann dieser Effekt im Spektrum beobachtet werden oder nicht. Zum anderen können häufig *shake-up* oder *shake-off* Satelliten beobachtet werden, welche auf Zweielektronenprozesse zurückzuführen sind. Das emittierte Elektron überträgt seine kinetische Energie teilweise auf ein weiteres Elektron, wodurch dieses entweder in einen gebundenen Zustand (*shake-up*) oder in einen ungebundenen Zustand (*shake-off*) angeregt wird. Sind die Energieverluste klein, kommt es zu asymmetrischer Verformung des Signals, wie es oft in Metallspektren beobachtet werden kann.

Weiterhin führen auch mehrere Endzustände bei offenschaligen Systemen zu einer Aufspaltung des Signals [29]. Schließlich können noch weitere Effekte auftreten, wie z.B. Plasmonenanregungen oder Elektron-Loch-Paare, welche den Untergrund des Spektrums beeinflussen. Im Verlauf dieser Arbeit wird an entsprechender Stelle näher auf solche Effekte eingegangen.

2.1.1.2 Intensität

Die Wahrscheinlichkeit für die Anregung eines Elektrons aus einem bestimmten Zustand ist hierbei die zu betrachtende Größe und wird mit Hilfe des Wirkungsquerschnitts beschrieben. Zur Berechnung dieser Wahrscheinlichkeit P wird die zeitabhängige Störungstheorie herangezogen, welche zu Fermis goldener Regel führt.

Fermis goldene Regel [22, 30]

Der Hamiltonoperator eines Systems für eine Störung lautet

$$H = H^{(0)} + H^{(1)}(t), \quad (2.4)$$

mit der zeitabhängigen Schrödingergleichung,

$$H\Psi = i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t}, \quad (2.5)$$

mit $\hbar = h/2\pi$. Setzt man nun die Eigenfunktionen des ungestörten Systems als Linearkombination in die Schrödingergleichung ein, so erhält man:

$$H\Psi = \sum_n a_n(t) H^{(0)}(t) \Psi_n(t) + \sum_n a_n(t) H^{(1)}(t) \Psi_n(t), \quad (2.6)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \sum_n a_n(t) i\hbar \frac{\partial \Psi_n}{\partial t} + \sum_n i\hbar \frac{da_n(t)}{dt} \Psi_n(t). \quad (2.7)$$

Es folgt die Variation der Koeffizienten $a_n(t)$ nach erster Ordnung [30–32]. Betrachtet man ein System mit dem Anfangszustand $|i\rangle$ und dem Endzustand $|f\rangle$ so erhält man, unter der Annahme, die Störung sei klein und somit der Koeffizient a_i nahe 1, für den Koeffizienten des Endzustands:

$$a_f(t) \approx \frac{1}{i\hbar} \int_0^t H_{fi}^{(1)} e^{\frac{i(E_f - E_i)t}{\hbar}} dt. \quad (2.8)$$

Hierbei ist E_i die Anfangszustandsenergie und E_f die Endzustandsenergie. Wählt man als Störung eine oszillierende, z.B. elektromagnetische Strahlung, ergibt dies den Störoperator

$$H^{(1)}(t) = H^{(1)} (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}), \quad (2.9)$$

mit $\omega = 2\pi\nu$ als Frequenz der Störung. Setzt man diesen in Gleichung 2.8 ein:

$$\begin{aligned} a_f(t) &= \frac{H_{fi}^{(1)}}{i\hbar} \int_0^t (e^{i\omega t} + e^{-i\omega t}) e^{i\omega_{fi}t} dt \\ &= \frac{H_{fi}^{(1)}}{i\hbar} \left\{ \frac{e^{i(\omega_{fi} + \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} + \omega)} + \frac{e^{i(\omega_{fi} - \omega)t} - 1}{i(\omega_{fi} - \omega)} \right\}, \end{aligned} \quad (2.10)$$

und vernachlässigt den ersten Term¹, so läßt sich die Wahrscheinlichkeit $P(t)$, das System nach einer bestimmten Zeit im Endzustand zu finden, folgendermaßen ausdrücken [30]:

$$P_{if}(t) = \frac{4 |H_{fi}^{(1)}|^2}{\hbar^2 (\omega_{fi} - \omega)^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2} (\omega_{fi} - \omega) t \right) \quad (2.11)$$

Ist der Endzustand nun ein Zustand im Kontinuum, so muß man über alle möglichen Endzustände integrieren:

$$P(t) = \int P_f(t) \rho(E) dE, \quad (2.12)$$

wobei P_f die Wahrscheinlichkeit ist, das System im Endzustand $|f\rangle$ zu finden, und $\rho(E)$ die Zustandsdichte um E_f . Nun wird ω_{fi} durch E_{fi}/\hbar ersetzt² und man erhält nach Integration:

$$P(t) = \frac{2\pi t}{\hbar} |H_{fi}|^2 \rho(E_{fi}). \quad (2.13)$$

Die Übergangsrate

$$W = \frac{dP}{dt} \quad (2.14)$$

ist proportional zu den Intensitäten der Signale in einem Spektrum und man erhält Fermis goldene Regel:

$$W = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H^{(1)} | i \rangle|^2 \rho(E_{fi}). \quad (2.15)$$

Wirkungsquerschnitt

Für die Störung, welche den photoelektrischen Prozess beschreibt, setzt man nun an (übliche Näherung):

$$H^{(1)} = \frac{e}{mc} \underline{A} \underline{p}, \quad (2.16)$$

¹Der Nenner des ersten Termes kann sehr groß werden, der Term selbst somit sehr klein; für Elektronenspektroskopie in Größenordnung von 10^{-15} [30].

²Man geht davon aus, dass die Frequenz der einfallenden Strahlung ähnlich der Übergangsfrequenz ist.

\underline{A} ist das Vektorpotential des elektromagnetischen Feldes, \underline{p} der Impulsoperator, e die Elementarladung, m die Elektronenmasse und c die Lichtgeschwindigkeit. Hierbei liegt die Annahme zugrunde, dass sich das Vektorpotential im Festkörpervolumen nicht ändert³, also:

$$\underline{A} \underline{p} + \underline{p} \underline{A} = \underline{A} \underline{p} + i\hbar (\nabla \cdot \underline{A}) \approx \underline{A} \underline{p} \quad (2.17)$$

Unter Verwendung der Definition des Wirkungsquerschnitts σ ,

$$\sigma = \frac{A_0^2 \omega}{8\pi \hbar c}, \quad (2.18)$$

erhält man:

$$\sigma = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 c \omega} |\langle f | e^{i(\underline{k} \cdot \underline{x})} \underline{A} \underline{p} | i \rangle|^2 \delta(\hbar\omega + E_i - E_f). \quad (2.19)$$

Das Übergangsmatrixelement lässt sich nun als Produkt der „Ein-Elektron-Übergangsmatrix“ des im Photoeffekt betrachteten Elektrons und dem Überlappungsintegral des restlichen ionisierten Systems ausdrücken:

$$\langle \Psi_f | H^{(1)} | \Psi_i \rangle = \langle \psi_{f,E_{kin}} | H^{(1)} | \psi_{i,k} \rangle \langle \Psi_{f,R}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (2.20)$$

Häufig wird nun angenommen, dass die Wellenfunktion des restlichen Systems Ψ^k im Anfangs- und Endzustand gleich ist, d.h. das System bleibt unverändert nach Herausschlagen eines Elektrons (*frozen-orbital approximation*). Nach dieser Annahme (Gl. 2.19) ergäbe sich für die gemessene Bindungsenergie des Elektrons die negative Hartree-Fock-Orbitalenergie, auch Koopmansenergie genannt (Koopmans-Theorem):

$$E_{b,k} = -\varepsilon_k. \quad (2.21)$$

Die Intensität ist somit proportional zur „Ein-Elektron-Übergangsmatrix“. Berücksichtigt man jedoch die Relaxation des Systems, so muss man für die Intensität über sämtliche Überlappintegrale c_s der angeregten Endzustände summieren:

$$I \propto \sum_{f,i,k} |\langle \psi_{f,E_{kin}} | H^{(1)} | \psi_{i,k} \rangle|^2 \sum_s |c_s|^2 \times \delta(E_{f,kin} + E_s(N-1) - E_0(N) - \hbar\omega) \quad (2.22)$$

mit E_0 als Grundzustandsenergie, E_s als Endzustandsenergie und

$$c_s = \langle \Psi_{f,s}^k(N-1) | \Psi_{i,R}^k(N-1) \rangle. \quad (2.23)$$

³Das ist die Coulomb-Eichung [30, 33, 34].

Die so ermittelte Intensität ist in erster Linie vom Wirkungsquerschnitt σ abhängig und somit elementspezifisch. Sie unterscheidet sich je nach betrachtendem Orbital. Da der Wirkungsquerschnitt für hohe Energien von der chemischen Umgebung weitestgehend unbeeinflusst bleibt und durch die hohen kinetischen Energien der herausgelösten Elektronen Beugungseffekte (vgl. Kapitel 2.3) vernachlässigt werden können, ist XPS eine quantitative analytische Messmethode.

Dämpfung

Die Intensität bzw. die Zahl der detektierten Elektronen hängt von weiteren, schwer erfassbaren Einflussgrößen ab, welche technischer Natur sind, also von der Art der Apparatur, der verwendeten Geräte und dem experimentellen Aufbau abhängen, z.B.: Empfindlichkeit, Winkelakzeptanz, Transmissionsfunktion des Analysators, Detektionswinkel θ und Intensität des Photonenflusses. Solche Einflussgrößen lassen sich durch Referenzmessungen berücksichtigen, da sie sich nicht ändern, also als konstante Faktoren in die Intensität eingehen. Man vergleicht somit relative Intensitäten und keine absoluten, was aber auch bedeutet, dass man immer nur die Intensitäten von Spektren direkt vergleichen kann, welche mit derselben Apparatur gemessen wurden.

Ein weiterer Parameter für die Intensität ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper. Elektronen aus tieferen Schichten werden am darüberliegenden Material inelastisch gestreut, das resultierende Signal gedämpft. Da die Menge des darüberliegenden Materials, also die Schichtdicke, je nach Experiment variiert, z.B. durch Veränderung der Schichtdicke des Adsorbats, kann dies nicht durch Referenzmessungen berücksichtigt werden, sondern muss quantitativ betrachtet werden. So gilt bei einem ideal homogenen Festkörper für die Gesamtintensität:

$$I_{\text{ges}} = \sum_{n=0}^{\infty} I_0 e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}}, \quad (2.24)$$

mit I_0 als ungedämpfte Intensität, n als Zahl der Schichten, d als Abstand zwischen zwei Schichten, λ als mittlere freie Weglänge der Elektronen und θ als Emissionswinkel. Betrachtet man nun ein System mit der Gesamtschichtdicke D , so erhält man für die Intensität folgenden Zusammenhang:

$$\sum_{n=0}^{D/d} e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} = \frac{1 - e^{-\frac{D}{\lambda \cos \vartheta}}}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}}. \quad (2.25)$$

Und unter der Annahme $D \rightarrow \infty$:

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{-\frac{nd}{\lambda \cos \vartheta}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}}. \quad (2.26)$$

Damit ergibt sich letztlich ein Dämpfungsfaktor I/I_0 :

$$\frac{I}{I_0} = 1 - e^{-\frac{d}{\lambda \cos \vartheta}}, \quad (2.27)$$

2.1.2 UV-Photoelektronenspektroskopie

Die UV-Photoelektronenspektroskopie folgt dem selben Prinzip, wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie, wobei aufgrund der niederenergetischeren Strahlung (He I: 21,22eV bzw. He II: 40,81eV) das Valenzband des Festkörpers bzw. die Valenzstruktur des Adsorbats untersucht wird. Hierbei ist die erreichbare energetische Auflösung aufgrund der schärferen Energieverteilung der UV-Strahlung ausreichend, um Schwingungsstrukturen kleiner Moleküle in der Gasphase zu untersuchen. Die Auflösung wird im Allgemeinen nur vom Auflösungsvermögen des Analysators begrenzt, die Intensität vom verfügbaren Photonfluss. Da die Valenzorbitale für die Bildung chemischer Bindungen verantwortlich sind, eignet sich UP-Spektroskopie besonders gut für Untersuchungen der elektronischen Struktur von adsorbierten Molekülen an Oberflächen. So kann man sowohl die adsorbierten Verbindungen anhand ihres *fingerprints* identifizieren, als auch Informationen über die Art der Adsorption (Chemi-/Physisorption) und über die an der Bindung beteiligten Orbitale gewinnen. Für eine eindeutige Zuordnung von UPS-Banden sind jedoch häufig quantenchemische Berechnungen notwendig.

UPS ist jedoch im Gegensatz zu XPS nicht quantitativ, da bei niedrigen Photonenenergien die Wirkungsquerschnitte für unterschiedliche Energieniveaus stark variieren [35]. Außerdem führen die niedrigen kinetischen Energien der Elektronen zu Beugungseffekten (siehe Kapitel 2.3).

Austrittsarbeit

Eine weitere Information, die man aus UP-Spektren bestimmen kann, ist die Austrittsarbeit Φ_P der Probe. Hierfür benötigt man die Differenz der Energiespanne zwischen Sekundärelektronenabriss, also der minimalen kinetischen Energie der Photoelektronen $E_{\text{kin,min}}^A$, und eingestrahltm Licht bzw. der maximalen kinetischen Energie $E_{\text{kin,max}}^A$ (Abb. 2.4):

$$\Delta E = E_{\text{kin,min}}^A - E_{\text{kin,max}}^A. \quad (2.28)$$

$E_{\text{kin,max}}^A$ ergibt sich zu:

$$E_{\text{kin,max}}^A = h\nu - \Phi_A, \quad (2.29)$$

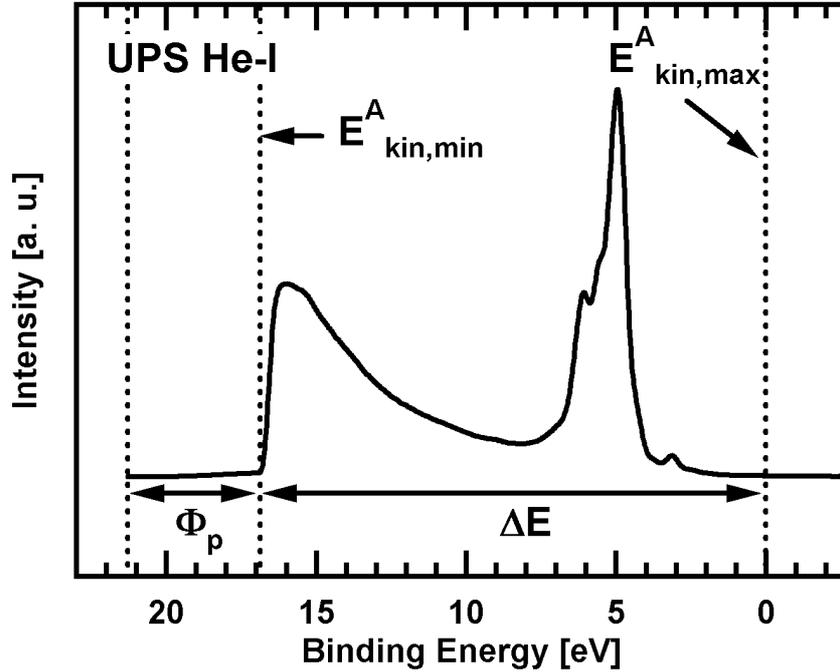


Abbildung 2.4: UP-Spektrum einer reinen Ag(111)-Oberfläche. Die Austrittsarbeit Φ_p kann aus der Differenz der Energiespanne zwischen Sekundärelektronenabriss und E_f ($\hat{=} E_{\text{kin,max}}^A$) und der Energie der einfallenden Strahlung bestimmt werden.

da die Bindungsenergie E_b^F für Elektronen an der Fermikante null ist. $E_{\text{kin,min}}^A$ ergibt sich aus den Gleichungen 2.2 und 2.3 und der Bedingung $E_{\text{kin,min}}^P = 0$:

$$\begin{aligned} E_{\text{kin,min}}^A + \Phi_A &= h\nu - E_{B,\text{min}}^F = E_{\text{kin,min}}^P + \Phi_P & (2.30) \\ \Rightarrow E_{\text{kin,min}}^A &= \Phi_P - \Phi_A. \end{aligned}$$

Eingesetzt in Gleichung 2.28 ergibt dies

$$\Delta E = E_{\text{kin,min}}^A - E_{\text{kin,max}}^A = \Phi_P - \Phi_A - h\nu + \Phi_A = \Phi_P - h\nu. \quad (2.31)$$

Wählt man konventionsgemäß für ΔE ein positives Vorzeichen und für Φ_P ein negatives, erhält man:

$$\Phi_P = \Delta E - h\nu. \quad (2.32)$$

Austrittsleistungsänderung durch Adsorption

Die adsorbatinduzierte Änderung der Austrittsarbeit kann sowohl klassisch elektrostatisch [36,37] als auch quantenmechanisch [38] interpretiert werden. In beiden Fällen ergibt sich ein nicht linearer Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Austrittsleistungsänderung, d.h. die Austrittsarbeit ändert sich immer weniger

mit steigender Bedeckung [38]. Hierdurch kann man im wesentlichen zwei Aspekte von Adsorbat-Substrat-Systemen betrachten:

Zum einen kann man Mono- und Multilage unterscheiden, zum anderen können auch verschiedene Adsorbate untereinander verglichen und unter Umständen qualitative Aussagen über das chemische Verhalten formuliert werden.

2.2 Temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie

Die temperaturprogrammierte Desorptionsspektroskopie (*temperature programmed desorption (TPD)*, *thermal desorption spectroscopy (TDS)*) dient der Analyse von Adsorbatzuständen [27, 39–44]. Mit ihrer Hilfe kann man Aussagen über mögliche Bindungszustände zwischen Adsorbat und Substrat, über den Bedeckungsgrad Θ und über die Kinetik von Oberflächenreaktionen treffen. Zu diesem Zweck wird die Festkörperoberfläche bei niedriger Temperatur mit einem oder mehreren Adsorbaten vorbelegt und anschließend mit einer linearen Temperaturrampe geheizt. Die desorbierenden Teilchen werden während dessen mit einem Quadrupolmassenspektrometer detektiert. Um im Messsignal die Erfassung unerwünschter Desorption von Probenhalter, Heizdrähten, u.a. zu vermeiden, wird das Massenspektrometer in dieser Arbeit mit einer sogenannten „Feulnerkappe“ versehen, deren Öffnung möglichst nahe über der Probe platziert wird.

Zusammenhang zwischen Desorptionsrate und Partialdruck [45]

Die Desorptionsrate lässt sich als Abnahme des Bedeckungsgrades Θ beschreiben:

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = k_n \cdot \Theta^n. \quad (2.33)$$

Hierbei ist r_{des} die Desorptionsrate pro Flächeneinheit und k_n die Geschwindigkeitskonstante n-ter Ordnung. Betrachtet man die Änderung der Gasteilchen in der Gasphase N_g , so gilt:

$$\frac{dN_g}{dt} = r_{\text{des}} + L - N_g \cdot \frac{S}{V} \quad (2.34)$$

mit der Desorptionsrate der Teilchen von den Wänden bzw. Leckrate L , dem Kammer volumen V und der Pumprate (Saugleistung) S . Nimmt man ideales Verhalten an,

$$pV = N_g RT, \quad (2.35)$$

ergibt sich für die Gasphase:

$$\frac{dN_g}{dt} = \frac{V}{RT} \cdot \frac{dp}{dt}. \quad (2.36)$$

Wenn nun angenommen wird, dass $L \approx 0$ und S unabhängig vom Druck ist, erhält man:

$$\frac{V}{RT} \cdot \frac{dp}{dt} = r_{\text{des}} - \frac{S}{RT} \cdot p \quad (2.37)$$

und nach Umformung:

$$V \cdot \frac{dp}{dt} + S p = RT r_{\text{des}}. \quad (2.38)$$

Hier ist der erste Term bei großer Saugleistung vernachlässigbar und man erhält den linearen Zusammenhang

$$p(t) = \frac{RT}{S} \cdot r_{\text{des}} \quad (2.39)$$

zwischen Druck und Desorptionsrate. Somit kann in guter Näherung das QMS-Signal, welches den Partialdruck misst bzw. dazu direkt proportional ist, ohne weitere Umrechnung anstelle der Desorptionsrate für weitere Berechnungen verwendet werden.

Polanyi-Wigner-Gleichung

Für die Desorptionsrate wiederum wird die Bildung eines aktivierten Komplexes zwischen dem Substrat und dem Adsorbat als geschwindigkeitsbestimmender Schritt angenommen. Die hierfür notwendige Aktivierungsenergie E_{des}^* setzt sich aus der Adsorptionsenergie E_{ads} und der Aktivierungsenergie der Adsorption E_{ads}^* zusammen (Abb. 2.5):

$$E_{\text{des}}^* = E_{\text{ads}}^* + E_{\text{ads}}. \quad (2.40)$$

Im Falle einer nicht aktivierten Adsorption entspricht also die Aktivierungsenergie der Desorption der Adsorptionsenergie und somit der Bindungsenergie zwischen Adsorbat und Substrat. Dies ist bei molekularer, nichtdissoziativer Adsorption in der Regel erfüllt. Unter Beachtung der Arrhenius-Gleichung

$$k_n = \nu_n \cdot e^{-\frac{E_{\text{des}}^*}{RT}} \quad (2.41)$$

erhält man schließlich die Polanyi-Wigner-Gleichung für die Desorptionsgeschwindigkeit n -ter Ordnung [46]:

$$r_{\text{des}} = -\frac{d\Theta}{dt} = \nu_n \Theta^n e^{-\frac{E_{\text{des}}^*}{RT}} \quad (2.42)$$

mit der Desorptionsordnung n und dem Frequenzfaktor ν . Letzterer kann bei einer Desorption erster Ordnung als Anzahl der Versuche angesehen werden, die ein Teilchen pro Sekunde ausführt, um zu desorbieren.

Üblicherweise wird die Desorption bei der TDS nicht in Abhängigkeit der Zeit t ,

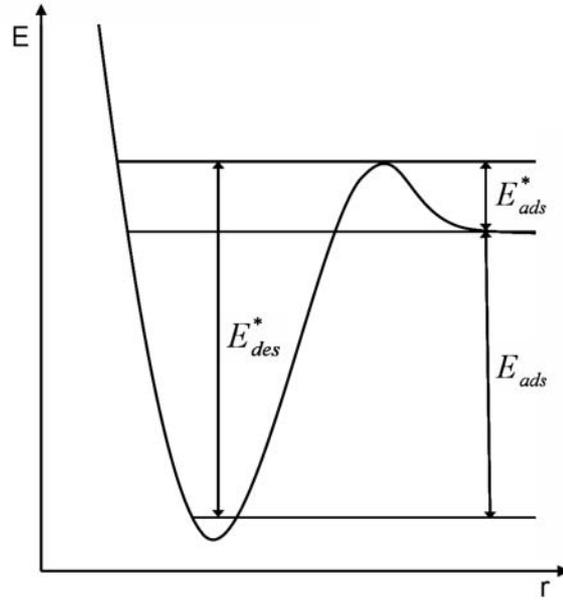


Abbildung 2.5: Energieschema zur Aktivierungsenergie eines an einer Oberfläche gebundenen Adsorbats mit E_{des}^* als Desorptionsenergie, E_{ads} als Adsorptionsenergie und E_{ads}^* als Aktivierungsenergie.

sondern der Temperatur T aufgetragen. Zu diesem Zweck führt man die Heizrate β ein, welche sich wie folgt definiert:

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad \text{bzw.} \quad \frac{1}{dt} = \beta \cdot \frac{1}{dT}. \quad (2.43)$$

Hierdurch ergibt sich Gleichung 2.42 zu

$$r_{des} = -\frac{d\Theta}{dT} = \frac{\nu_n}{\beta} \Theta^n e^{-\frac{E_{des}^*}{RT}}. \quad (2.44)$$

Redhead-Beziehung

Unter der Annahme, dass die Aktivierungsenergie und der Vorfaktor der Desorption nicht von der Bedeckung abhängen, kann man diese nach der Gleichung von Redhead bestimmen [47]. Für eine monomolekulare Desorption, $A_{ads} \rightarrow A_{gas}$, gilt:

$$\frac{E_{des}^*}{RT_{max}^2} = \frac{\nu_1}{\beta} \cdot e^{-\frac{E_{des}^*}{RT_{max}}} \quad (2.45)$$

wobei T_{max} unabhängig vom Bedeckungsgrad ist und der Term $\ln(RT_{max}/E_{des}^*)$ iterativ ermittelt werden muss und zunächst auf -3.64 geschätzt wird [47]:

$$E_{des}^* = RT_{max} \left[\ln \left(\frac{\nu_1 T_{max}}{\beta} \right) - 3.64 \right] \quad (2.46)$$

Zusätzlich ist normalerweise der Frequenzfaktor ν_1 unbekannt. E_r kann mit Hilfe der Eyringtheorie des Übergangszustandes abgeschätzt werden:

$$\nu_1 \approx \frac{kT}{h} \cdot \frac{z_{0,\text{eff}}^*}{z_0^{\text{ad}}}. \quad (2.47)$$

$z_{0,\text{eff}}^*$ ist die Zustandssumme des aktivierten Komplexes, z_0^{ad} die der chemisorbierten Phase. Ist nun $z_{0,\text{eff}}^* \approx z_0^{\text{ad}}$, d.h. Adsorbat und aktivierter Komplex besitzen etwa die gleiche Anzahl an Freiheitsgraden, ergibt sich für den Frequenzfaktor:

$$\nu_1 \approx \frac{kT}{h} \approx 10^{13} \text{ s}^{-1} \text{ mit } T = 480 \text{ K}, \quad (2.48)$$

was häufig als Näherung verwendet wird. Für $z_{0,\text{eff}}^* > z_0^{\text{ad}}$ ergeben sich folglich Werte $\nu_1 > 10^{13} \text{ s}^{-1}$, was für eine immobile Adsorbatphase und einen parallel zur Oberfläche frei beweglichen, aktivierten Komplex zutrifft.

Weiterhin kann man durch Variation der Heizrate $\beta \nu$ und E_{des}^* unabhängig voneinander bestimmen [40, 48–50]. Position und Form der Desorptionsmaxima sind neben der Desorptionsordnung auch abhängig von lateralen Wechselwirkungen zwischen den Adsorbatteilchen, Inselbildung, Änderungen der Substratoberfläche aufgrund des Adsorbats, Inhomogenitäten der Oberfläche und Diffusion in das Kristallvolumen [51].

Anstiegsflankenanalyse

Neben der Berechnung der Aktivierungsenergie der Desorption mit Hilfe der Redhead-Gleichung kann auch eine Anstiegsflankenanalyse durchgeführt werden [52]. Diese besitzt den großen Vorteil, dass im Anstiegsbereich des TDS-Signals die Bedeckung als konstant angesehen werden kann und somit auch relativ leicht bedeckungsabhängige Desorptionsordnungen analysiert werden können. Die Anstiegsflankenanalyse ist jedoch nur bei TD-Spektren mit ausreichend guter Statistik, d.h. wenig Rauschen im Untergrund, sinnvoll anwendbar. Zu diesem Zweck wird die Polanyi-Wigner-Gleichung (2.42) logarithmiert:

$$\ln r_{\text{des}} = \ln \nu_1 + \ln \Theta^n - \frac{E_{\text{des}}^*}{RT}. \quad (2.49)$$

Dabei wird normalerweise anstelle der Desorptionsrate die Intensität des QMS-Signals und somit der Partialdruck verwendet (Gleichung 2.39). Bei einer Auftragung von $\ln r_{\text{des}}$ bzw. $\ln p_{\text{des}}$ gegen $1/T$ erhält man eine Gerade, aus deren Steigung m sich nach $m = E_{\text{des}}^*/R$ die Aktivierungsenergie der Desorption berechnen lässt.

2.3 Low Energy Electron Diffraction

Die Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED, *low energy electron diffraction*) ist eine Verfahren zur Strukturanalyse von Oberflächen, bei dem im Ultrahochvakuum „langsame“ Elektronen an den obersten, atomaren Schichten in typischer Weise gebeugt werden [23, 53]. Sie eignet sich besonders zur Untersuchung von Oberflächenstrukturen und adsorptiv gebundener Materie. Hierbei werden Elektronen mit einer kinetischen Energie von 20 – 500 Volt verwendet, was nach der de Broglie-Gleichung

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2.50)$$

bzw. in der Näherung

$$\lambda [\text{\AA}] = \sqrt{\frac{150\text{eV}}{E_{\text{kin in eV}}}} \cdot \text{\AA} \quad (2.51)$$

einer Wellenlänge λ von 0.5 – 3\AA entspricht. λ liegt damit im Bereich interatomarer Abstände, womit Beugung an Kristallgittern möglich ist. Im Gegensatz zur Röntgenstrukturanalyse haben Elektronen der genannten Energie aber nur eine sehr geringe mittlere freie Weglänge im Festkörper, weshalb LEED eine sehr oberflächensensitive Methode darstellt.

Wird nun eine ebene Welle an einem zweidimensionalen Gitter gestreut, tritt nur dann konstruktive Interferenz auf, wenn die Laue-Bedingungen

$$\begin{aligned} \Delta \underline{s} \cdot \underline{a}_1 &= h \cdot \lambda \\ \Delta \underline{s} \cdot \underline{a}_2 &= k \cdot \lambda \end{aligned} \quad (2.52)$$

erfüllt sind. Hierbei ist $\Delta \underline{s}$ der Streuvektor, \underline{a}_i sind die Basisvektoren und h, k beliebige ganze Zahlen. Geht man nun zum reziproken Gitter über, was dem Beugungsbild entspricht, erhält man mit der Verknüpfung von realem und reziprokem Raum

$$\underline{a}_1^* \perp \underline{a}_2 \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned} \underline{a}_2^* &\perp \underline{a}_1 \\ \underline{a}_1^* &= \frac{1}{a_1 \cdot \sin \alpha} \\ \underline{a}_2^* &= \frac{1}{a_2 \cdot \sin \alpha} \text{ mit } 90^\circ \leq \alpha < 180^\circ \end{aligned} \quad (2.54)$$

den Streuvektor $\Delta \underline{s}$ parallel zur Ebene in Abhängigkeit der reziproken Gittervektoren:

$$\Delta \underline{s} = h \underline{a}_1^* + k \underline{a}_2^*. \quad (2.55)$$

Da keine Periodizität senkrecht zur Ebene vorliegt, also die dritte Dimension fehlt, kann das reziproke Gitter einer periodischen Oberfläche als parallele Stangen mit den Indizes h und k dargestellt werden, wie in Abbildung 2.6 gezeigt.

Möchte man nun das Beugungsbild nach Ewald konstruieren, so geht man zunächst von einem einfallenden Elektronenstrahl der Orientierung k_0 in Richtung des (00)-Punktes aus (siehe Abb. 2.7). Die Ewaldkugel mit dem Radius $2\pi/\lambda$ liegt dann mit dem Mittelpunkt auf dieser Linie. Die Vektoren, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Schnittpunkten der Kugel und den Stangen des reziproken Gitters verbinden, geben die Richtung der Reflexe hk an. Das LEED-Bild ist nun die Projektion der Schnittpunkte entlang der Stangen hk auf den Phosphorschirm. Da der Radius der Ewaldkugel von der eingestrahlen Wellenlänge abhängt, nimmt er mit steigender Beschleunigungsspannung zu. Bei einem Einfallswinkel von 90° bewegen sich die Reflexe in Richtung des (00)-Reflexes, während dessen Position fix bleibt.

Neben der Struktur der Substratoberfläche kann man auch die Überstruktur einer Adsorbatschicht bestimmen, welche zusätzliche Reflexe im LEED-Bild verursacht. Die Einheitsvektoren der Adsorbatschicht lauten in Abhängigkeit der Gittervektoren der Substratoberfläche:

$$\underline{b}_1 = m_{11}\underline{a}_1 + m_{12}\underline{a}_2 \quad (2.56)$$

$$\underline{b}_2 = m_{21}\underline{a}_1 + m_{22}\underline{a}_2$$

mit den Matrixelementen m_{ij} . Nach Wood [54] ergibt sich eine Notation der Form:

$$c \text{ bzw. } p \left(\frac{|\underline{b}_1|}{|\underline{a}_1|} \times \frac{|\underline{b}_2|}{|\underline{a}_2|} \right) R \angle (\underline{a}_1, \underline{b}_1). \quad (2.57)$$

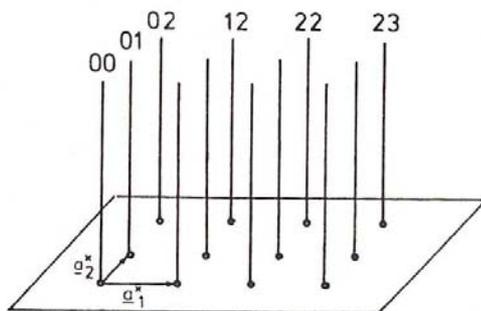


Abbildung 2.6: reziproke Gitterstangen einer periodischen Oberfläche [23]

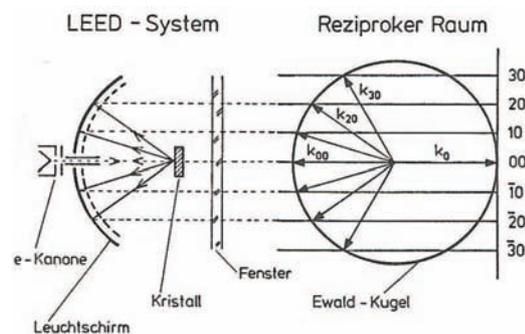


Abbildung 2.7: Ewald-Konstruktion [23]

mit c für zentriert oder p für primitiv und einer Verdrehung der Überstruktur um einen Winkel \angle . Diese Schreibweise versagt jedoch bei unterschiedlichen Periodizitäten von Struktur und Überstruktur oder unterschiedlichen Winkeln, den die Basisvektoren $\underline{a}_1, \underline{a}_2$ bzw. $\underline{b}_1, \underline{b}_2$ einschließen. In diesem Fall sollte man die Matrixschreibweise nach Park und Madden wählen [55]:

$$\underline{b} = \underline{\underline{M}} \cdot \underline{a} = \begin{pmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{pmatrix} \cdot \underline{a}. \quad (2.58)$$

3. Verwendete Substanzen

Im Folgenden werden die für die verschiedenen Systeme verwendeten Substanzen vorgestellt. Die allgemeinen physikalischen und chemischen Eigenschaften, insbesondere die komplexchemischen, stehen hier im Fokus, wobei dies keinesfalls als vollständig bezeichnet werden kann, sondern vielmehr als kurzer Abriss in Bezug auf die Forschungsergebnisse und untersuchten Systeme dieser Arbeit zu sehen ist. Für umfassendere Beschreibungen sei auf die Lehrbücher der Anorganik und Organometallchemie verwiesen [56–59].

3.1 Silber

Silber zählt zu den Edelmetallen ($\varepsilon_0(\text{Ag}/\text{Ag}^+) = +0.7991\text{V}$), ist weiß glänzend und kristallisiert in kubisch-dichtester Kugelpackung ($\rho = 10.491\text{g}/\text{cm}^3$). Es schmilzt bei 961.9°C und verdampft bei 2215°C . Unter allen Metallen leitet Silber am besten Elektrizität und Wärme. Die häufigste Oxidationsstufe ist +I, wobei aber auch +II in Silberkomplexen beobachtet wird¹.

Der Atomabstand im Silberkristall beträgt 2.89\AA . In dieser Arbeit wurde ein Ag(111)-Einkristall (fcc) als Substrat verwendet, da sich die Oberfläche eines Silberkristalls durch eine geringe Wechselwirkung mit adsorbierten Teilchen auszeichnet, was ausdrücklich erwünscht war. Weiterhin adsorbieren bei Raumtemperatur keine Gase auf der Silberoberfläche, was auch die Präparationszyklen verkürzt. So kondensiert Wasser erst ab 140K und CO adsorbiert unterhalb 80K , einer Temperatur, welche mit der verwendeten Apparatur nicht erreicht werden konnte.

3.2 Cobalt

Cobalt ist ein ferromagnetisches Metall, welches bei 1495°C schmilzt und bei 3100°C siedet. Es kristallisiert in hexagonal-dichtester Kugelpackung ($\alpha\text{-Co}$). Die wichtigsten Oxidationsstufen sind +II und +III, wobei +II als beständiger angesehen werden kann ($\varepsilon_0(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) = -0.277\text{V}$, $\varepsilon_0(\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}) = +1.808\text{V}$). Weiterhin sind Cobaltverbindungen mit Oxidationsstufen von -I bis +V bekannt [56].

¹Unter bestimmten Umständen sind auch die Oxidationsstufen +III und +IV bekannt [56].

Aufgrund der zwei leicht ineinander überführbaren Oxidationsstufen +II und +III können Co(II)-Komplexe durch oxidierende Liganden zu Co(III)-Komplexen umgewandelt oder letztere auch wieder zurück reduziert werden. Als Liganden sind hier NO und O₂ zu nennen, welche formal bei Anlagerung ein Elektron aufnehmen und als negativ geladener Ligand das Cobalt komplexieren. Da die Isolation bzw. Herstellung präparativer Mengen gerade von Superoxo-Cobalt-Komplexen nicht möglich ist², ist die Charakterisierung dieser Komplexe unter geeigneten Bedingungen, wie UHV, von besonderem Interesse.

3.3 Zink

In der Natur kommt Zink ausschließlich gebunden vor. In metallischer Form ist es ein bläulich-weißes Metall mit der Dichte $\rho = 7.140\text{g/cm}^3$ und kristallisiert in hexagonal-dichtester Kugelpackung. Zinkdampf ist nach Dampfbestimmungen einatomig (Siedepunkt Sdp. = 908.5°C). Die nahezu einzige, zugängliche Oxidationsstufe ist +II ($\varepsilon_0(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0.763\text{V}$) [56]. Es mag zwar die Redoxchemie für Zink stark eingeschränkt sein, da prinzipiell nur zwei Oxidationsstufen möglich sind (0 und +II), jedoch zeigt Zink durchaus eine vielfältige Komplexchemie, was auch daran zu erkennen ist, dass es in der Natur Bestandteil vieler Enzyme ist. So ist es für Menschen, Tiere, Pflanzen und Mikroorganismen essentiell und beim Menschen Bestandteil von über 200 Enzymen [56].

3.4 Eisen

Eisen ist das wichtigste und häufigste verwendete Metall in der Industrie und stellt in der anorganischen Biochemie ebenfalls eines der bedeutensten Übergangsmetalle dar. Es ist ein silberweißes, verhältnismäßig weiches, dehnbares Metall ($\rho = 7.873\text{g/cm}^3$) welches bei 1535°C schmilzt und bei 3070°C siedet. Bei Raumtemperatur kristallisiert es kubisch-raumzentriert (α -Eisen) und ist ferromagnetisch.

Eisen verfügt über eine vielfältige Redox- und Komplexchemie, was sich vor allem durch die leicht zugänglichen und ebenfalls leicht ineinander überführbaren Oxidationsstufen +II und +III begründet ($\varepsilon_0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}) = +0.771\text{V}$ steht z.B. unterhalb $\varepsilon_0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = +0.815\text{V}$). Es sind zwar auch Oxidationsstufen von -II bis +VI bekannt, diese sind aber im Verhältnis zu den Oxidationsstufen +II und +III eher unbedeutend.

Gerade die biologische Bedeutung von Organoeisenkomplexen macht diese schon

²Es entsteht durch Anlagerung eines weiteren Co-Komplexes ein Peroxo-Komplex.

seit Jahrzehnten zu begehrten Forschungsobjekten. So gibt es eine Vielzahl an Eisenproteinen, welche unter anderem für den Sauerstofftransport zuständig sind (Hämoglobin), zum Elektronentransfer in biochemischen Redoxreaktionen beitragen (Cytochrome, Rubredoxine) oder die Stickstofffixierung ermöglichen [60]. Eisenkomplexe zeigen thermisch beeinflussbare Spingleichgewichte. Sowohl bei Eisen(III)-Komplexen (d^5) als auch bei Eisen(II)-Komplexen (d^6) liegen die low- und high-spin-Zustände meist sehr eng nebeneinander³. Häufig liegen diese so eng nebeneinander⁴, dass durch Temperaturänderung zwischen diesen Zuständen mit einem weiten Übergangsbereich gewechselt werden kann [61]. Obwohl dies hauptsächlich für oktaedrische Eisenkomplexe zutrifft, wurden Spingleichgewichte auch für quadratisch-pyramidale und quadratisch-planare Komplexe beobachtet [56].

3.5 Porphyrine

Porphyrin ist der Sammelname für eine in der Natur weitverbreitete Molekülklasse, die sich vom Grundkörper Porphin (Abb. 3.1) durch Substitution mit Methyl-, Vinyl-, Essigsäure-, Propionsäure- und anderen Resten ableitet.

Die abgeleiteten natürlichen oder synthetischen Derivate sind stark gefärbte, fluo-

³Bei Eisen(III)-Komplexen rührt dies daher, dass der high-spin-Zustand über besondere Stabilität durch die halb gefüllte d-Schale verfügt und somit eine Energie nahe dem low-spin-Zustand besitzt, während bei Fe(II)-Komplexen aufgrund der kleineren positiven Ladung des Eisenions die Aufspaltung des Ligandenfeldes prinzipiell kleiner ausfällt und somit high- und low-spin-Zustand energetisch näher beieinander liegen.

⁴wenige hundert Wellenzahlen

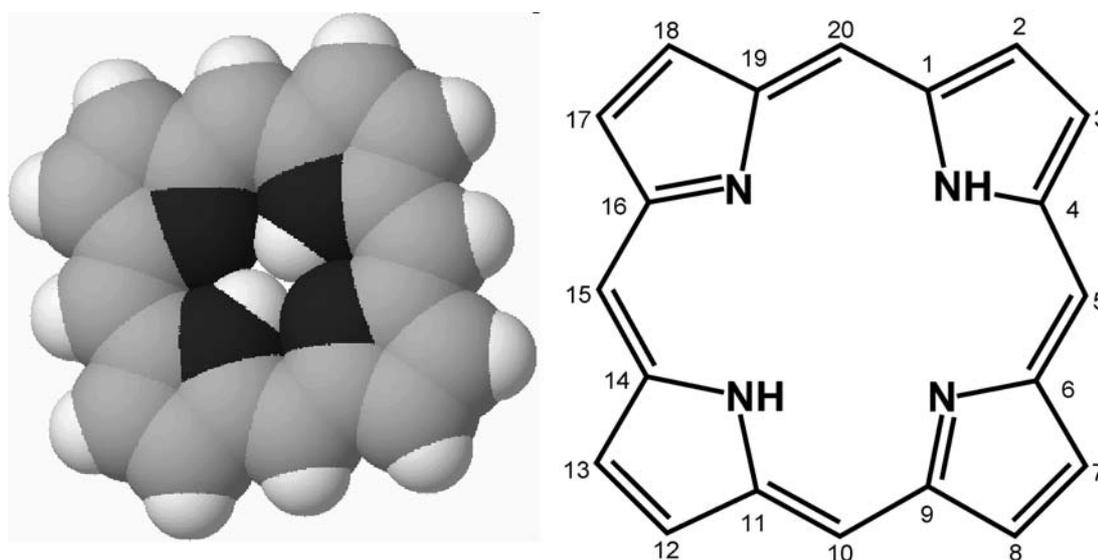


Abbildung 3.1: Grundkörper Porphin Kalottenmodell und Valenzstrichformel

reszierende Verbindungen und im allgemeinen gute Sensibilisatoren für die Bildung von Singulett-Sauerstoff, der unter anderem für den photodynamischen Effekt und Hautläsionen bei Porphyriekranken verantwortlich ist und bei der Photochemotherapie von Tumoren eingesetzt wird. Die Porphyrine bilden sehr leicht stabile Metallkomplexe, die sogenannten Metalloporphyrine. Diese stellen nicht nur stabile Naturfarbstoffe dar, sondern sind vor allem biochemisch von elementarer Bedeutung: Das Chlorophyll der Pflanzen und das durch Abbau hieraus entstehende Phäophytin sind ebenso Porphyrinderivate wie die Blut- und Muskelfarbstoffe des tierischen Körpers Hämoglobin und Myoglobin (Hämderivate), die Enzyme Peroxidase, Katalase, Oxygenasen wie Monooxygenase oder Cytochrom P450 und die anderen Cytochrome [60]. Abbildung 3.2 zeigt die in dieser Arbeit verwendeten Porphyrine.

3.5.1 Grundlagen

Das Ringsystem der Porphyrine zeichnet sich aufgrund seiner Aromatizität ($18 e^-$, Abbildung 3.3) durch besondere Stabilität, aus welche sich unter anderem darin zeigt, dass Porphyrine im interstellaren Raum spektroskopisch nachgewiesen und aus Erdölen und Ölschiefern als sogenanntes Petroporphyrin in Form von Nickel- und Vanadiumkomplexen isoliert werden konnten [60].

Das Porphin besitzt D_{4h} -Symmetrie⁵ und verfügt daher nach der MO-Theorie über zwei entartete LUMOs der Symmetrie e_g , während das a_{1u} -Orbital das

⁵Unter der Annahme, alle vier Phenylringe stehen senkrecht auf der Porphyrinebene bzw. sind um einen gleichen Winkel verkippt. Ansonsten erniedrigt sich die Symmetrie auf D_{2h} .

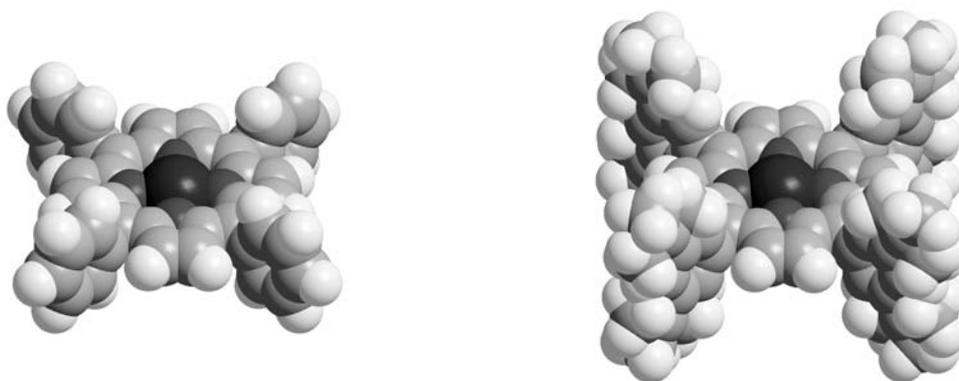


Abbildung 3.2: MTPP und MTTBPP mit $M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}$. Bei 2H-TPP bzw. 2H-TTBPP sitzen zwei Wasserstoffe an gegenüber liegenden Stickstoffen im Ringinneren anstelle des Metallions.

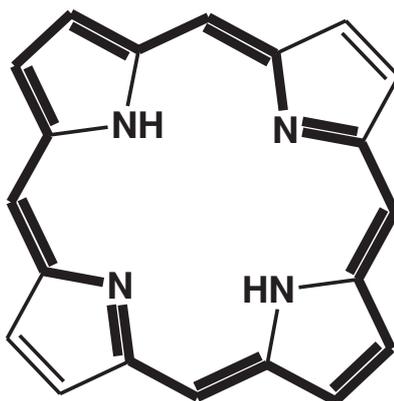


Abbildung 3.3: Aromatizität des Porphinringes entsprechend der $4n+2$ Hückel-Regel für Aromaten.

höchste besetzte Orbital darstellt (HOMO). Nimmt man Alkyl- bzw. Phenylreste in meso-Position an, wird das a_{2u} -Orbital zum höchsten besetzten Orbital.

3.5.2 Das „freie“ Porphyrin

Nicht metallierte Porphyrine besitzen das Porphin als Grundgerüst und zusätzlich Substituenten⁶ an den Kohlenstoffen⁷. Zur Absättigung der Valenzen sind, wie in Abbildung 3.4 zu sehen, zwei Wasserstoffe anstatt des Zentralmetallatoms an zwei gegenüberliegenden Stickstoffen gebunden (pyrrolische Stickstoffe).

Dies ergibt zwei verschiedene Stickstoffarten im Molekül, da verschiedene chemische Umgebungen vorhanden sind (mit und ohne Wasserstoff als Nachbaratom).

⁶meist Phenyl- oder Alkylreste

⁷meist symmetrisch in 5,10,15,20-Stellung oder in 2,3,7,8,12,13,17,18-Stellung (siehe auch Abb. 3.1)

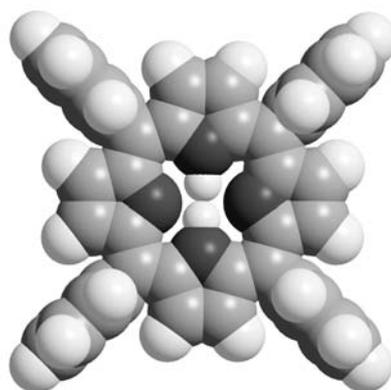


Abbildung 3.4: 2H-TPP von oben. In der Mitte sind die pyrrolischen (mit Wasserstoff) und iminischen (ohne Wasserstoff) Stickstoffe zu sehen.

Daher werden in Spektren von entsprechenden Spektroskopiemethoden⁸(XPS) zwei Signale erwartet⁹, soweit kein Protonenaustausch vorhanden ist. Bei nicht in Lösung befindlichen bzw. in aprotischen Lösungsmitteln befindlichen Porphyrinen sind diese zwei Signale zu erkennen (Abb. 3.5).

Die „freien Basen“ der Porphyrine werden in den folgenden Kapiteln als 2H-TPP bzw. als 2H-TTBPP abgekürzt. Sie haben eine molare Masse von $M = 614.736$ g/mol bzw. von $M = 1063.586$ g/mol.

3.5.3 Metalloporphyrine

Metalloporphyrine stellen eine wichtige Verbindungsklasse dar, welche außer der biologischen Bedeutung, heutzutage auch eine anwendungstechnische besitzen. Beispiele hierfür sind Katalysatoren [62], Gassensoren, photovoltaische Zellen (Solarzellen) und organische Dioden [9, 63–65].

Für ein tieferes Verständniss der Komplexbindung der Metalloporphyrine ist eine Ligandenfeld-Betrachtung von Vorteil. Zu beachten ist, daß durch die starre Form des Porphyrinliganden dem zentralen Metallatom eine quadratisch-planare Konformation aufgezwungen wird, auch wenn z.B. eine tetraedrische bevorzugt werden würde. Die gezwungene Konformation wiederum führt zu einer Verformung des Porphyrinliganden [66] und – in der MO-Betrachtung – zu einer Aufhebung der Entartung der Ligand-MOs. Abbildung 3.6 zeigt die d^7 -Konfiguration für ein oktaedrisches, ein quadratisch-planares und ein Ligandenfeld, wie es von einem Porphyrinliganden verursacht wird [67]. Der oktaedrische Komplex ist in

⁸das sind solche in denen eine chemische Verschiebung aufgelöst werden kann

⁹bei Porphyrinen mit ungleichen Substituenten (C_1 -Symmetrie) sind theoretisch vier Signale zu erwarten

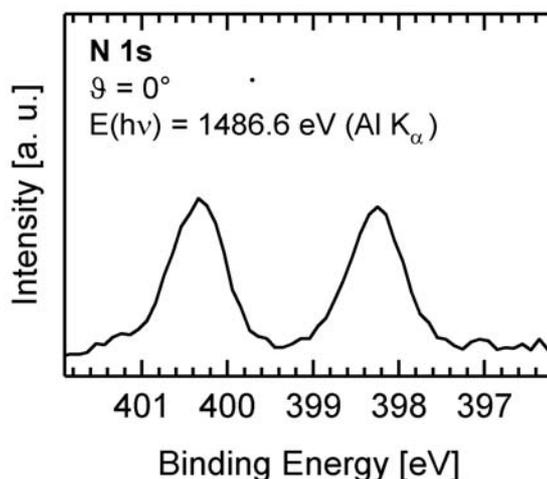


Abbildung 3.5: N1s-Spektrum von 2H-Tetraphenylporphyrin.

der Abbildung als low-spin-Komplex dargestellt.

Der bedeutende Unterschied eines Porphyrinkomplexes zu einem üblichen quadratisch-planaren Komplex mit frei beweglichen Liganden besteht nun in der Abfolge der Orbitale. So hat ein Porphyrinkomplex mit d^7 -Konfiguration die Orbitalabfolge¹⁰ $(d_{xz}, d_{yz}), (d_{xy}), (d_{z^2}), (d_{x^2-y^2})$ während für „normale“, quadratisch-planare Komplexe die Abfolge¹¹ $(d_{xz}, d_{yz}), (d_{z^2}), (d_{xy}), (d_{x^2-y^2})$ lautet. Daher kann es zu unerwarteten Wechselwirkungen zwischen dem Porphyrin und einer Substratoberfläche kommen (Kap. 6).

Eine genauere Betrachtung liefert die MO-Theorie, welche auch die Orbitale der Liganden berücksichtigt. Nach Liao ergeben sich für die drei verschiedenen Metalloporphyrine, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, Konfigurationen, welche in Tabelle 3.1 dargestellt sind [68].

	MO-Konfiguration	Notation in AOs	Term
CoTPP	$(b_{2g})^2(1e_g)^4(a_{1g})^1$	$(d_{xy})^2(d_{\pi})^4(d_{z^2})^1$	${}^2A_{1g}$
ZnTPP	$(e_g)^4(b_{2u})^2(b_{1g})^2(a_{2u})^2$	$(d_{xz,yz})^4(d_{\pi})^2(d_{x^2-y^2})^2(d_{\pi})^2$	${}^3A_{2g}$
FeTPP	$(b_{2g})^2(a_{1g})^2(1e_g)^2$	$(d_{xy})^2(d_{z^2})^2(d_{\pi})^1(d_{\pi})^1$	${}^3A_{2g}$

Tabelle 3.1: Elektronenkonfiguration von CoTPP, ZnTPP und FeTPP nach Rechnungen von Liao [68] und Notation in äquivalenten Atomorbitalen.

Hierbei ist anzumerken, dass die Valenzorbitale energetisch sehr eng aufeinander folgen, was bei DFT-Rechnungen Multikonfigurationsansätze (MCSCF) notwendig macht [61, 69]. Hier können unter Umständen auch energetisch höher liegende Orbitale besetzt sein, während (kaum) tiefer liegende unbesetzt bleiben, wenn die Spinpaarungsenergie größer ist, als der Energiegewinn durch Besetzung eines niedriger liegenden Orbitals. Außerdem kann eine strikte Besetzung der energetisch niedrigsten Orbitale zu einer anderen Orbitalabfolge führen, was wiederum energetisch niedriger liegende, unbesetzte Orbitale erzeugt, d.h. die Orbitalabfolge ist konfigurationsabhängig. Teilweise kann auch die Entartung der Spinorbitale aufgehoben werden. Damit sind aber auch MO-Schemata und Orbitalabfolgen, wie sie häufig zur Veranschaulichung dargestellt werden nicht mehr gültig; anders gesagt: Die Ein-Elektron-Näherung versagt. Daher muss bei solchen Systemen die Gesamtwellenfunktion betrachtet werden und Orbitalbetrachtungen sind nur als grobe Näherung zu verstehen. Das heißt auch, dass HOMO und LUMO nicht mehr eindeutig zugeordnet werden können. Diese entsprechen üblicherweise der Konfiguration mit dem größten Koeffizienten aus der MCSCF-Rechnung, was aber gerade bei mehreren nahezu gleichwertigen Konfigurationen ein falsches Bild

¹⁰MO-Notation: $(e_g), (b_{2g}), (a_{1g}), (b_{1g})$

¹¹MO-Notation: $(e_g), (a_{1g}), (b_{2g}), (b_{1g})$

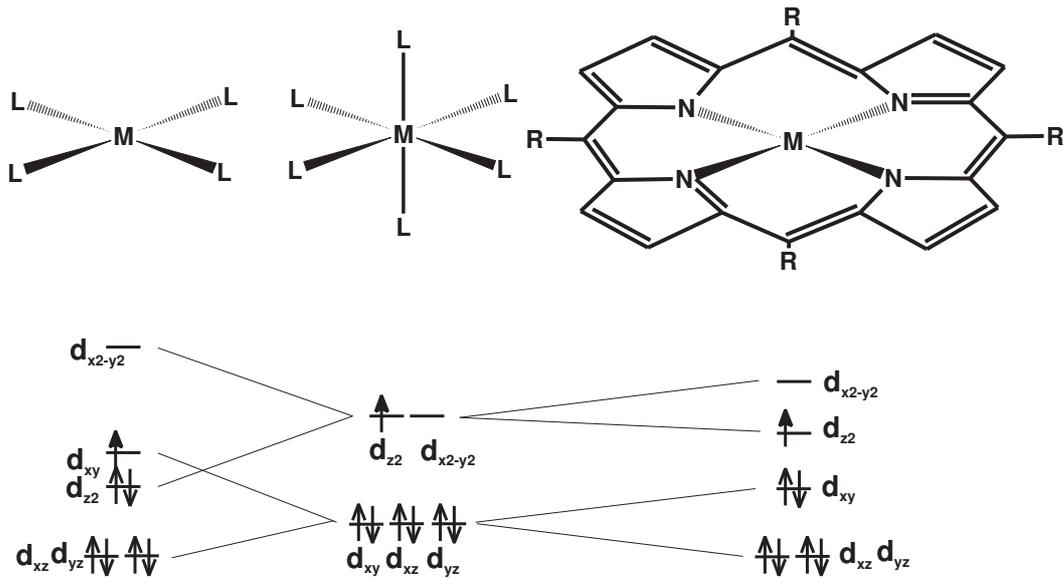


Abbildung 3.6: Ligandenfeldaufspaltung eines quadratisch-planaren, eines oktaedrischen und eines Porphyrinkomplexes mit d^7 -Konfiguration.

erzeugt [69]. Der eigentliche Zustand ist dann viel mehr eine Superposition aus den verschiedenen Konfigurationen. Daher ist es auch nicht überraschend, dass MO-Rechnungen unterschiedlicher Güte, also mit verschieden großen Basissätzen, unterschiedliche Grundzustände und Orbitalabfolgen liefern [68, 70–73].

Die in dieser Arbeit verwendeten Metalloporphyrine unterscheiden sich sowohl im Zentralatom (Co, Zn, Fe), als auch bei den Substituenten am Porphyrinring (Phenyl, 3,5-Di-*tert.*-butylphenyl). Während die verschiedenen Zentralatome zur Variation der Reaktivität und des Adsorptionsverhalten kleiner Moleküle an das Porphyrin dienen (Kap. 8), sind die Substituenten als Spacer zwischen dem Porphyrinring und dem Substrat zu verstehen. Durch Variation dieser Spacer und damit dem genannten Abstand, kann die Wechselwirkung zwischen Porphyrin und Substrat systematisch untersucht werden (Abb. 3.7, siehe Kap. 6).

Die Substituenten sind häufig um einen bestimmten Winkel zur Porphyrinebe-

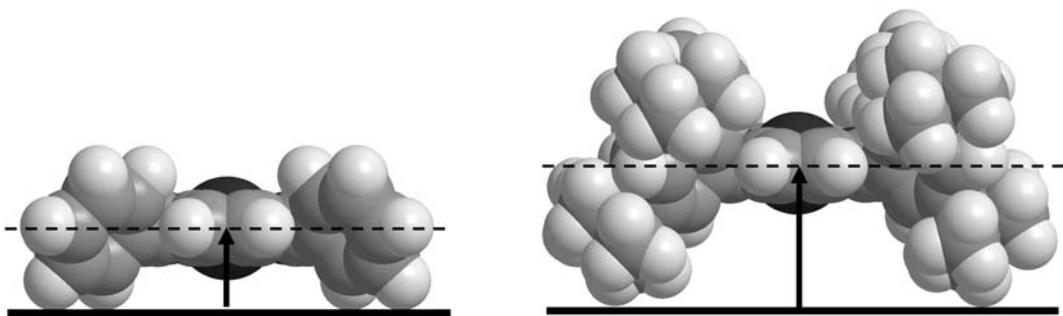


Abbildung 3.7: Verschieden große Substituenten zur Variation des Abstandes Zentralatom–Oberfläche.

ne verkippt. Die Größe des Winkels hängt dabei von der Art der Substituenten, der Höhe der Rotationsbarriere [74–77] und von der Art des Substrates ab. So sind Winkel von 0° bis 90° bekannt [12, 15, 16]. Der Abstand zwischen Porphinring und Kristalloberfläche kann daher nicht exakt berechnet werden. Aufgrund der voluminöseren Substituenten des 3,5-Di-*tert.*-butylphenylporphyrins ist dessen Porphinringebene sehr wahrscheinlich weiter von der Oberfläche entfernt, als die des Tetraphenylporphyrins.

Im Folgenden werden die verwendeten Porphyrine vorgestellt:

3.5.3.1 Cobaltporphyrine

Das Cobaltatom in Cobaltporphyrinen besitzt typischerweise eine Oxidationsstufe von +II bzw. +III, wobei bei letzterer ein weiterer Ligand in axialer Stellung als Ladungsausgleich notwendig ist. Hierbei ist das Co(II)-Porphyrin ein d^7 -Komplex und somit paramagnetisch. Cobalt(II)-Porphyrine sind in der Literatur ausschließlich als low-spin-Komplexe beschrieben. Die Elektronenkonfiguration lautet $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})^6(d_{z^2})^1$ [78]. Der Porphinringdurchmesser ist für beide Oxidationszustände des Cobalts groß genug, damit dieses vollständig in der Ebene des Rings liegt [79].

Cobalt(II)-Porphyrine werden z.B. aus CoCl_2 und freier Porphyrinbase hergestellt [80],



während die Demetallierung nur mit konzentrierten Säuren möglich ist. Sie bilden häufig 5- bzw. 6-fach koordinierte Komplexe mit Stickstoffdonorliganden, wie Alkylamine oder Pyridine.

In der Biosphäre ist der wichtigste Cobaltkomplex ein mit dem Hämoglobin bzw. dem Chlorophyll verwandter Co(III)-Komplex: das Adenosylcobalamin, besser bekannt als Vitamin B_{12} . Im Gegensatz zu Hämoglobin und Chlorophyll ist bei Adenosylcobalamin der Porphyrinring durch einen Corrinring ersetzt. Es ist im Organismus an Umlagerungsreaktionen und an Redoxreaktionen von organischen Molekülen beteiligt. Letztere werden mit Hilfe des Ferredoxins bewerkstelligt, erstere durch einen Radikalmechanismus [56]. Die Cobaltporphyrine werden in den folgenden Kapiteln als CoTPP bzw. als CoTTBPP abgekürzt. Sie haben eine molare Masse von $M = 658.635 \text{ g/mol}$ bzw. von $M = 1120.504 \text{ g/mol}$.

3.5.3.2 Zinkporphyrine

Zink hat als Übergangsmetall der Gruppe 12 zehn Elektronen in der d-Schale, welche auch in der einzigen bekannten Oxidationsstufe von +II erhalten bleiben. Das HOMO ($d_{x^2-y^2}$) ist somit doppelt besetzt. Das Zinkatom befindet sich vollständig in der Porphyrinebene, auch wenn dies zunächst außerhalb („out-of-plane“) vermutet wurde [78, 81].

Die Herstellung von Zink(II)-Porphyrinen erfolgt in saurem (HOAc) oder basischem Milieu (Pyridin) [82]. Eine weitere Möglichkeit ist die Adlersynthese [83]:



Hierbei durchläuft der Reaktionsmechanismus einen SAT-Komplex („sitting at top“), bei dem das Zink schon mit zwei Stickstoffatomen des Porphyrins verknüpft ist, die Protonen an den pyrrolischen Stickstoffatomen aber noch nicht abgespalten sind. Es kommt zu einer starken Verformung des Porphinringes, was allgemein auch als reaktionsbestimmender Schritt angenommen wird [84].

Zink(II)-Porphyrine komplexieren viele neutrale Moleküle, welche Stickstoff, Schwefel, Sauerstoff oder Phosphor als Donoratom enthalten. Die bevorzugte Koordinationszahl ist hierbei 5. Das Zinkatom wird dabei bis zu 0.3\AA aus der Porphinebene herausgehoben.

Das verwendete Zinkporphyrin wird in den folgenden Kapiteln als ZnTPP abgekürzt. Es hat eine molare Masse von $M = 678.110\text{ g/mol}$.

3.5.3.3 Eisenporphyrine

Eisenporphyrine stellen die wichtigste Klasse an Porphyrinen in der Natur dar und sind somit bevorzugtes Forschungsobjekt [61, 78, 84]. Hier ist Hämoglobin als bedeutenster Vertreter zu nennen. Nasschemisch werden Eisenporphyrine typischerweise durch Erhitzen von Porphyrinlösungen der freien Base mit Eisen(II)-Salzen, wie FeCl_2 , FeSO_4 oder Fe(OAc)_2 und protischen Lösungsmitteln, wie DMF oder HOAc hergestellt [81, 82]. Die dabei entstehenden Eisen(III)-Porphyrine werden dann mit Reduktionsreagenzien wie NaS_2O_4 , NaBH_4 oder Cr(acac) zu Eisen(II)-Porphyrinen reduziert [85–87]. Die Umkehrreaktion, also die Demetallierung, ist nur mit starken Säuren möglich (HCl).

Eisen(II)-Porphyrine ohne Axialligand befinden sich in einem Spingleichgewicht ($S=1$) [61, 78, 86], während 5- bzw. 6-fach koordinierte Komplexe je nach Donorstärke der axialen Liganden high- oder low-spin-Komplexe sein können [82, 88, 89].

Das Eisenporphyrin wird in den folgenden Kapiteln als FeTPP abgekürzt. Es hat

eine molare Masse von $M = 668.565$ g/mol.

3.6 Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, giftiges Gas, welches unter Standardbedingungen bei -33.45°C kondensiert und bei -77.75°C gefriert. Das Molekül ist pyramidal gebaut mit einem N-H-Bindungsabstand von 101.4 pm und einem H-N-H-Bindungswinkel von 106.8° . Die charakteristische Eigenschaft des Ammoniaks ist dessen Wirkung als Brønsted-Base, wodurch er vielfältige Anwendung in wässriger Chemie findet. In seiner Eigenschaft als Lewis-Base ist Ammoniak ein prominenter Vertreter der Komplexchemie, da er die Grundlage der Studien Alfred Werners zur Theorie der Koordinationsverbindungen darstellt, welche dieser mit Amminkomplexen durchführte [56]. Es sei noch auf Ammoniak als Lösungsmittel verwiesen, was gerade in der Präparativchemie sehr häufig Anwendung findet. Dies läßt sich unter anderem daran erkennen, dass in Lehrbüchern neben der Spannungsreihe der Elemente für Wasser als Lösungsmittel auch die für Ammoniak aufgeführt wird [56]. In dieser Arbeit war Ammoniak der erste Komplexligand der unter UHV-Bedingungen an ein Metalloporphyrin (ZnTPP) gebunden werden konnte [90].

3.7 Wasser

Wasser ist in bedeutendem Maße am Aufbau der Erdoberfläche beteiligt und Grundlage des Lebens auf der Erde. Unter Standardbedingungen ist reines Wasser eine farblose, geruch- und geschmacklose, durchsichtige Flüssigkeit und nicht leitend. Wasser erstarrt definitionsgemäß bei 0°C und verdampft bei 100°C . Das Wassermolekül ist gewinkelt gebaut mit einer O-H-Bindungslänge von 95.7 pm und einem H-O-H-Bindungswinkel von 104.5° . Thermisch betrachtet ist Wasser eine sehr stabile Verbindung, welche nur mit sehr starken Reduktionsmitteln zu Wasserstoff oder sehr starken Oxidationsmitteln zu Sauerstoff reagiert. Ähnlich dem Ammoniak weist Wasser als Ligand eine reichhaltige Komplexchemie auf. Für die Mannigfaltigkeit der Verwendung von Wasser in der Chemie sei auf einschlägige Literatur verwiesen [56–58].

3.8 Kohlenmonoxid

Kohlenmonoxid ist ein technisch vielseitig verwendetes Gas und wird beispielsweise als Edukt für die Kohlenwasserstoffsynthese (Fischer-Tropsch) oder als Reduktionsmittel bei der Eisenverhüttung verwendet. Unter Standardbedingungen ist es ein geruch- und farbloses, jedoch sehr giftiges Gas. Kohlenmonoxid wird

bei -189.7°C flüssig und bei -205.06°C fest. Der Bindungsabstand beträgt im festen Zustand 106pm und im gasförmigen 1.13pm [56]. Die Reaktionsfähigkeit des Kohlenmonoxids zeigt sich neben seinen reduzierenden Eigenschaften vor allem auch in der Koordinationschemie. Hier sind die Metallcarbonyle bekannt, welche unter anderem zur Herstellung hochreiner Metalle dienen. Aber auch mit anderen Liganden gemischte Metallcarbonyle, wie sie in der homogenen Katalyse Verwendung finden [58]. Kohlenmonoxid wirkt vor allem als endständiger, über den Kohlenstoff bindender, einzähniger Komplexligand. Weiterhin kann es auch verbrückend oder als zweizähniger Ligand vorkommen, wobei bei letzterer Form entweder der Sauerstoff als zusätzliche Koordiantionsstelle dient oder aber ein π -Elektronenpaar. Bei der häufigsten Bindungsvariante, der endständigen, kommt es zwischen Metall und Kohlenmonoxid zu einer synergetischen Bindung: Das Kohlenmonoxid wirkt als σ -Donator und transferiert Elektronendichte aus dem σ -Orbital in ein symmetriegerechtes, elektronenleeres Atomorbital des Metalls. Das Metall wiederum verschiebt Elektronendichte aus elektronenbesetzten Atomorbitalen in die π^* -Orbitale des Kohlenmonoxids, was zu einer Bindungsstärkung, der sogenannten Rückbindung, führt [56]. Abbildung 3.8 zeigt diesen Sachverhalt schematisch.

Diese π -Akzeptortendenz des Kohlenmonoxids wird nur noch vom im nächsten Kapitel behandelten Stickstoffmonoxid¹² übertroffen. Im Zusammenhang mit den bereits beschriebenen Eisenporphyrinen als Bausteine des Lebens in Form von Hämoglobin soll hier noch kurz auf die bereits erwähnte Giftwirkung des Kohlenmonoxids eingegangen werden, was auch in jüngerer Vergangenheit weiterhin

¹²hierbei ist zu beachten, dass bei NO diese Rückbindung nur im Falle des zu CO isoelektronischen NO^+ existiert.

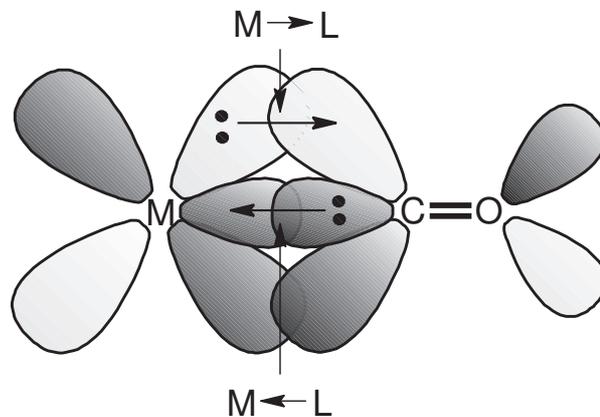


Abbildung 3.8: Schema für synergetische Bindung CO-Metall.

Forschungsobjekt war [91]. Die Giftwirkung beruht auf der Unterbindung des Atmungsprozesses, indem das CO anstatt des Sauerstoffes an das Eisen bindet. Die Affinität des Kohlenmonoxids ist hierbei immer noch ca. 300 mal größer als die des Sauerstoffs, obwohl schon die sekundäre Struktur des Proteins die Affinität des Kohlenmonoxidmoleküls mindert, indem dieses in eine gewinkelte Konformation gezwungen wird [92]. Somit wird schon bei geringsten CO-Konzentrationen (0.3%) eine Sauerstoffaufnahme verhindert.

3.9 Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid oder Stickoxid ist ein farbloses, giftiges Gas, welches bei -151.77°C kondensiert und bei -163.65°C erstarrt. Die elektronische Struktur des Stickstoffmonoxidmoleküls zeichnet sich durch eine ungerade Zahl von Elektronen aus (11 Valenzelektronen). Da das ungepaarte Elektron ein antibindendes π -Orbital besetzen muss ergibt sich eine Bindungsordnung von 2.5, was auch mit dem gefundenen N-O-Abstand von 1.14pm übereinstimmt, welcher zwischen einer Doppel- (116pm) und einer Dreifachbindung (106pm) liegt [56]. Da das NO-Molekül nun bestrebt ist seine Elektronenschale abzuschließen, kann es sowohl als Akzeptor oder Donator (auch Donor) dienen, was in der Koordinationschemie von Bedeutung ist. Abhängig vom Metall und dessen Oxidationsstufe nimmt bei einer Komplexbildungsreaktion das Stickstoffmonoxidmolekül ein Elektron auf (Nitroxyl-Anion) oder gibt ein Elektron an das Metallatom ab (Nitrosyl-Kation); wirkt netto also als Einelektron- oder Dreielektronendonator. Hiervon ist auch die Bindungsgeometrie des NO-Komplexes abhängig. Als NO^+ beträgt der M-N-O-Winkel 180° , während er bei NO^- 120° beträgt. Diese beiden Fälle sind jedoch als Grenzfälle anzusehen und es sind auch alle Bindungswinkel dazwischen möglich, je nachdem, ob das Stickstoffmonoxidmolekül eher Kation- oder Anioncharakter hat [84, 93–95].

NO ist toxisch, da es in der Lage ist, das zweiwertige Eisen des Hämoglobins zu dreiwertigem Eisen zu oxidieren, so dass das Hämoglobin keinen Sauerstoff mehr binden und transportieren kann.

4. Experimentelles

Ziel dieser Arbeit war es, entsprechendes Know-How für den Umgang mit den Porphyrinen im UHV und deren Stabilität und Reaktivität zu entwickeln. Dabei wurden Experimente zur Präparation von Porphyrinschichten, zu deren thermischen Stabilität und etwaigen Strahlenschäden durchgeführt. Weiterhin wurde die Metallierung der freien Base unter UHV-Bedingungen und die Adsorption kleiner Moleküle an das Zentralmetallatom untersucht. Im Folgenden soll vor allem der prinzipielle experimentelle Ablauf dargelegt werden, der allen Experimenten zugrunde lag. Desweiteren ist auch das Vorgehen beim Auswerten der Daten beschrieben.

4.1 Das Vakuumsystem

Die Messungen erfolgten in einem von der Firma Gammadata Scienta AB hergestellten und entsprechend modifizierten UHV-System [96], welches hier kurz umrissen wird: Die Apparatur besteht aus einer Präparationskammer und einer Analysenkammer. Die Analysenkammer wird von einer Turbopumpe, zwei Ionengetterpumpen und zwei Titansublimationspumpen gepumpt. Neben der Röntgenquelle (Al K_α -Strahlung), einem Monochromator und einem hemisphärischen Analysator¹, sind an der Analysenkammer noch eine Ionenkanone² für LEIS-Experimente und eine Heliumgasentladungslampe³ zur Erzeugung von UV-Strahlung angebracht. Die theoretische Auflösung des Analysators beträgt $E/\Delta E = 1500$.

Die Präparationskammer wird von einer Turbopumpe, einer Titansublimationspumpe und im Bereich der Durchführung des Manipulatorarmes⁴ von einer Ionengetterpumpe gepumpt. Zur Untersuchung und Präparation der Probe verfügt die Kammer über eine Zwei-Gitter-LEED-Optik⁵, eine Ionenkanone⁶, ein Quadru-

¹Typ SES-200

²IQE 12/38, Specs

³UVL-HI, Fisons

⁴DPRF55 Omniax, Fisons

⁵ErLEED-1000A, VSI Vacuum Science Instruments GmbH

⁶ISS-2000-A, VSI Vacuum Science Instruments GmbH

polmassenspektrometer⁷, einen Elektronenstrahlverdampfer⁸ für Metallverdampfung, einen von Dr. Christian Ammon gebauten Zink-Verdampfer [97], eine Quarz-Mikrowaage⁹ und eine von Dr. Florian Maier¹⁰ konstruierte und im Rahmen dieser Arbeit zusammengebaute Knudsenzelle zur Verdampfung der Porphyrine (Abb. 4.1 und 4.2). Die technischen Zeichnungen befinden sich im Anhang B.

Der Probenhalter war ursprünglich ein aus Kupfer bestehender, versilberter Rahmen der über einen Wolframdraht an zwei Molybdänstäben befestigt ist, welche wiederum in einem geteilten Kupferblock befestigt sind (siehe Abb. 4.3). Während der Messungen wurde jedoch ein zweiter Silberkristall angeschafft, welcher auf den von W. Sklarek beschriebenen Probenhalter montiert wurde [96]. Dieser gestattet es den Kristall zusätzlich um den Azimutwinkel zu drehen. Ansonsten sind die Probenhalter identisch bezüglich der Art der Heizung und Kühlung des Kristalls, was durch Widerstandsheizten (Wechselstrom, bis 800K) respektive durch Kühlen (bis 100K) mit flüssigem Stickstoff geschieht.

Der Druck in der Kammer variiert je nach Experiment, also der Art des dosierten Gases, da z.B. Wasser oder Ammoniak bei längerer Dosierung und auch nach dem Dosieren noch einige Zeit den Kammerdruck entsprechend erhöhen. Im Normalfall

⁷QMG 112, Balzers

⁸EFM3, Focus

⁹STM-100/MF, Sycon Instruments

¹⁰Universität Erlangen-Nürnberg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, Lehrstuhl II

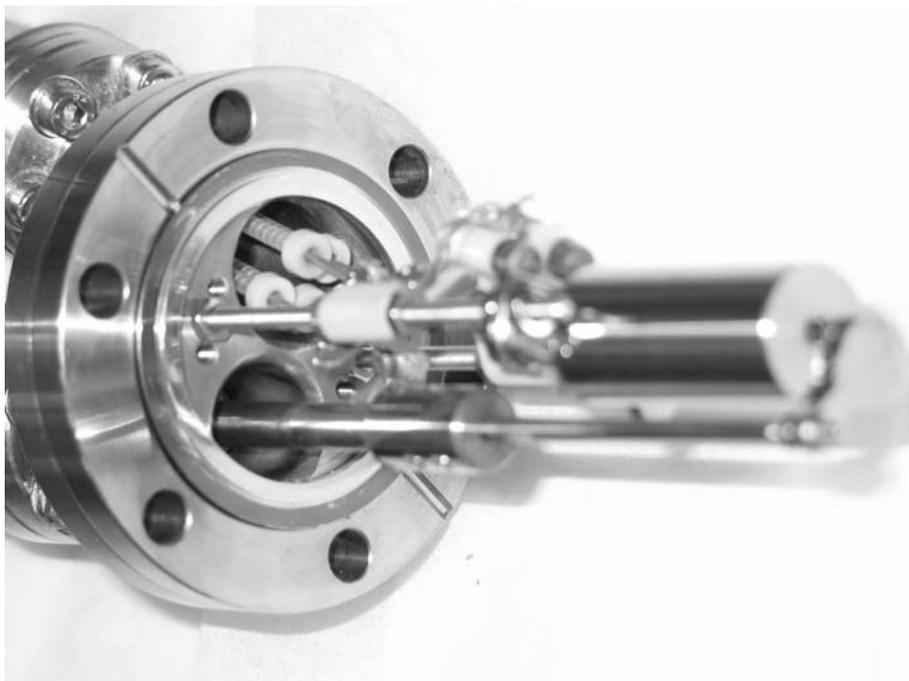


Abbildung 4.1: Porphyrinverdampfer mit Hitzeschild.

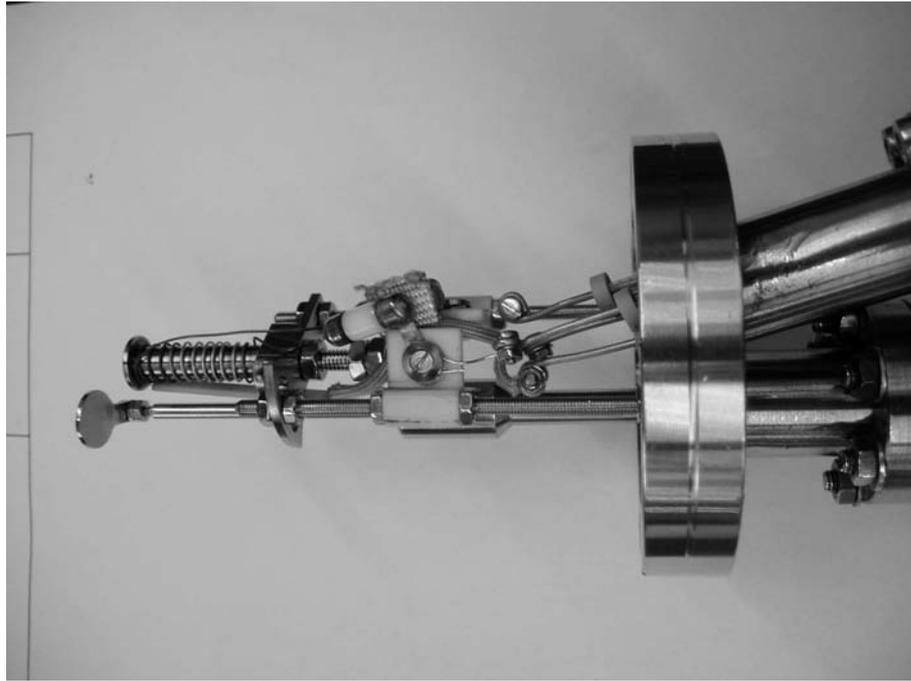
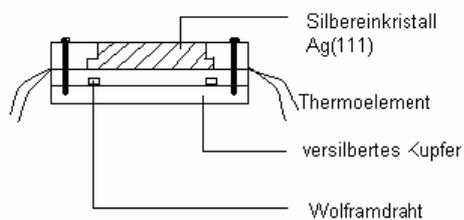


Abbildung 4.2: Porphyrinverdampfer – Zelle ohne Hitzeschild.

Seitansicht:



Probe horizontal durchgeschnitten:

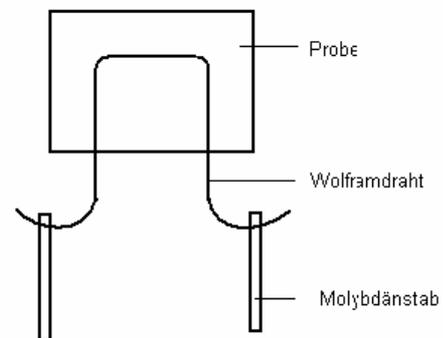


Abbildung 4.3: Erster Probenhalter. Der Silberkristall ist in einen versilberten Kupferblock eingeklemmt. Der Kupferblock ist über einen Wolframdraht mit dem Manipulatorarm verbunden.

wurde ein Druck von $2 \cdot 10^{-10}$ mbar in der Analysenkammer und von $6 \cdot 10^{-11}$ mbar in der Präparationskammer erreicht.

4.2 Reinigung des Silberkristalls

Zur Säuberung der Silberoberfläche wurden beide Silberkristalle für 30 bis 45min mit Argonionen mit einer Beschleunigungsspannung von 500 - 600V beschossen (*sputtern*). Dabei wurden Probenströme von -2 bis $-3\mu\text{A}$ erreicht. Anschließend

wurden die Kristalle für 60s auf 800K getempert. Zur Überprüfung der Reinheit wurden C 1s-Spektren aufgenommen und bei Bedarf zusätzlich Co 2p-, Zn 2p- oder Fe 2p-Spektren.

4.3 Präparation der Porphyrinschichten

Die Präparation sämtlicher Porphyrinschichten erfolgte mittels thermischen Aufdampfens aus der bereits beschriebenen Knudsenzelle. Die hierfür verwendeten Porphyrine wurden entweder kommerziell bezogen¹¹ oder von der Arbeitsgruppe Jux hergestellt¹². Die Reinheit war in beiden Fällen größer als 98%. Zur weiteren Reinigung vor dem Aufdampfen auf die Probe wurden die Porphyrine für mindestens zwölf Stunden bei 140°C (413K) im UHV entgast.

Um die Menge des auf die Probe gebrachten Porphyrins zeitlich zu kontrollieren, befindet sich vor der Öffnung der Knudsenzelle eine Blende (shutter). Weitere kontrollierbare Parameter für die aufgedampfte Porphyrinmenge sind die Art des Porphyrins (freie Base, Metalloporphyrin) und die Temperatur der Knudsenzelle. Letztere wird mittels eines Eurotherms¹³ geregelt, welches über einen Steuerausgang verfügt, an dem ein Konstanter (maximal 20V) angeschlossen ist. Hierbei wurde ein linearer Zusammenhang für die Aufdampfzeit und dem Porphyrinwachstum festgestellt (Abb. 4.4). Jedoch ist der Fluss abhängig vom Füllstand

¹¹2H – TPP, CoTPP, ZnTPP von PorphyrinSystems GbR

¹²Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl II, Universität Erlangen, Henkestraße 42, Erlangen, 2H – TTBPP und CoTTBPP

¹³Eurotherm 900 EPC

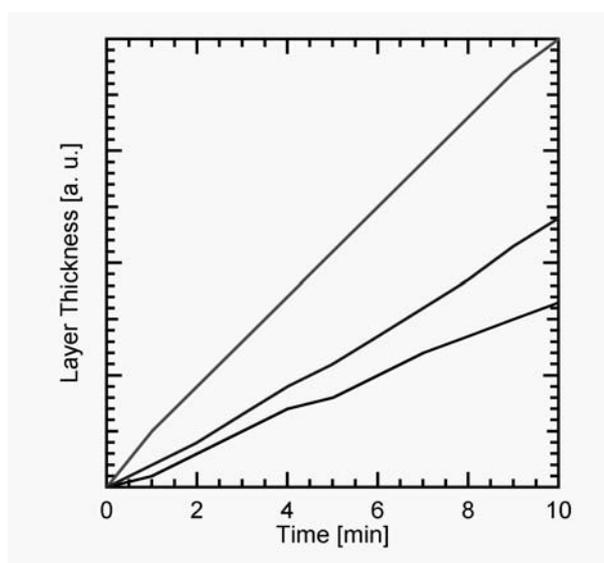


Abbildung 4.4: Kalibrierung des Porphyrinverdampfers an mehreren Tagen - Füllung: CoTTBPP.

des Verdampfers und der Art der Füllung, also schwach oder stark gepresstes Porphyrinpulver, was schwer kontrollierbar ist. Somit variiert die Steigung der Kennlinie. Dieser Umstand ist jedoch insoweit nur von geringer Bedeutung, als dass Porphyrinmonolagen¹⁴ durch thermische Desorption der Multilagen hergestellt werden (siehe Kapitel 5.2.1). Für die Multilage ist die Kenntnis über die exakte Schichtdicke nicht notwendig, da die zugehörigen Spektren nur qualitativ ausgewertet wurden bzw. als Abgrenzung zur Monolage dienen. Untersuchungen zur Epitaxie von Metalloporphyrinen waren nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Die Multilage wurde bei 365°C Verdampfer Temperatur für 2H-TPP, CoTTBPP, 2H-TTBPP und ZnTPP bzw. bei 400°C für CoTPP aufgedampft (Kapitel 5). Die Aufdampfzeit variierte je nach Temperatur des Verdampfers und der Art des Porphyrins zwischen 28s (Monolage CoTPP bei 683K) und zehn Minuten. Je nach Porphyrin wurden bis zu 20 Lagen abgeschieden. Die Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Porphyrin	T _{Knudsenzelle}	t _{Multilage}	T _{Desorption}
2HTPP	638K	180s (≈6 ML) bzw. 600s (≈20 ML)	550K
2HTTBPP	638K	180s (≈6 ML)	600K
CoTPP	673K	50s (≈2 ML)	530K
CoTTBPP	638K	600s (≈8 ML)	530K
ZnTPP	638K	180s (≈3 ML)	550K

Tabelle 4.1: Aufdampfparameter – Porphyrine aus Knudsenzelle und Desorptionstemperatur zur Monolagenpräparation.

Um eine Monolage Porphyrin auf der Silberoberfläche herzustellen, wurde von zwei möglichen Vorgehensweisen der thermischen Desorption der Multilage der Vorzug vor dem zeitlich kontrollierten Aufdampfen gegeben. Die oben genannte Abhängigkeit des Porphyrinflusses vom Füllstand des Verdampfers und der Dichte der Füllung führte dazu, dass das zeitlich kontrollierte Aufdampfen keine Anwendung fand, da nicht sichergestellt wäre, dass die Porphyrinlagen bei gleicher Aufdampfzeit die gleiche Quantität besitzen. Die thermische Desorption der Monolage erfolgte durch Heizrampen zwischen 530K und 600K. Zur Bestimmung der Desorptionstemperatur siehe Kapitel 5.

¹⁴„Monolage“ beschreibt eine vollständige Lage von Molekülen mit direktem Kontakt zur Substratoberfläche. Im Gegensatz hierzu ist die Einheit „ML“ als Anzahl von adsorbierten Molekülen pro Fläche dividiert durch die Anzahl der Substratome pro Fläche definiert. Hiernach entspricht z.B. eine Monolage CoTPP einer Bedeckung von 0.037 ML [98,99].

4.4 Aufdampfen der Metalle Cobalt, Zink und Eisen

Zum Aufdampfen der Metalle Cobalt und Eisen wurde der Elektronenstrahlverdampfer (Kap. 4.1) genutzt. Hierzu wurde zum einen ein Cobaltdraht¹⁵ verwendet, zum anderen ein Eisendraht¹⁶. Der Verdampferfluss wurde über die Stärke des partiell ionisierten Metaldampfes geregelt. Für Cobalt wurden ein Filamentstrom von 2.9A und eine Spannung von ca. 800V gewählt. Der Emissionsstrom betrug durchschnittlich 23mA, der Ionenfluss 5.0nA. Für Eisen betrug der Filamentstrom 1.6A¹⁷, die Filamentemission etwa 12mA, der Ionenfluss ebenfalls 5.0nA und die Spannung ca. 800V.

Die Cobaltmenge wurde hierbei durch Vergleich mit den Signalfächen des $\text{Co}_{2p_{3/2}}$ -Signals einer CoTPP-Monolage auf Ag(111) bestimmt, während die Bestimmung der Eisenmenge umfangreichere Experimente notwendig machte [100], da keine Möglichkeit bestand reines, nicht zerstörtes Fe(II)-TPP in die UHV-Kammer einzuschleusen¹⁸. So entspricht bei Cobalt eine Aufdampfzeit von 180 Sekunden einer Monolage. Die exakten Cobaltmengen wurden schließlich durch Vergleich der Menge einer Monolage CoTPP bestimmt. Die benötigte Aufdampfzeit für eine Monolage Eisen konnte nicht ermittelt werden. Da bei Eisen aber auch keine Referenz vorhanden ist (also nicht *In Situ* hergestelltes FeTPP), wurde hier die Monolage einmal durch Vergleich mit einer Monolage CoTPP unter Berücksichtigung der Wirkungsquerschnitte [28] bestimmt. Eine weitere Mengenbestimmung war der Vergleich der von Buchner *et al.* bestimmten Komplexierungsgrade der Eisenmetallierung einer Monolage 2H-TPP anhand von STM-Aufnahmen, mit den aus den N 1s-Spektren bestimmten Komplexierungsgraden.

Zum Aufdampfen von Zink wurde der Verdampfer von Christian Ammon verwendet [97]. Hierzu wurde mit einem Filamentstrom $>7.12\text{A}$ auf 285°C bzw. 558K geheizt und anschließend für eine konstante Temperatur der Filamentstrom auf 7.12A heruntergeregelt. Der Zinkfluss wurde mit einer Quarzmikrowaage auf Konstanz geprüft und die Aufdampfrate zu 90s pro Monolage ermittelt [98]. Die tatsächlich aufgedampften Zinkmengen wurden letztlich analog zu Cobalt durch Vergleich mit der Fläche des $\text{Zn}_{2p_{3/2}}$ -Signals einer Monolage ZnTPP bestimmt.

¹⁵Goodfellow, 99.99%

¹⁶MaTeck, 99.99%

¹⁷Aufgrund eines technischen Defekts wurde ein neues Filament eingebaut, was den großen Unterschied zum Filamentstrom bei Cobalt erklärt.

¹⁸siehe hierzu Oxidationsempfindlichkeit von Fe(II)-Komplexen in Kapitel 3.4 und 3.5.3.3

4.5 Dosierung kleiner Moleküle

Zur Dosierung kleiner Moleküle wurde ein separat gepumptes Dosiersystem verwendet. Hierbei lassen sich an mehreren Feinventilen beliebige Gase bzw. Flüssigkeiten anschließen. Die Gase wurden ohne weitere Aufbereitung mit Reinheiten verwendet, wie in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Gassorte	Reinheit	in %
CO	3.7	99.97
NH ₃	3.8	99.98
NO	2.5	99.5

Tabelle 4.2: Reinheit der verwendeten Gase/Flüssigkeiten.

4.6 LEED-Messungen

Die Ordnung der Monolagen der Porphyrine wurde mittels LEED untersucht. Die vorhandene LEED-Optik (Kap. 4.1) lieferte dabei Bilder mit diffusen Reflexen oder ohne Reflexe, trotz Einkühlens bis unter 100K. Grund hierfür sind die zur Abbildung von Porphyrinen notwendigen niedrigen Elektronenenergien (ca. 20eV), welche die Elektronen anfällig für magnetische Störfelder machen. Weiterhin ist die LEED-Optik auf ein Potential von 50V bis 500V ausgelegt und liefert vor allem in diesem Bereich gute Reflexe. Unterhalb 50V verlieren die Reflexe schnell an Qualität. Um dennoch LEED-Reflexe bei niedrigen Elektronenenergien zu erhalten, sind günstige Linseneinstellungen notwendig, was ein besonderes experimentelles Geschick benötigt, da die Einstellungen gefunden werden müssen, bevor der Elektronenstrahl zu viele Porphyrinmoleküle zerstört. Desweiteren traten im Lauf der Messungen Probleme auf, die Linseneinstellungen zu optimieren, d.h. ein Parameter ließ sich nur noch sprunghaft verändern anstatt kontinuierlich. Schließlich ist anzunehmen, dass aufgrund der Größe der Porphyrine innerhalb einer Domäne nur wenige Streuer zur Verfügung stehen, was ebenfalls die Qualität der Reflexe negativ beeinflusst.

Zur Berechnung der Gitterskonstanten der Porphyrinüberstruktur wurde eine Kalibriergerade (Abb. 4.5) erstellt, welche es zulässt die Länge $x_{\text{Por,Bild}}$ der reziproken Gitterabstände im LEED-Bild zu berechnen, da bei niedrigen Elektronenenergien die zum (00)-Reflex des Silbers benachbarten Silberreflexe außerhalb des LEED-Schirmes liegen und daher bei den LEED-Bildern der Porphyrine nicht ausgemessen werden können. Hierbei wurde der Abstand der gemittelten Silberreflexe

$x_{\text{Ag,Bild}}$ aus den LEED-Bildern¹⁹ gegen $1/\sqrt{E_{\text{el}}}$ aufgetragen und die Gerade bis $1/\sqrt{16}$ eV extrapoliert. Das Messergebnis ergibt sich unter der Annahme einer quadratischen Überstruktur (Kap. 5), d.h. die Gittervektoren sind gleichlang und schließen einen Winkel von 90° ein, durch:

$$a_{\text{Por,real}} = \frac{a_{\text{Ag,real}} x_{\text{Ag,Bild}}}{x_{\text{Por,Bild}}} \quad (4.1)$$

Der Gesamtfehler setzt sich aus allen Fehlern der verschiedenen Messungen zusammen, also: Energie der Elektronen $\Delta a_{E_{\text{el}}}$, die Kalibriergerade der Silberreflexe $\Delta a_{\text{Ag-Ag}}$ und die Messung der Abstände der Porphyrinreflexe $\Delta a_{\text{Por-Por}}$, wobei alles im errechneten Messergebnis, also Gitterskonstante der Porphyrinüberstruktur, zusammengefasst wird:

$$a_{\text{Por,real}} = \bar{a} \pm (\Delta a_{\text{Ag-Ag}} + \Delta a_{\text{Por-Por}} + \Delta a_{E_{\text{el}}}) \quad (4.2)$$

Der Messfehler für die angelegte Spannung ist kleiner als die Messgenauigkeit von 1eV, für die Bestimmung der Kalibriergerade beträgt er $n\Delta a_{\text{Ag-Ag}} = \pm 3.0\text{mm}$. Der Fehler der gemessenen Porphyrinabstände $\Delta a_{\text{Ag-Ag}} = \pm 1.4\text{mm}$. Es muss also mit einem Fehler von $\pm 0.2\text{nm}$ im Endergebnis gerechnet werden. Nicht berücksichtigt im Messfehler ist die Güte der Fokussierung des Elektronenstrahls.

¹⁹die Bilder mit der Größe 736px x 560px wurden in einer Größe von 20.2cm x 15.0cm ausgedruckt

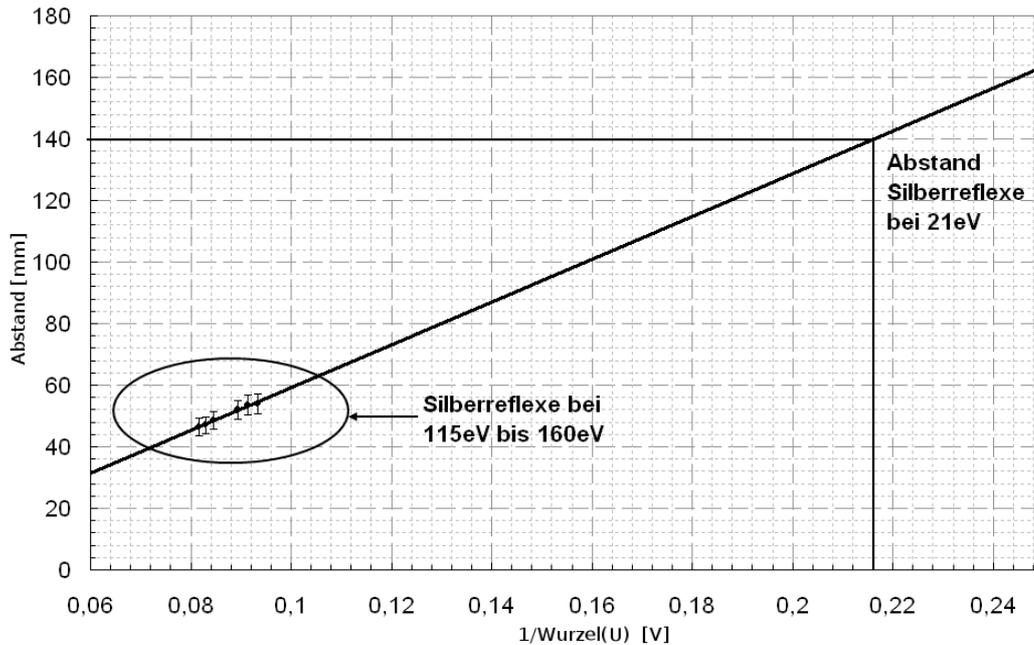


Abbildung 4.5: Kalibriergerade der Silberreflexe.

4.7 TPD-Messungen

TPD-Messungen wurden mit einem Quadrupolmassenspektrometer (Kap. 4.1) durchgeführt. Die lineare Heizrampe wurde mit einer Widerstandsheizung über ein Eurotherm²⁰ realisiert, welches mit dem Programm „Spektrum“ [96] angesteuert wird. Für eine Messung wurde der vorpräparierte Silberkristall direkt vor das mit einer „Feulnerkappe“ versehene QMS positioniert, wobei der Abstand so klein wie möglich gewählt wurde, um Störsignale von Halterung oder Drähten zu unterdrücken. Der Abstand betrug im Schnitt 0.5 bis 1 mm. Die Probe wurde, falls notwendig, bis zu 100K eingekühlt.

Die Auswertung erfolgte sowohl mit „IGOR 5.02“, als auch mit „Origin 7.5“. Der Untergrund eines jeden Spektrums wurde mit einer unter gleichen Bedingungen erfolgten Blindmessung korrigiert, also ohne Adsorbat. Die Desorptionsenergien wurden mit der Redheadgleichung (Gleichung 2.46) bzw. mit Hilfe der Anstiegsflankenanalyse (Gleichung 2.49) berechnet.

4.8 UPS-Messungen

UPS-Messungen erfolgten mit einer Helium-Gasentladungslampe als Photonenquelle. Von zwei möglichen He-Strahlungen wurde He(I)-Strahlung verwendet, um insbesondere die Zustände nahe der Fermikante zu untersuchen. Dabei ist He(I)-Strahlung (21.22eV) der He(II)-Strahlung (40.8eV) vorzuziehen, da erstere eine größere Intensität besitzt und somit auch schwach besetzte Zustände erfasst werden können. Allen Spektren liegt eine Vorspannung von -10V an der Probe zugrunde, um den Sekundärelektronenabriss korrekt zu erfassen. Sie wurden durch Festlegen der Fermikante auf eine Bindungsenergie von Null des Spektrums der jeweils am Anfang eines Tages gemessenen, reinen Silberoberfläche korrigiert. Die Auflösung war besser als 0.1eV. Die Austrittsarbeiten wurden nach Gleichung 2.32 berechnet.

4.9 XPS-Messungen

Die XPS-Messungen wurden hauptsächlich mit einem flachen Emissionswinkel von 80° durchgeführt, um die Oberflächensensitivität zu erhöhen. Da auch Messungen mit Normalemission (0°) vorhanden sind, sind sämtliche XP-Spektren mit Normalemission entsprechend gekennzeichnet. Die Röntgenstrahlung wurde mit einer Aluminium-Röntgenanode vom Typ „SA-100“ der Firma Gammatdata Scienta AB bei einer Leistung von 410 Watt erzeugt. Es wurde die monochroma-

²⁰900 EPC

tisierte Al K_{α} -Strahlung verwendet (1486.6eV). Die Passenergie wurde je nach Region individuell eingestellt. Sie kann Tabelle 4.3 entnommen werden. Die Energiefensterangaben entsprechen dem jeweils größten verwendeten Energiefenster. Es wurden auch kleinere Energiefenster verwendet, um extrem lange Messzeiten (>5h) zu vermeiden. Die Auflösung der XPS-Messungen lag für 150eV Passenergie bei 0.3eV.

Region	Pass-energie [eV]	Energiefenster [eV]	Schrittweite ΔE [eV]	Zeit /Schritt [s]
Fermikante	150	-2 – 2	0.05	0.02
C 1s	150	282 – 293	0.05	0.02
N 1s	150	395 – 410	0.05	0.02
Cl 2p	300	195 – 205	0.05	0.02
O 1s	150	527 – 547	0.05	0.02
Co 2p	300, (150)	806 – 776	0.05	0.02
Zn 2p	75	1018 – 1028	0.05	0.02
Fe 2p	300	700 – 730	0.05	0.02

Tabelle 4.3: Parameter der XPS Messungen.

4.10 Datenauswertung

Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm „IGOR Pro 5.02“ und einer eigens dafür von Dr. Jörg Pantförder [101] erstellten Makro-Datei, welche im Rahmen dieser Arbeit modifiziert wurde, um Spektren von der Messsoftware „Scienta ESCA 200“ einlesen zu können.

Um Verschiebungen der energetischen Lage der Signale aufgrund mit der Zeit abweichender Linseneinstellungen des Analysators zu kompensieren, wurden die Spektren durch eine festgelegte Ag $3d_{5/2}$ -Position angeglichen. Hierbei wurde das Silbersignal der sauberen Oberfläche an einem Tag mit einem Referenzspektrum²¹ verglichen. Anschließend wurden alle an einem Tag gemessenen Spektren um den berechneten Betrag korrigiert. Im Verlauf dieser Arbeit wurde zusätzlich begonnen, auch die Fermikante zu messen, welche als weiterer Anhaltspunkt für eine eventuelle Verschiebung der Signale diene, da zeitweise technische Probleme auftraten.

Zur Kompensation der Intensitätsunterschiede aufgrund von Alterserscheinungen der Anode während des Messzeitraumes, wurden analog zur Korrektur der energetischen Lage die Intensitäten der Spektren an die Intensität des Referenzspektrums angeglichen. Hier wurde wiederum das Silbersignal der reinen Oberfläche eines

²¹Messung vom 10.01.2006, 06011001.xps

Tages jeweils mit der Referenz verglichen und entsprechend mit einem Faktor multipliziert.

Da neben den elastisch gestreuten Photoelektronen auch inelastisch gestreute auftreten und diese von den eigentlichen Signalen abgezogen werden müssen, wurde die von Shirley [102] beschriebene Methode verwendet. Bei den N 1s-Spektren sind zusätzlich zu den inelastisch gestreuten Photoelektronen auch durch Plasmonenanregung erzeugte Signale bzw. Shake-up-Satelliten der Ag 3d-Signale [103–105] bei 399.2eV und 393.3eV im Untergrund enthalten (Abb. 4.6), was den Abzug eines linearen Untergrundes notwendig macht. Ein Abzug des Oberflächensignals der reinen Silberoberfläche unter Beachtung der Dämpfung durch das Adsorbat erbrachte kein zufriedenstellendes Ergebnis.

Die N 1s-Spektren der Metallierung der Porphyrinmonolage mit Eisen (Kap. 7.3.1) wurden testweise mit der Methode nach Stadler [105] ausgewertet. Dabei wird ein Polynom an den Untergrund der reinen Silberoberfläche angepasst und dieses abgezogen. Diese Methode erbrachte jedoch keine ersichtliche Verbesserung im Vergleich zum Abzug eines linearen Untergrundes.

Bei den Fe 2p_{3/2}-Spektren ist zusätzlich zum Shirley-Hintergrund eine Korrektur aufgrund des Ag 3s-Signals bei 718.9eV notwendig. Hierzu wird unter Berücksichtigung der Dämpfung des Silbersignals durch das Adsorbat der Untergrund der reinen Silberoberfläche abgezogen.

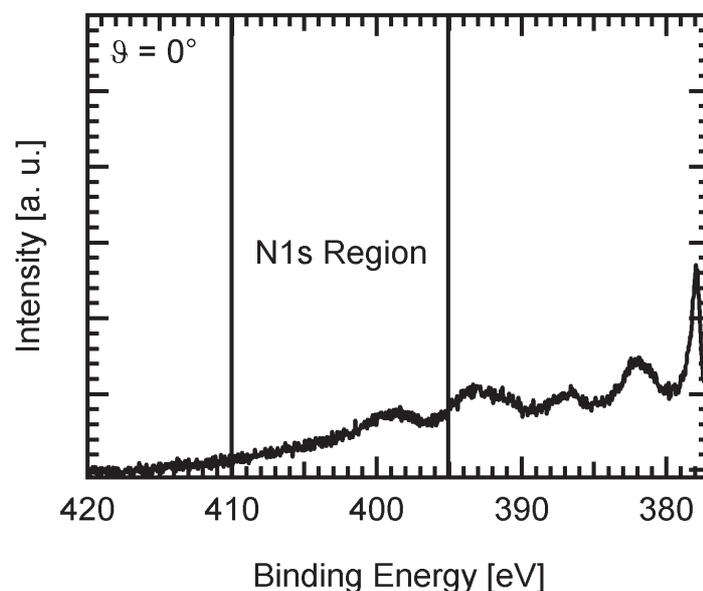


Abbildung 4.6: XP Spektrum der Satellitenregion des Ag 3d-Signals mit markierter N 1s Region.

Die quantitative Auswertung der XP-Spektren erfolgte durch Linienprofilanpassung nach der *Least-Square-Methode* mittels χ -square-fitting. Als Modellfunktionen kommen hierbei normalerweise Gauß-Funktionen G für die Apparatfunktion und Lorentz-Funktionen L in Frage.

$$G(E, \omega, A) = \frac{A}{\omega} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \cdot e^{-4 \ln 2 \left[\frac{(E - E_0)^2}{\omega^2} \right]} \quad (4.3)$$

$$L(E, \omega, A) = \frac{2A}{\pi} \cdot \frac{\omega}{\omega^2 + 4(E - E_0)^2} \quad (4.4)$$

Eine mathematische Faltung beider Funktionen entspricht nun einer Voigt-Funktion, welche üblicherweise zur Linienprofilanpassung verwendet wird. Um den Rechenaufwand zu minimieren, wurde in dieser Arbeit jedoch die Pseudo-Voigt-Funktion verwendet, welche im wesentlichen einer Linearkombination von Gauß- und Lorentz-Funktion entspricht:

$$V_{PS}(E, \omega', A, m) = m \cdot L(E, \omega', A) + (1 - m) \cdot G(E, \omega', A) \quad (4.5)$$

Hierbei ist m der Gewichtungsfaktor, während ω' einen zusätzlichen Faktor α' enthält, um der im Signal enthaltenen Asymmetrie Rechnung zu tragen. Folgende Gleichung beschreibt den Zusammenhang [101]:

$$\omega'(E, \omega, \alpha') = \omega + 2\alpha'(E - E_0) \quad (4.6)$$

5. Adsorption von Porphyrinen auf Ag(111)

Die Präparation der Porphyrinschichten auf Ag(111) und deren spektroskopische Charakterisierung stellt die Grundlage für alle weiterführenden Untersuchungen dar. Daher wird zunächst auf das Wachstumsverhalten und die Stabilität der Cobaltporphyrine eingegangen, um anschließend die Monolagenpräparation der verwendeten Porphyrine zu beschreiben. Zuletzt wird die Struktur der Monolagen mittels LEED diskutiert.

5.1 Wachstumsverhalten der Porphyrine anhand von CoTPP und CoTTBPP

Zunächst war es notwendig, das Wachstumsverhalten von Porphyrinen auf der Silberoberfläche näher zu untersuchen, um einerseits geeignete Präparationsmethoden zur Herstellung der Monolage zu entwickeln und andererseits eine schlüssige Interpretation der XP-Metallspektren zu gewährleisten (Kap. 6.2). Aufgrund ihrer Stabilität an Luft wurden die Cobaltporphyrine als Modellporphyrine gewählt. Dies trifft zwar auch auf Zinkporphyrine zu, da aber Cobaltporphyrine grundsätzlich redoxaktiv sind, fanden, aufgrund des Themas des SFB Teilprojektes A9, letztere Verwendung.

5.1.1 CoTPP

Zur Bestimmung der Verdampftemperatur wurde der Fluss aus der Knudsenzelle in Abhängigkeit der Temperatur mit einer Quarz-Mikrowaage bestimmt (Abb. 5.1). Es zeigte sich, dass ab einer Temperatur von 623K Porphyrinwachstum gemessen werden kann ($0.05\text{\AA}/\text{s}$) und bei 673K ein Porphyrinfluss von $0.5\text{\AA}/\text{s}$ messbar ist. Diese Aufdampftemperatur wurde für die weiteren Experimente verwendet.

Vor der eigentlichen Interpretation der XP-Spektren wurden die Intensitätsverhältnisse von Co 2p : N 1s : C 1s beispielhaft für CoTPP geprüft. Unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren nach Briggs [28] ergibt sich ein Verhältnis von 1 : 3.9 : 44.4, in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Verhältnis von 1 : 4 : 44.

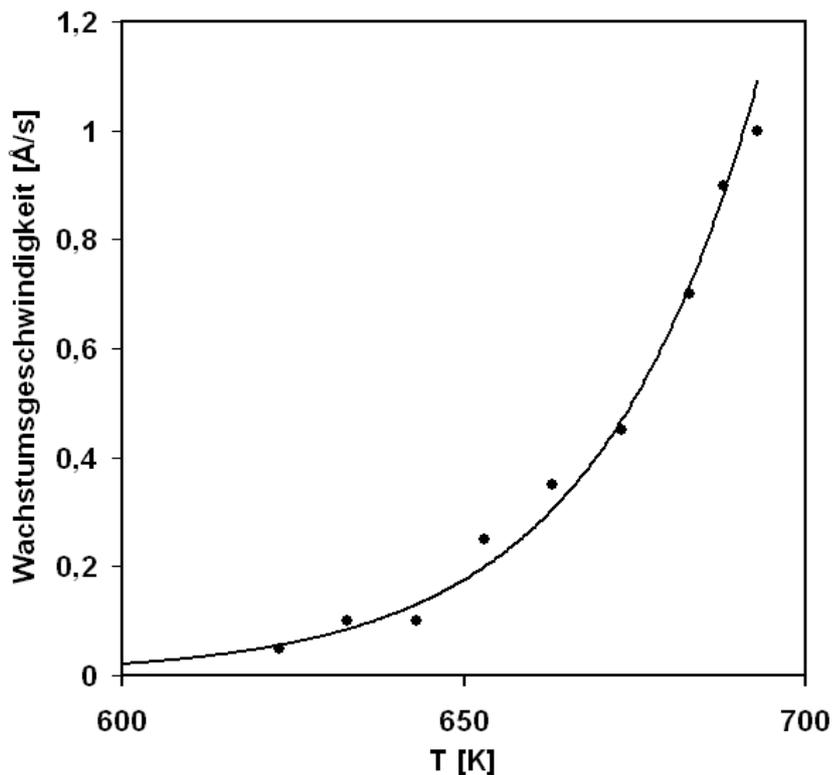


Abbildung 5.1: Wachstumsgeschwindigkeit von CoTPP in Abhängigkeit der Temperatur; bestimmt mittels Quarzmikrowaage.

C 1s

Zur Bestimmung der Monolage wurde die Porphyrinschicht mit verschiedenen Aufdampfzeiten präpariert, wobei nach jeder Messung die Probe vor dem Aufbringen einer neuen Schicht gereinigt wurde. Abbildung 5.2 zeigt die C 1s Spektren der Aufdampfserie, die aufgrund der Intensität von 44 Kohlenstoffatomen im Vergleich zur den Intensitäten von vier Stickstoffatomen bzw. von einem Cobaltatom, eine bessere quantitative Auswertung zulassen.

Neben dem Hauptsignal bei 285.1eV (150s) erkennt man zwei Satellitensignale bei 291.8 und 288.1eV, welche sich als Shake-Up-Satelliten identifizieren lassen [106, 107]. Bei dünneren Schichten bzw. im Submonolagenbereich liegen die Intensitäten jedoch unter der Nachweisgrenze, weshalb sie dort nicht zu erkennen sind.

Das Hauptsignal selbst beinhaltet sämtliche Kohlenstoffe des Porphinringes und der Phenylsubstituenten, die aufgrund ihrer großen chemischen Ähnlichkeit – alle Kohlenstoffe sind aromatisch – nicht aufgelöst werden können.

Bei geringen Bedeckungen liegt das C 1s-Signal bei 284.7eV und schiebt bei stei-

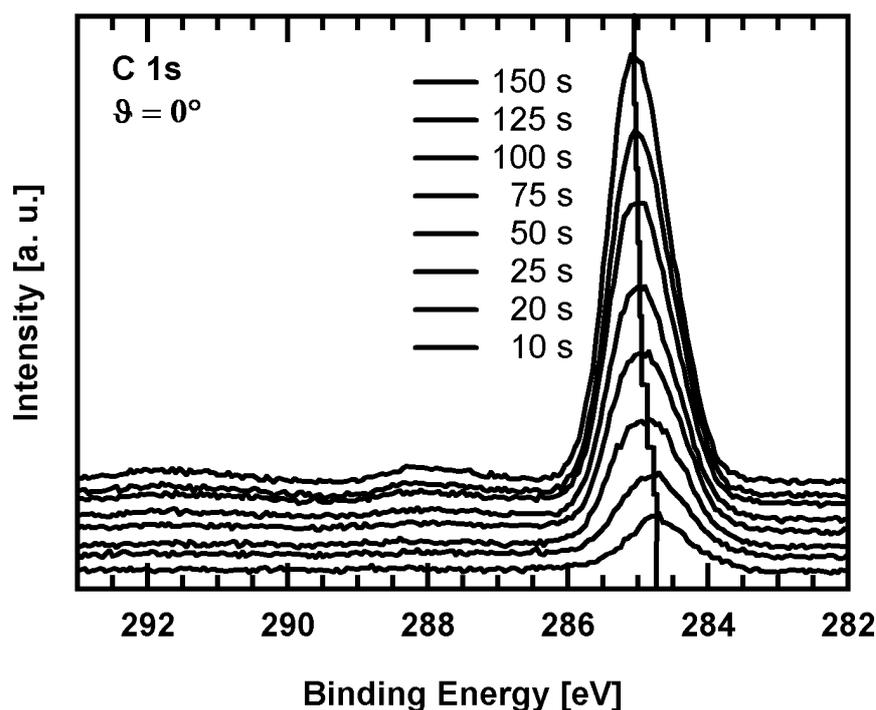


Abbildung 5.2: XPS-Aufdampfserie CoTPP/Ag(111), C 1s-Region. Verdampfer-temperatur 673K. Die Oberfläche wurde nach jeder Messung gereinigt.

gender Bedeckung zu höheren Bindungsenergien (285.1eV bei 150s). Die größte Verschiebung um 0.1eV zwischen 25 und 50s deutet auf die Komplettierung der Monolage hin. Die Verschiebungen bis 50s lassen auf eine Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung schließen. Die sehr kleinen Verschiebungen zwischen 50 und 150s deuten darauf hin, dass der Signalanteil der ersten Monolage direkt auf der Silberoberfläche mit wachsender Schichtdicke immer weniger zum Gesamtsignal beiträgt.

Trägt man die Intensitäten gegen die Aufdampfzeit auf (Abb. 5.3), so lassen sich zwei Regressionsgeraden mit unterschiedlicher Steigung einzeichnen, deren Schnittpunkt die Aufdampfzeit für eine Monolage angibt. Nimmt man an, dass die zweite Schicht die erste dämpft, würde dies nach Komplettierung der ersten Monolage zu einem geringeren Anwachsen der Intensitäten führen. Hiernach wäre diese bei 28s komplett, was in Übereinstimmung mit dem ermittelten Aufdampfzeitfenster bei der Betrachtung der C 1s-Signalposition ist. Bei reinem Lagewachstum (Frank van der Merwe) wären jedoch weitere Knicke zu erwarten, wenn die zweite, dritte und weitere Monolagen komplettiert werden, was nicht beobachtet wird. Hier wären weitere Daten zum Wachstumsverhalten notwendig. Das Interesse lag jedoch darin, eine verlässliche Methode zur Präparation der

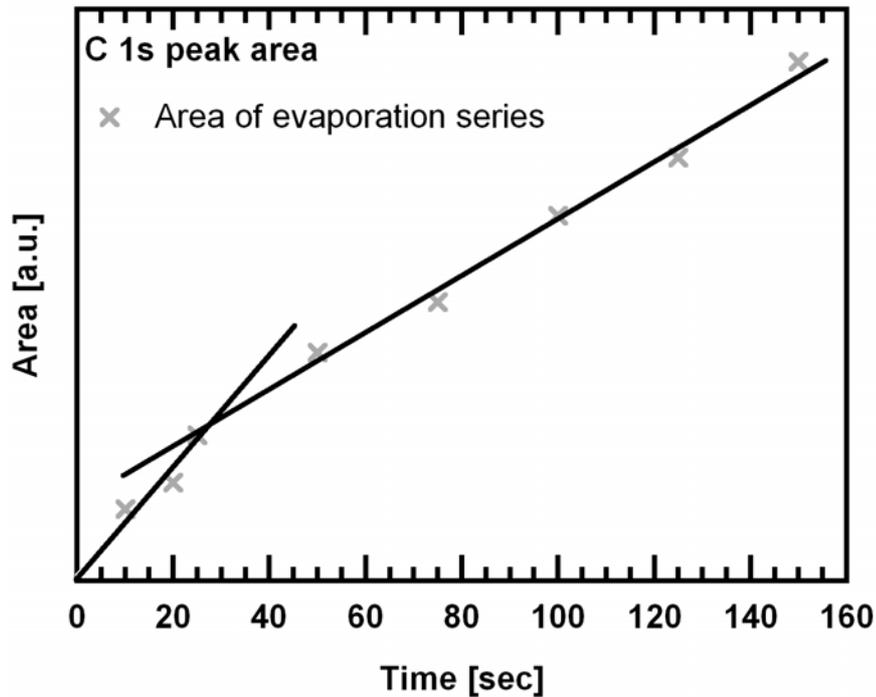


Abbildung 5.3: XPS-Aufdampfserie CoTPP/Ag(111), Auftragung der C 1s-Signalfächen gegen die Aufdampfzeit. Verdampfertemperatur 673K.

Monolage zu entwickeln, da diese die Grundlage für weitere Experimente darstellt (Kapitel 6,7 und 8). Die hier vorgestellten Ergebnisse dienen als Vergleich zur Monolagepräparation mittels Desorption und unterstützen die Ergebnisse der Heizserie (Kap. 5.2.3).

Co 2p_{3/2}

Weiterhin können auch die Co 2p_{3/2}-Spektren betrachtet werden, um die Annahme der Komplettierung der Monolage bei ca. 28s zu unterstützen (Abb. 5.4). Von besonderem Interesse ist hier das Signal bei 778.3eV. Im Gegensatz zu den anderen Signalen wächst es bis 20s Aufdampfzeit an um anschließend bei weiterem Aufdampfen von CoTPP wieder an Intensität zu verlieren. Es kann somit direkt der ersten Monolage auf der Silberoberfläche zugeordnet werden, wenn man annimmt, dass deren Signal durch das Multilagenwachstum mit steigender Schichtdicke mehr und mehr gedämpft wird. Die anderen Signale nehmen bei längerer Aufdampfzeit im gleichen Maße zu und sind daher der Multilage zuzuordnen.

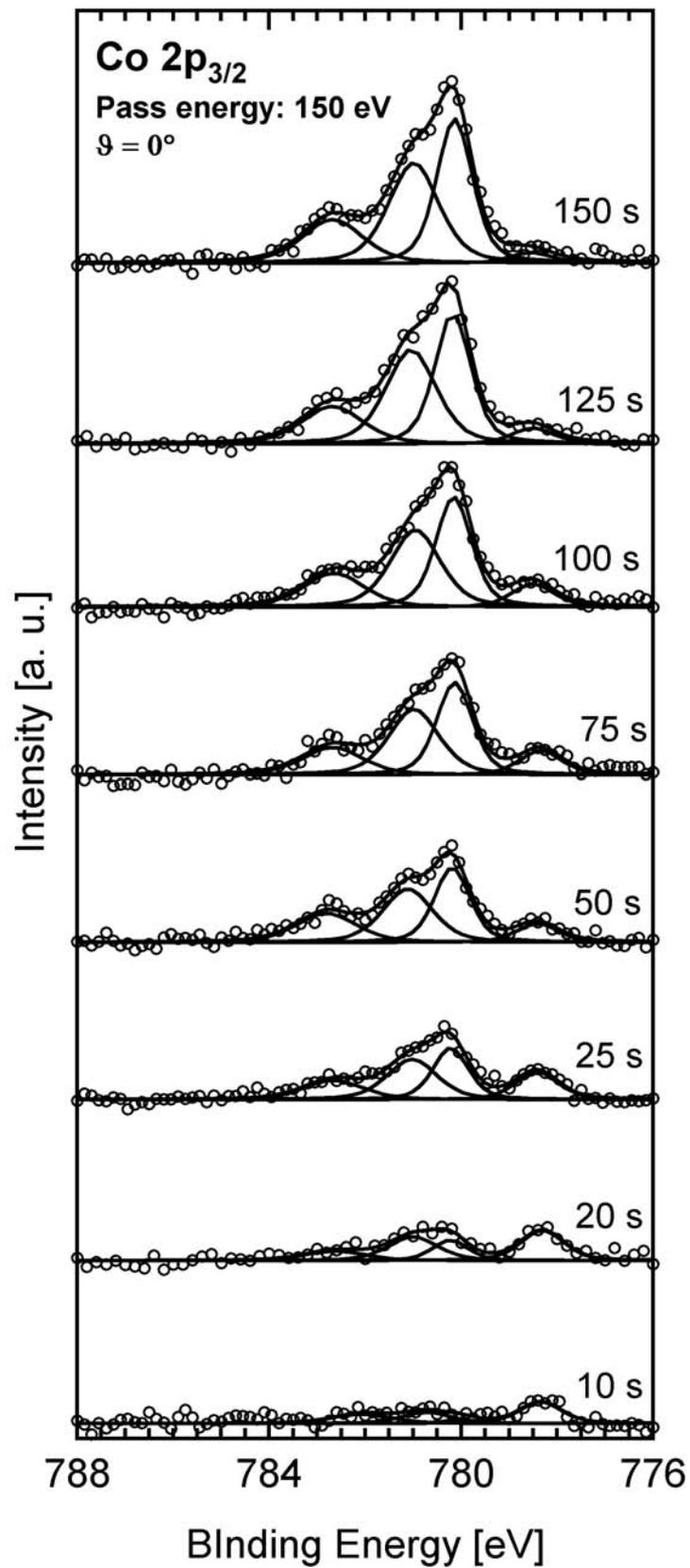


Abbildung 5.4: XPS-Aufdampfsreihe CoTPP/Ag(111), Co 2p_{3/2}-Region. Verdampfer-temperatur 673K. Passenergie 150eV.

Diese wächst bereits bei einer Aufdampfzeit von 25s parallel zur Monolage, was möglicherweise darauf hinweist, dass entweder Inselwachstum einsetzt, noch bevor die Monolage komplettiert ist, oder nach der Bildung der Monolage Inselwachstum beginnt. Wann das Multilagenwachstum exakt einsetzt ist aufgrund der Schrittweite der Aufdampfzeiten nicht bestimmbar.

Hieraus können zwei Schlüsse gezogen werden:

Erstens scheint der Prozess des Aufdampfens als alleiniger Schritt zur Monolagenpräparation als nicht ausreichend, da die Komplettierung der Monolage eventuell von Inselwachstum begleitet ist.

Zweitens kann man zumindest die notwendige Aufdampfzeit für die Menge an CoTPP für eine Monolage grob abschätzen, auch wenn der störende Einfluss des Multilagenwachstums gegeben ist. Diese sollte zwischen 20 und 25s liegen, was im Rahmen des Fehlers der C 1s-Intensitäten ein weiteres Indiz für die Komplettierung der Monolage zwischen 20 und 30s ist.

Die Satellitenstruktur des Cobaltspektrums wird an anderer Stelle diskutiert (Kap. 6.2.1).

5.1.2 CoTTBPP

Für CoTTBPP musste zunächst ebenfalls, wie bei CoTPP, eine günstige Verdampfer Temperatur bestimmt werden. Um langwierige Aufdampfserien zu vermeiden, wurden zwei verschiedene Aufdampftemperaturen gewählt, nämlich 603K und 638K (Abb. 5.5).

Erstere wurde von der STM-Gruppe des Teilprojektes A9¹ übernommen, letztere stellt die mittlere Temperatur zwischen 603K und den für das CoTPP gewählten 673K dar. In Analogie zu CoTPP wird das C 1s-Spektrum von einem Hauptsignal bei 285.0eV (638K) bzw. 284.85eV (603K) dominiert, welches die Kohlenstoffe des Porphinringes und der Substituenten, hier *tert.*-Butylphenylreste, in sich vereint. Die unterschiedlichen Bindungsenergien bei unterschiedlichen Verdampfer Temperaturen und Aufdampfzeiten haben vermutlich ihren Ursprung in der unterschiedlichen Schichtdicke. Ebenfalls sind die Satellitensignale bei 287.9eV und 291.5eV zu erkennen.

C 1s

Zur Bestimmung der Monolage wurde wiederum eine Aufdampfserie durchgeführt, welche jedoch, im Gegensatz zur Aufdampfserie von CoTPP, durch sukzessives Aufdampfen erstellt wurde (Abb. 5.6).

Die Intensität des Signals wächst proportional zur Aufdampfzeit, während die

¹Dr. H. Marbach, K. Comanici, F. Buchner

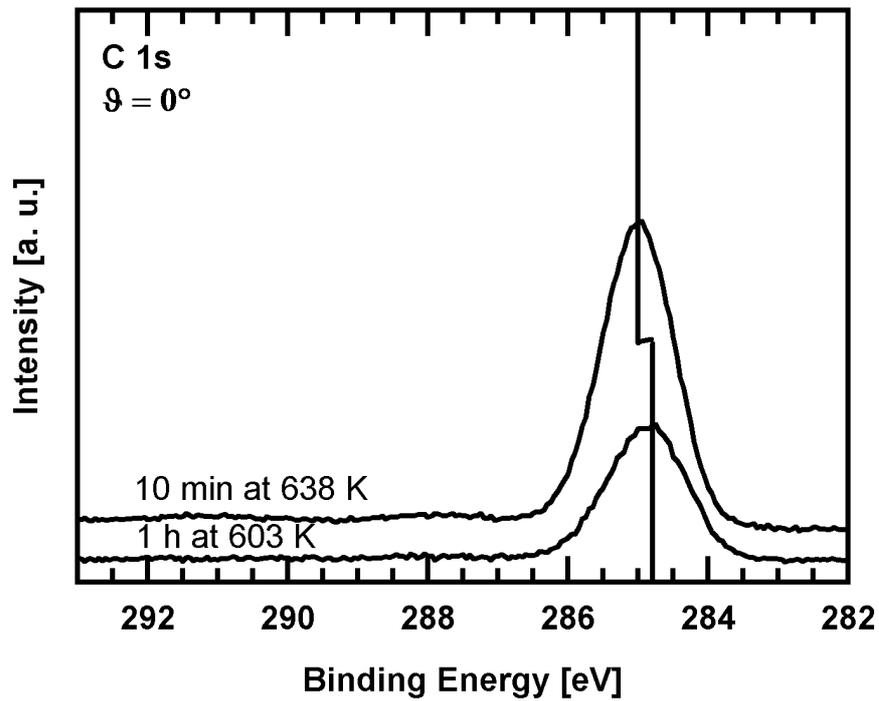


Abbildung 5.5: Vergleich zweier C 1s-Spektren von CoTTBPP/Ag(111) mit verschiedenen Aufdampfzeiten und Verdampfertemperaturen [99].

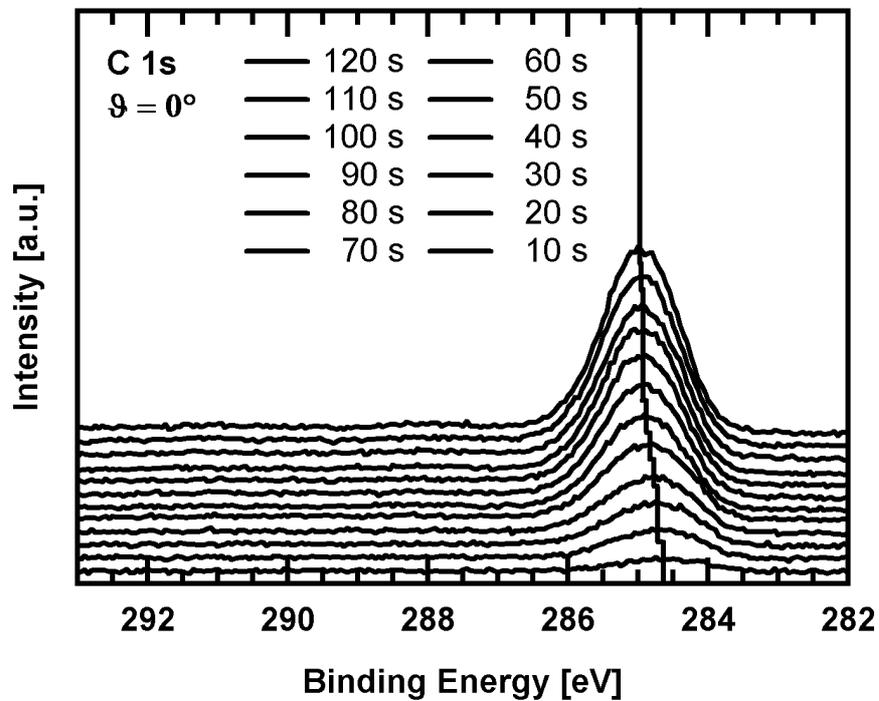


Abbildung 5.6: Kumulative Aufdampfsreihe CoTTBPP/Ag(111), C 1s-Region. Verdampfertemperatur 638K [99].

Position von der 10s-Messung bis zur 120s-Messung um 0.35eV zu höheren Bindungsenergien schiebt. Mögliche Erklärungen sind bereits bei CoTPP im vorhergehenden Kapitel 5.1.1 dargestellt und treffen auch für das CoTTBPP zu. Trägt man nun die Intensitäten gegen die Aufdampfzeit auf, so lässt sich durch die Datenpunkte bis 90s eine Regressionsgerade legen (Abb. 5.7).

Eine Änderung der Steigung, wie im Falle des CoTPP, ist hier nicht zu erkennen. Der Sprung in der Intensität zwischen 90s und 100s erklärt sich durch die experimentelle Führung. So wurde nach jeder dritten Messung die Oberfläche gereinigt und anschliessend wieder die bis dahin kumulierte Menge in einem Schritt aufgedampft. Bei 90s ergibt sich eine Differenz zwischen der kumulativen Porphyrinmenge und der in einem Zug aufgedampften Porphyrinmenge, was sich als Fehler bei den folgenden Messungen von 100s bis 120s Aufdampfzeit fortpflanzt. Da also ein etwaiger Knick nicht als Indiz für die Komplettierung der Monolage ausgemacht werden kann, wurde allein die Signalverschiebung als Anhaltspunkt verwendet. Diese zeigt die stärkste Verschiebung bis ca. 80s, was man auf laterale Wechselwirkungen in der Monolage zurückführen kann. Somit ist die Komplettierung der Monolage auf etwa 80s schätzbar. Auch bei CoTTBPP wurde vordringlich nach einer verlässlichen Präparationsmethode gesucht, weswegen keine weiteren Aufdampfexperimente durchgeführt wurden. Daher werden weite-

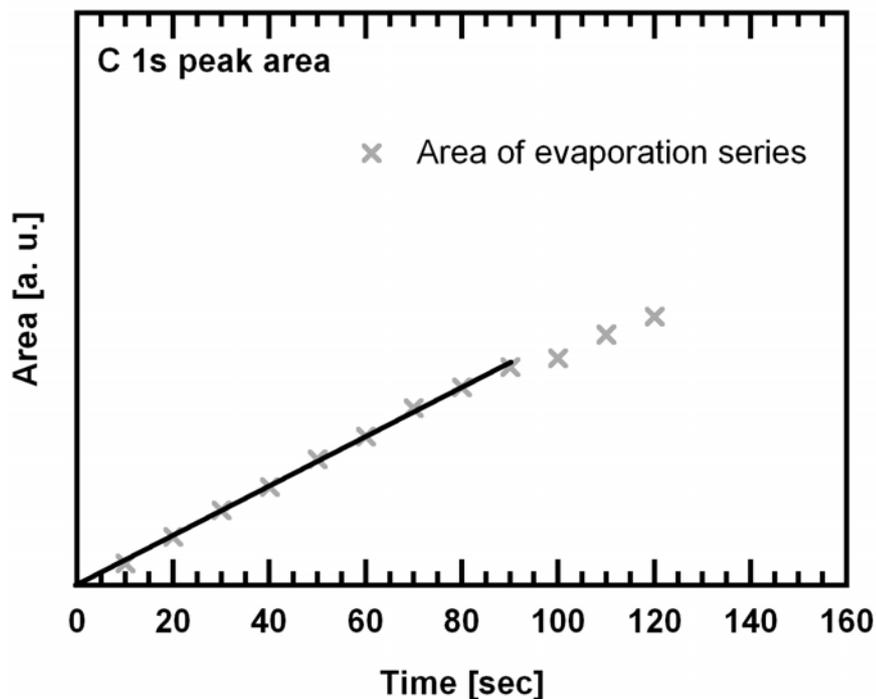


Abbildung 5.7: Auftragung der C 1s-Signalfächen der Aufdampfserie von CoTTBPP bei 638K gegen die Aufdampfzeit (kumulativ) [99].

re Anhaltspunkte zur Monolagenbestimmung von CoTTBPP durch Vergleich der Heizserie in Kapitel 5.2.3 diskutiert.

5.2 Monolagenpräparation und Stabilität der Cobaltporphyrine

Zur thermischen Stabilität der Porphyrine sind drei Aspekte zu beachten: Erstens die Stabilität der Porphyrine beim Heizen des Porphyrinverdampfers und der möglichen Zersetzung jener beim Aufdampfvorgang. Zweitens das Verhalten der Porphyrine auf der Silberoberfläche durch Heizen auf verschiedene Temperaturen, wie die Desorption der Multilage, die Desorption der Monolage oder deren Zersetzung. Drittens muss geprüft werden, ob das Desorbieren der Multilage durch Heizen eine geeignete Methode zur Präparation der Monolage darstellt.

Weiterhin stellt sich die Frage, ob und wenn ja inwieweit bei den XPS-Messungen Strahlenschäden entstehen. Da sich auch bei mehrstündigen Messungen keine Veränderungen der Signale zeigen, wurde die Zerstörung der Porphyrine durch Elektronen künstlich erzeugt, um die Spektren der intakten Monolagen von zerstörten abzugrenzen.

CoTPP wurde bei drei verschiedenen Verdampfertemperaturen aufgedampft (Abb. 5.8). Die Aufdampfzeiten wurden hierbei so gewählt, dass bei allen drei Temperaturen etwa die gleiche Menge an CoTPP auf der Probe vorliegt. In allen drei Fällen ist weder eine signifikante Verschiebung des C 1s-Signals zu erkennen, noch eine Signalverbreiterung oder anderweitige Veränderung der Signalform. Dies spricht dafür, dass zumindest auf der Probe keine Zersetzungsprodukte adsorbieren, soweit diese im Verdampfer entstehen. Im weiteren Verlauf wurde wegen der kürzeren Präparationszeit für CoTPP eine Verdampfertemperatur von 673K gewählt.

Für CoTTBPP wurden die Spektren bei verschiedenen Aufdampfzeiten ebenfalls untereinander verglichen. Da für dieses Porphyrin die gleiche Aufdampfrate bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht bzw. bei gleicher Aufdampf-temperatur die Monolage schneller komplettiert wird (bei 638K 3min für CoTPP und 80s für CoTTBPP), wurde 638K als Verdampfertemperatur gewählt, nicht zuletzt um einer Zersetzung des Porphyrins während des Aufdampfvorganges vorzubeugen, auch wenn es keine Hinweise auf eine solche gibt. Der augenscheinlich höhere Dampfdruck von CoTTBPP lässt sich mit den sperrigen *tert.*-Butylgruppen erklären, welche die intermolekularen π - π -Wechselwirkungen verhindern bzw. schwächen [108]. Dieser Effekt scheint stärker zu sein als der gegenläufige Effekt aufgrund der erhöhten Molekülmasse.

Da, wie bereits beschrieben (Kap. 4.2), der Porphyrinverdampfer je nach Füllart

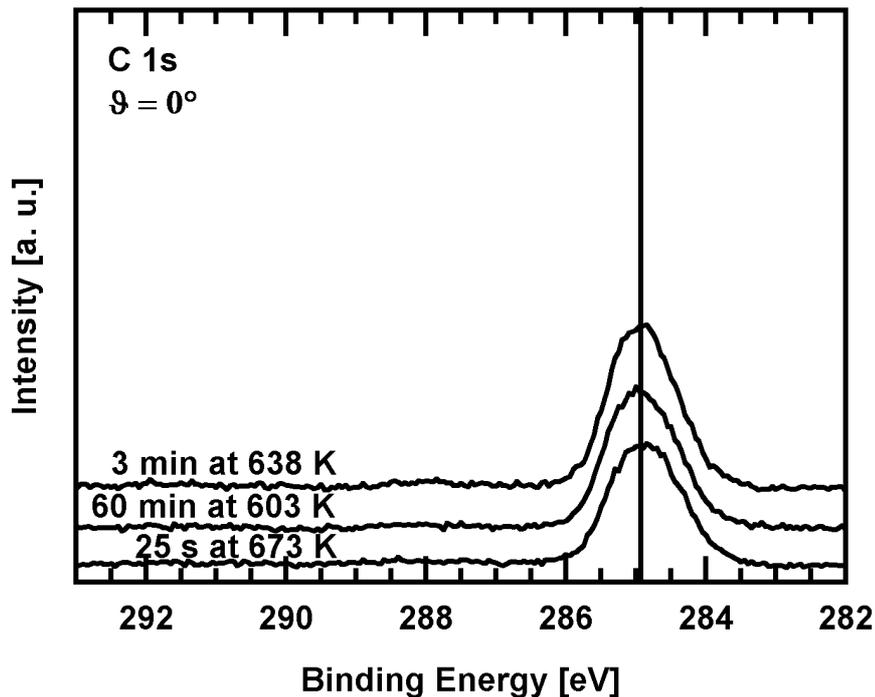


Abbildung 5.8: Vergleich der Aufdampfserien von CoTPP mittels dreier C 1s-Spektren ähnlicher Intensität bei verschiedenen Verdampferemperaturen

und -menge bei gleicher Temperatur verschieden starke Flüsse zeigt, wurde nach einer weiteren Präparationsmethode gesucht: der thermischen Desorption der Multilage. In diesem Zusammenhang muss in erster Linie die thermische Stabilität der Porphyrine geprüft werden, vor allem die der Monolage bis zur Desorptionstemperatur der Multilage. Es konnte gezeigt werden, dass die Multilage desorbiert, bevor die Porphyrinmoleküle in der Monolage zerstört werden. Für die vollständige Multilagendesorption und somit die Präparation der Monolage ergab sich ein Temperaturfenster von 500K bis 550K. Entsprechend wurden die Temperaturen zur Präparation der Monolagen von CoTPP und CoTTBPP gewählt. Die exakten Temperaturen sind in den jeweiligen Kapiteln genannt (Kap. 5.2.1 und 5.2.2).

5.2.1 CoTPP

Für die Untersuchungen wurden wiederum die C 1s-Spektren herangezogen. Zunächst wurde bei Raumtemperatur eine Multilage CoTPP präpariert und anschließend eine Temperaturrampe mit 1K/s gefahren. Die jeweilige Maximaltemperatur dieser Rampe wurde für 30s gehalten, bevor die Probe wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Hiernach wurden XP-Spektren aufgenommen. Zwischen den Temperaturrampen wurde die Schicht nicht neu präpariert.

Die Messungen waren demzufolge sukzessiv.

C 1s

Bei der Temperaturserie für CoTPP wurde das Porphyrin 300s dosiert, was einer Bedeckung von ca. 10-11 Monolagen entspricht. Dann wurden in 50K-Schritten Temperaturrampen durchlaufen und die C 1s-Region gemessen, wie in Abb. 5.9 dargestellt.

Eine Ausnahme zu den 50K-Schritten ist die Messung bei 525K, da nach einem ersten Screening², die Desorption der Multilage im Bereich von 500K bis 530K vermutet wurde. In Abbildung 5.9 erkennt man eine stetige Abnahme der Intensität und eine Verschiebung der Bindungsenergie zu kleineren Werten. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Signalpositionen und die Signalfächen gegen die Temperatur aufgetragen (Abb. 5.10).

Der Rückgang der Intensität von Raumtemperatur bis 450K könnte von einer schon beginnenden Zersetzung des Porphyrins im Verdampfer herrühren deren Fragmente auf die Probe gelangen und schon bei niedrigeren Temperaturen desorbieren als die Porphyrinmultilage. Es ist aber eher davon auszugehen, dass beim

²Hochheizen und Betrachtung des Kammerdrucks

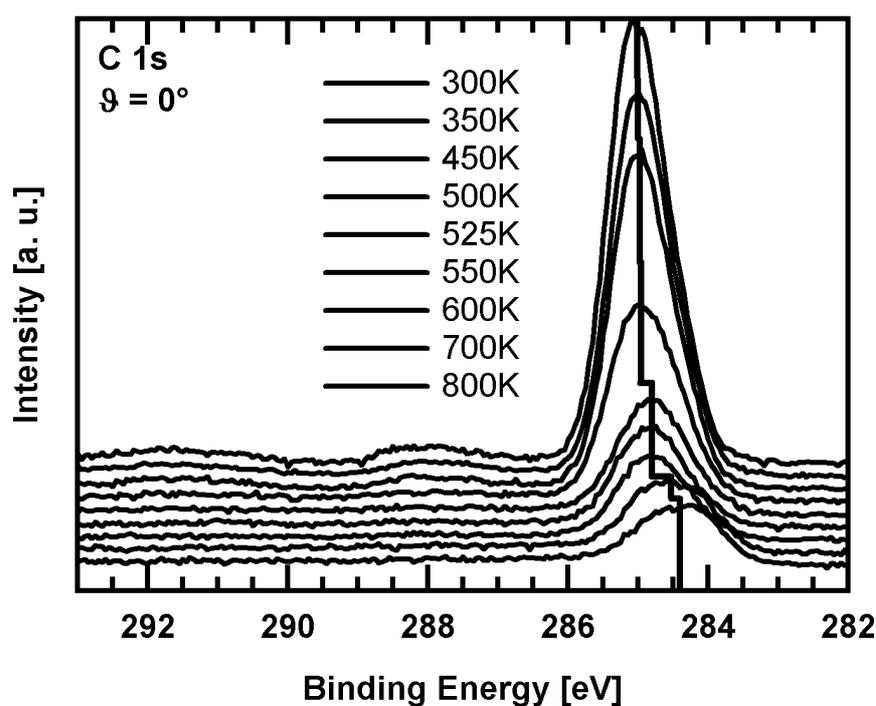


Abbildung 5.9: XPS-Temperaturserie von CoTPP/Ag(111), C 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

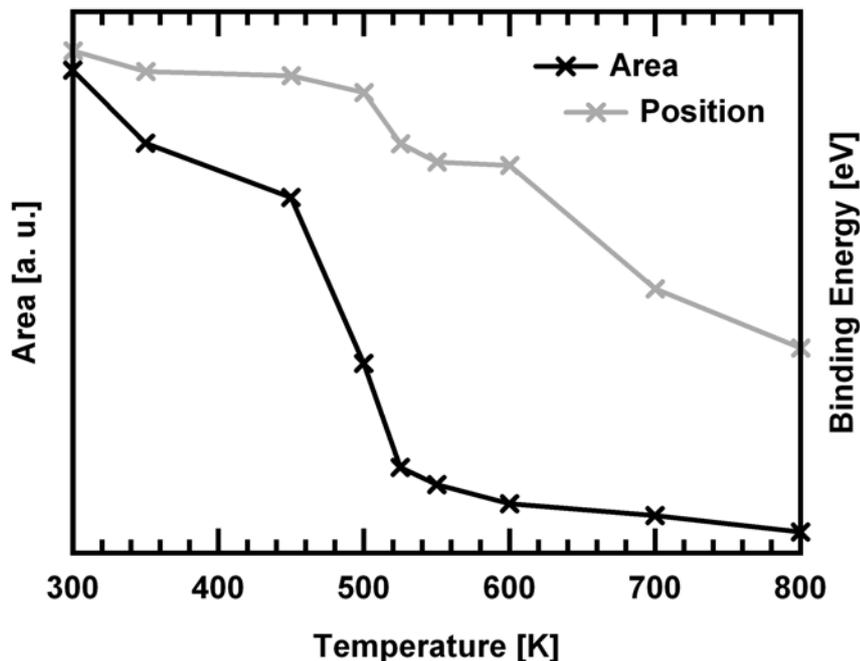


Abbildung 5.10: Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie als Funktion der Temperatur.

Erhitzen eine Umstrukturierung der Multilagenmoleküle stattfindet, was zu einer Änderung in der Intensität führt. Hierbei könnte es sich um Inselbildung handeln. Bis 500K ist die Positionsverschiebung gering, danach zeigt sich zwischen 500K und 525K eine Verschiebung um 0.1eV, was auf die vollständige Desorption der Multilage hinweist. Verstärkt wird dieser Eindruck von dem sehr starken Rückgang der Intensität bei 500K. Bis 600K ändert sich die Position des C 1s-Signals nur unmerklich, was die Annahme zulässt, dass mindestens bis zu dieser Temperatur die Monolage stabil ist. Die Intensitäten bestätigen diese Annahme, da sich diese zwischen 525 und 600K nur wenig ändern. Betrachtet man den Bereich von 600 bis 800K, so erkennt man eine starke Verschiebung des Signals und parallel dazu eine Verbreiterung der Halbwertsbreite von 1.20 auf 1.39eV (Tab. 5.1), während die Intensität keine sonderliche Änderung erfährt. Dies ist als Zersetzung des Porphyrins zu interpretieren, da die Signalveränderung (FWHM und Position) das Vorliegen einer neuen Spezies andeutet. Die Zersetzungsprodukte verbleiben jedoch auf der Silberoberfläche, da keine Intensitätsänderung gegeben ist.

Temperatur [K]	300	350	400	450	500	525	550	600	700	800
FWHM [eV]	1.04	1.04	1.06	1.18	1.20	1.21	1.20	1.20	1.39	1.38

Tabelle 5.1: Halbwertsbreiten (FWHM) der CoTPP Temperaturserie aus Abb. 5.9.

Co 2p_{3/2}

Um die Ergebnisse der Heizserie zu untermauern, welche sich aus der Betrachtung der C 1s-Spektren ergeben, wurden, wie schon bei der Aufdampfserie, Co 2p_{3/2}-Spektren aufgenommen (Abb. 5.11).

Es zeigt sich, dass das Signal der Monolage bei 778.3eV (Kap. 5.1) bis 450K

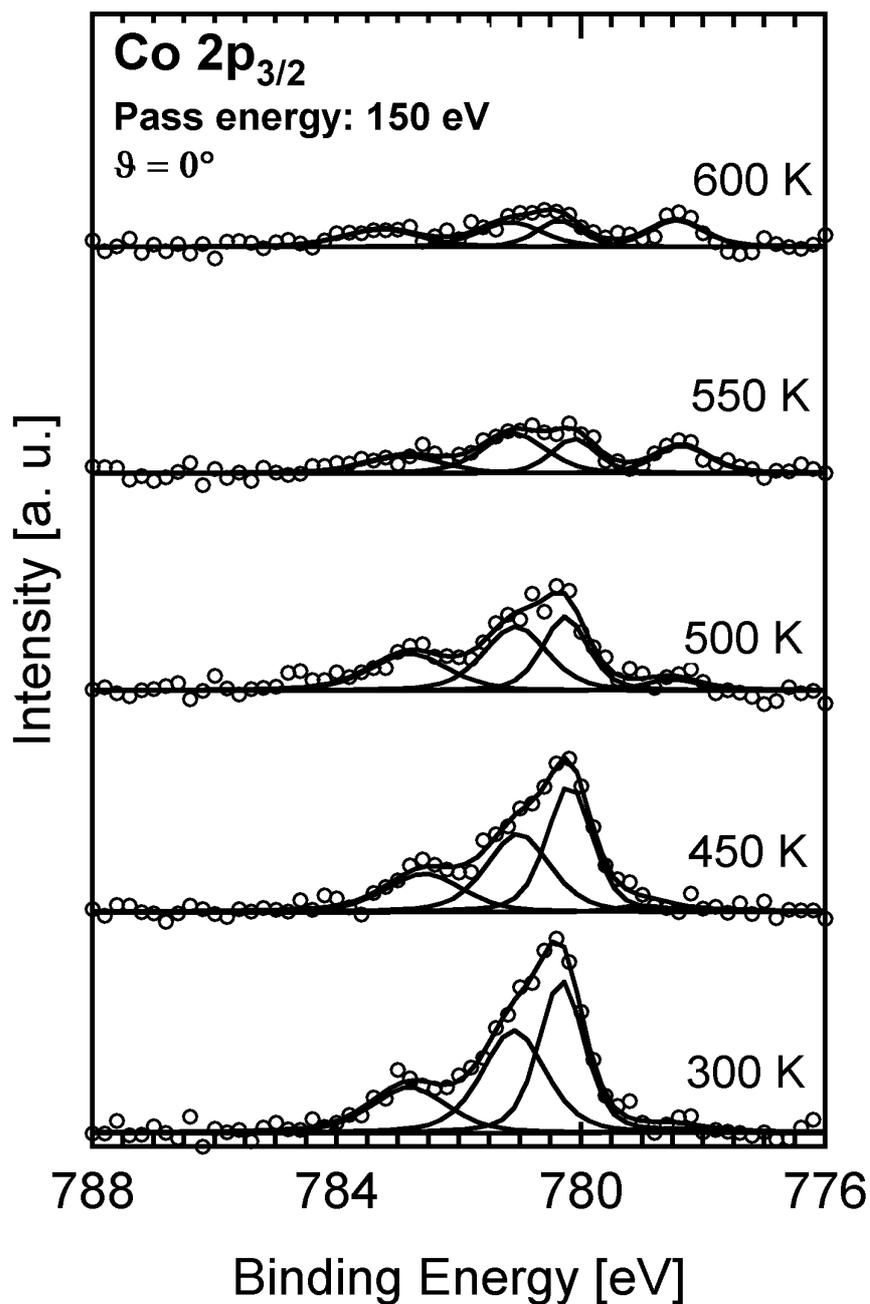


Abbildung 5.11: XPS-Temperaturserie CoTPP/Ag(111), Co 2p_{3/2}-Region. Passenergie 150eV. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

nicht zu erkennen ist, ab 500K zu sehen ist und dann bis 600K anwächst, während die übrigen Signale ab 450K kontinuierlich abfallen. Dieser Sachverhalt steht im Einklang mit der Annahme, dass zwischen 525K und 600K durch Desorption der Multilage die Monolage auf der Oberfläche verbleibt.

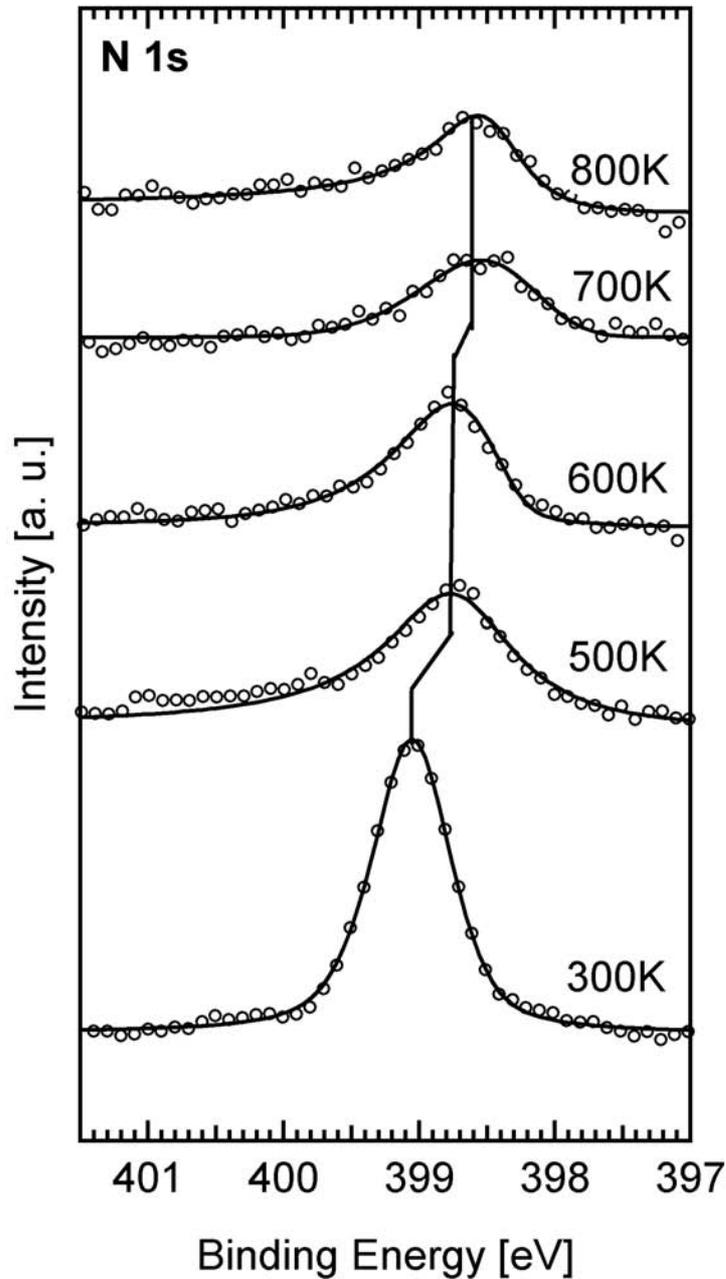


Abbildung 5.12: XPS-Temperaturserie CoTPP/Ag(111), N 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

N 1s

Einen letzten Hinweis auf die Bildung der Monolage zwischen 500 und 600K und deren Zerstörung bei 700K zeigen die N 1s-Spektren (Abb. 5.12). Hier ist analog zu den Kohlenstoffspektren (Abb. 5.8) bei der Bildung der Monolage eine Verschiebung des Signals von 399.1 eV zu kleineren Bindungsenergien auf 398.8 eV zu erkennen. Die Zerstörung des Porphyrins führt zu einer weiteren Verschiebung um 0.2 eV auf 398.6 eV. Da dies das erste Spektrum der Stickstoffregion ist, welches in dieser Arbeit betrachtet wird, sei noch einmal auf den problematischen Untergrund verwiesen [103–105], welcher den Abzug eines schrägen, linearen Untergrunds notwendig macht.

Präparation der Monolage

Als Parameter für die Monolagenpräparation von CoTPP wurde schließlich eine Aufdampfzeit von 50s (ca. zwei Monolagen) gefolgt von Heizen auf 530 K gewählt.

5.2.2 CoTTBPP

Bei der Temperaturserie für CoTTBPP wurde 10min CoTTBPP dosiert, was einer Bedeckung von 7 bis 8 Monolagen entspricht. Danach wurde entsprechend der CoTPP-Heizserie vorgegangen (Kap. 5.2.1), mit dem Unterschied, dass 100K-Schritte gemacht wurden, mit drei weiteren Messungen zwischen 500K und 600K, da die Erfahrungswerte aus der CoTPP-Heizserie die Desorption der Multilage in diesem Bereich vermuten ließen. Wie bei CoTPP ist mit steigender Temperatur ein Rückgang des Signals und eine Verschiebung der Position zu kleineren Bindungsenergien zu erkennen (Abb. 5.13).

Trägt man die Signalpositionen gegen die Temperatur auf (Abbildung 5.14), so ist zwischen 300 und 400K keine Änderung der energetischen Lage auszumachen.

Erst bei 500K verschiebt sich die Position leicht um 0.05eV auf 284.9eV. Zwischen 500 und 575K verschiebt das Signal nicht, um sich dann ab 600K stark zu kleineren Bindungsenergien zu verlagern (bei 800K um 0.65eV in Bezug zur Position bei 600K). Gleichzeitig verbreitert sich die Halbwertsbreite von 1.30eV bei 575K auf 1.49eV bei 800K (Tab. 5.2). Es ist daher anzunehmen, dass die Multilage bis 500K vollständig desorbiert ist, die Monolage bis 575K stabil ist und ab 600K eine Zersetzung des Porphyrins einsetzt. Die Intensitäten (Abb. 5.13) bestätigen diese Annahme. Vor allem der starke Abfall der Intensität zwischen 400 und 500K legt die Desorption der Multilage nahe. Der nur geringfügige Rückgang der Signalfläche zwischen 530K und 575K lässt auf eine relativ stabile Monolage schließen.

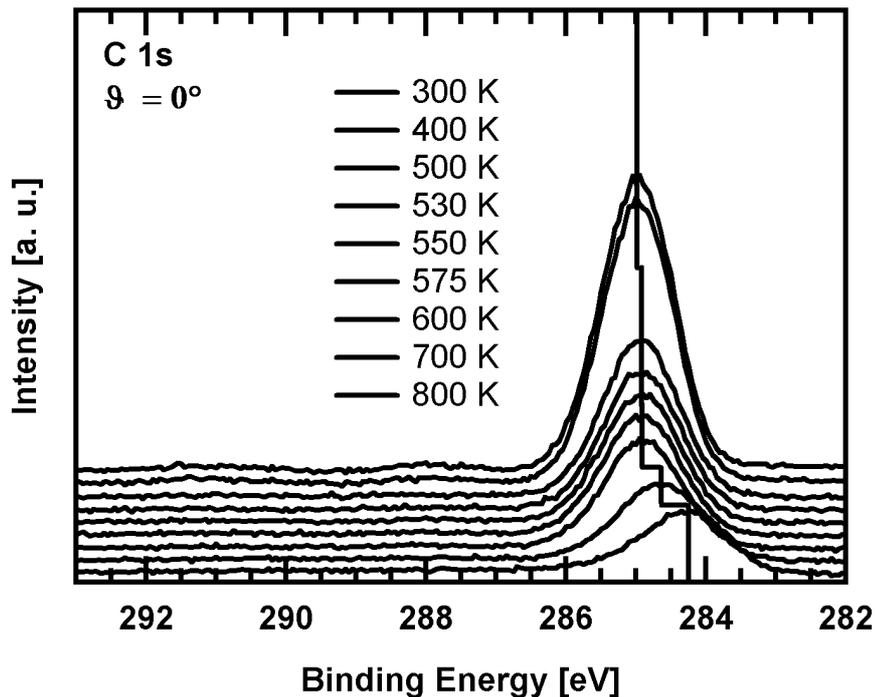


Abbildung 5.13: XPS-Temperaturserie CoTTBPP/Ag(111), C 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

Temperatur [K]	300	400	500	530	550	575	600	700	800
FWHM [eV]	1.18	1.18	1.25	1.27	1.28	1.30	1.29	1.42	1.49

Tabelle 5.2: Halbwertsbreiten (FWHM) der CoTTBPP Temperaturserie aus Abb. 5.13.

Präparation der Monolage

Bei CoTTBPP wurde zur Präparation der Monolage eine Aufdampfzeit von zehn Minuten gewählt (ca. 8 Monolagen), gefolgt von Heizen auf 530K.

5.2.3 Vergleich Aufdampfen/Heizen von CoTPP/CoTTBPP

Um die Bildung der Monolage bei CoTPP und CoTTBPP durch Desorption der Multilage endgültig zu bestätigen, wurden die Intensitäten der beiden Messreihen (Aufdampfen und Heizen) jeweils miteinander verglichen. Die Abbildungen 5.15 und 5.16 zeigen die Intensitäten der Aufdampferien. Zusätzlich sind die relevanten Intensitäten der Heizserien als horizontale Linien eingetragen.

Sowohl bei CoTPP als auch bei CoTTBPP sind die Intensitäten der Heizserien in dem Temperaturbereich, bei dem die Monolage gebildet wird, in Übereinstimmung mit den durch die Aufdampferie ermittelten Intensitäten für die Monolage.

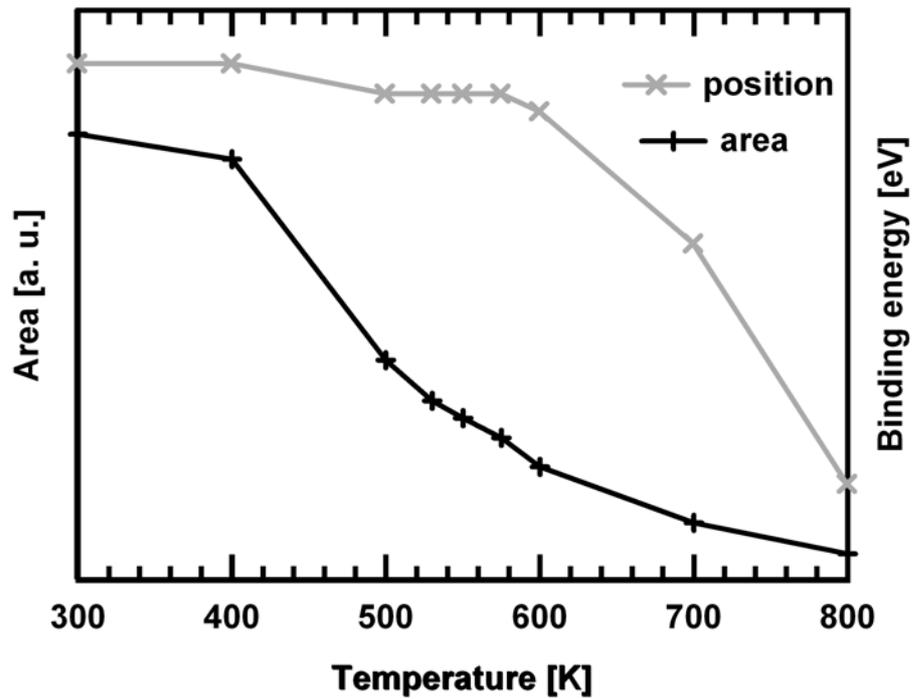


Abbildung 5.14: Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für CoTTBPP als Funktion der Temperatur

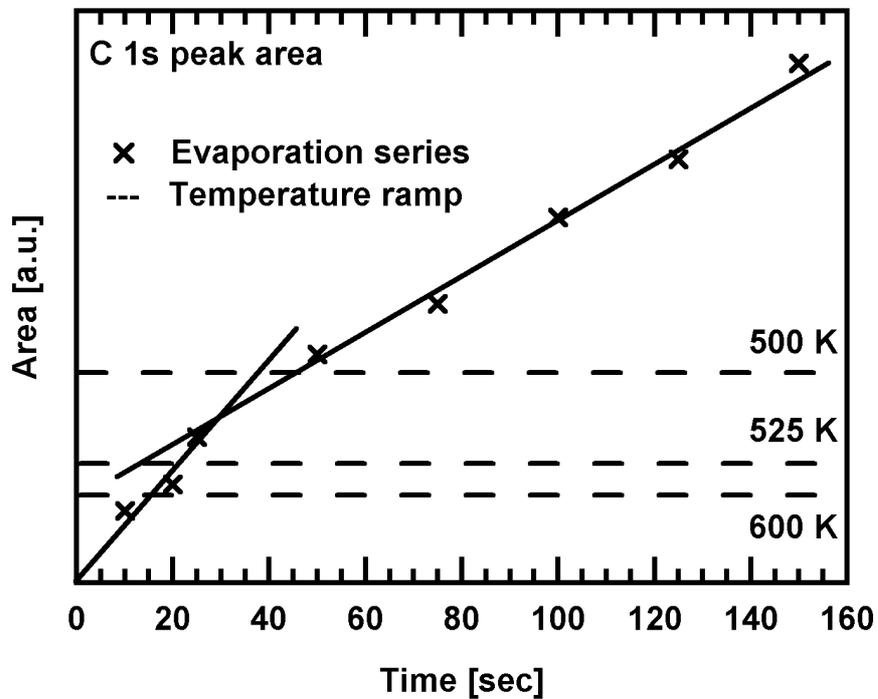


Abbildung 5.15: Vergleich der C 1s-Signalfächen der Aufdampfserien und der Heizserien von CoTPP.

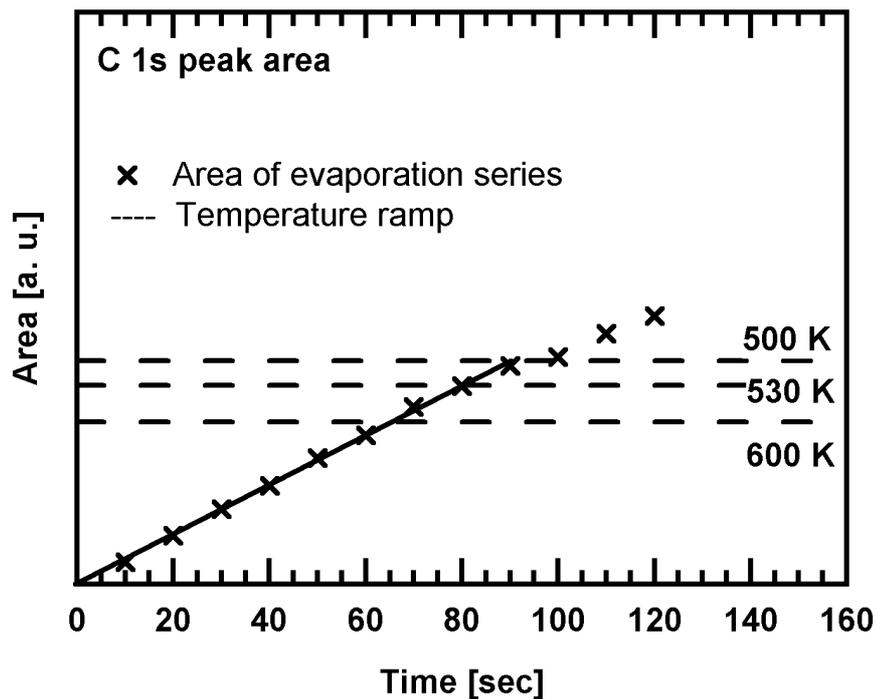


Abbildung 5.16: Vergleich der C 1s-Signalflächen der Aufdampfserien und der Heizserien von CoTTBPP.

Für CoTPP ergibt sich ein Temperaturbereich von 525 bis 600K zur Monolagenpräparation. Da STM-Messungen darauf hinweisen, dass bei 600K bereits größere Schäden am CoTPP vorhanden sein könnten [109], wurde als Desorptionstemperatur schließlich 530K gewählt. Hierbei wurden immer zwei Monolagen auf der Probe vorgelegt (50s bei 673K Verdampfertemperatur), bevor die Heizrampe gefahren wurde. Beim CoTTBPP liegt der Temperaturbereich zur Desorption der Multilage zwischen 530 und 575K. Auch hier wurde eine Desorptionstemperatur von 530K gewählt. Die Präparation der notwendigen Multilage erfolgte durch zehnminütiges Aufdampfen bei 638K, was sieben bis acht Monolagen entspricht. Abschließend kann man sagen, dass sich die zwei Porphyrine in ihrer thermischen Stabilität sehr ähnlich verhalten. Für einen ausführlichen Vergleich siehe bei Lukasczyk [99].

5.2.4 Strahlenschaden

Strahlenschaden muss in erster Linie bei Synchrotronstrahlung beachtet werden, da durch die intensive Strahlung sehr viele Sekundärelektronen erzeugt werden, welche gerade bei organischen Molekülen zum Bindungsbruch und somit zur Zerstörung führen. Diese Gefahr ist bei Laboranlagen, wie die in der vorliegenden Arbeit verwendete, weniger gegeben. Weiterhin sind die hier hauptsächlich unter-

suchten Monolagen weniger empfindlich als Multilagen³, wodurch ein möglicher Strahlenschaden noch unwahrscheinlicher wird, jedoch nicht vollständig auszuschließen ist. Nichtsdestotrotz wurden für eine gesicherte Aussage über etwaige Strahlenschäden die Porphyrine CoTPP und CoTTBPP jeweils mehrere Minuten dem Elektronenstrahl der Elektronenkanone aus der LEED-Optik ausgesetzt. Die so zerstörten Porphyrine können dann spektroskopisch von intakten Porphyrinen abgegrenzt werden. Um eine gleichmäßige Zerstörung zu gewährleisten, wurde einerseits der Elektronenstrahl defokussiert und andererseits die Probe in einem Rastermuster durch den Strahl gefahren (Abb. 5.17).

Die Veränderungen wurden mit XPS verfolgt. Besondere Aufmerksamkeit galt den C 1s- und den Co 2p-Spektren, wobei bei letzteren die drastischsten Veränderungen zu sehen sind, weswegen diese zuerst diskutiert werden.

Co 2p

Beim Co 2p-Spektrum des CoTPP (Abb. 5.18) sieht man neben dem $2p_{1/2}$ -Signal (795.9eV) und dem $2p_{3/2}$ -Signal (780.1eV) auch einen shake-up-Satelliten bei etwa 789.1eV. Das $2p_{3/2}$ -Signal zeigt die für CoTPP typische Signalaufspaltung (siehe Kap. 6.2.1). Das $2p_{1/2}$ -Signal sollte prinzipiell die gleiche Aufspaltung zeigen, lässt aber auf den ersten Blick nur ein einzelnes Signal vermuten.

Vergleicht man die beiden Spektren in Abbildung 5.18, so verlieren nach Elektronenbeschuss die $2p_{3/2}$ -Signale an Intensität, während sich bei 779eV ein für das zerstörte Porphyrin charakteristischer Peak bildet. Das $2p_{1/2}$ -Signal verliert ebenfalls an Intensität; der shake-up-Satellit verändert sich hingegen augenscheinlich nicht.

³Multilagen werden langsamer entladen.

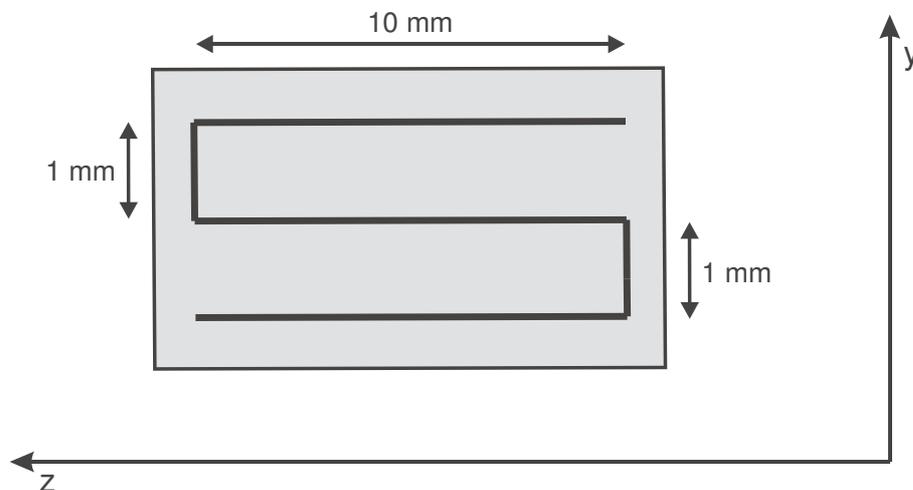


Abbildung 5.17: Elektronenstrahlraster auf der Oberfläche.

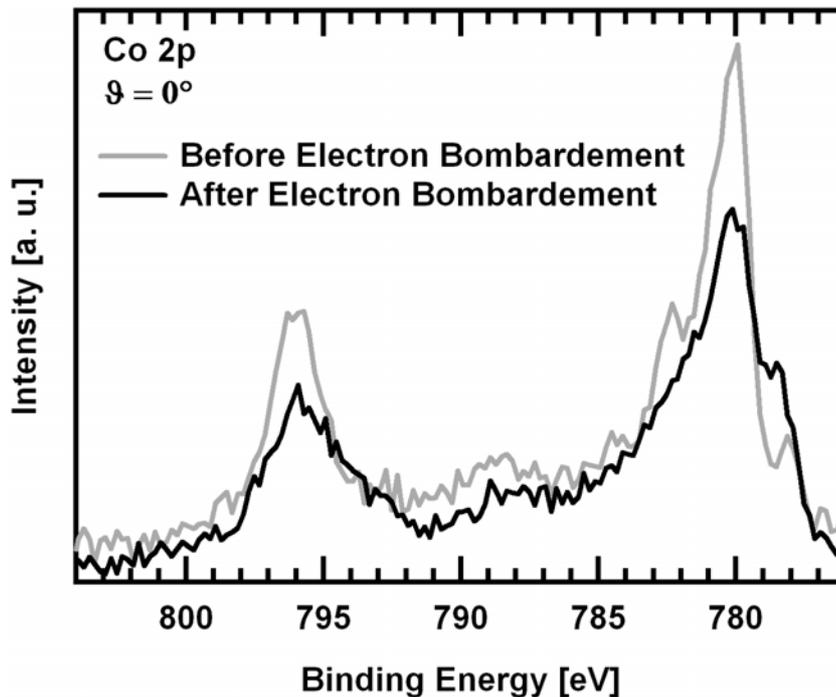


Abbildung 5.18: XPS von CoTPP, 2 Monolagen. Co 2p-Region vor und nach Elektronenbeschuss ($E_{el} = 200\text{eV}$, $I_{el} = 8\mu\text{A}$, 3min).

Bei Betrachtung der CoTTBPP-Spektren (Abb. 5.19) ergibt sich ein ähnliches Bild, wobei hier das $2p_{3/2}$ -Signal eine noch stärkere Veränderung erfährt, da die Probe 25 Minuten dem Elektronenstrahl ausgesetzt wurde. An sich ist nur noch ein breites Signal über ca. 8eV zu erkennen, welches nichts mehr mit der Signalstruktur des intakten Porphyrins zu tun hat. Das $2p_{1/2}$ -Signal verliert ebenfalls an Intensität und ist nur noch als breites Signal (ca. 7eV) zu sehen.

C 1s

Die C 1s-Spektren der Porphyrine nach dem Beschuss zeigen die für zerstörtes Porphyrin typische Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien und die schon bei der thermischen Zersetzung (Kap. 5.2.1) festgestellte Verbreiterung des Signals (Abb. 5.20 und 5.21).

Ein Abfall der Intensität ist ebenfalls gegeben. Beim C 1s-Spektrum des CoTTBPPs ist anzumerken, dass es testweise bei einer Passenergie von 300eV aufgenommen wurde, wodurch sich die Auflösung verschlechtert. Die Verschiebung zu niedrigeren Bindungsenergien wird aber trotzdem beobachtet.

Zusammengefasst kann man davon ausgehen, dass die Porphyrine durch Elektronenbeschuss sehr stark zerstört werden. Bei XPS-Messungen findet diese Zerstörung durch Röntgenstrahlung und der daraus resultierenden Sekundärelektronen wenn, dann nur in geringem Maße, statt. Selbst sehr lange Messungen, wie sie

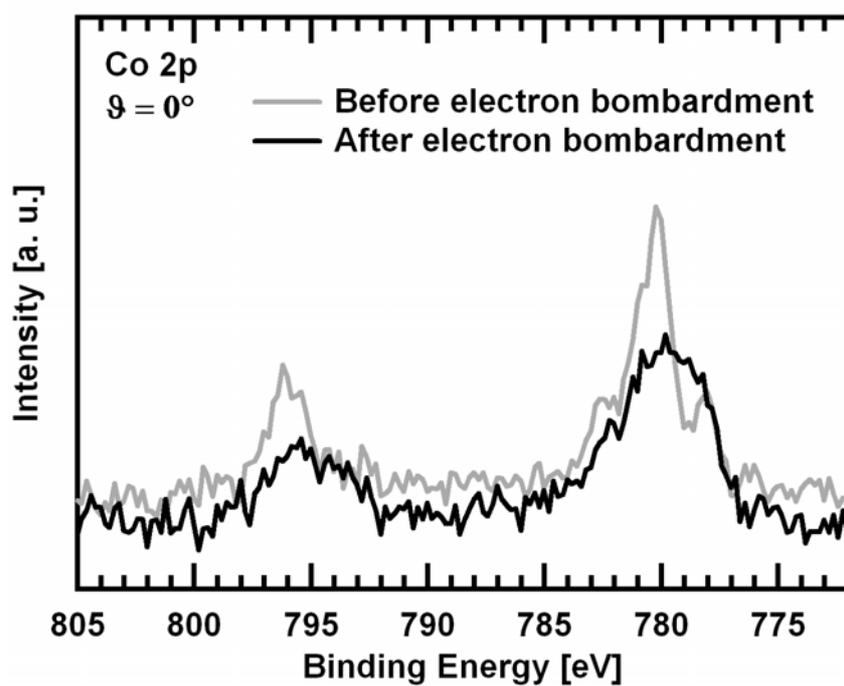


Abbildung 5.19: XPS von CoTTBPP, 3 bis 4 Monolagen. Co 2p-Region vor und nach Elektronenbeschuss ($E_{el} = 150\text{eV}$, $I_{el} = 6\mu\text{A}$, 25min).

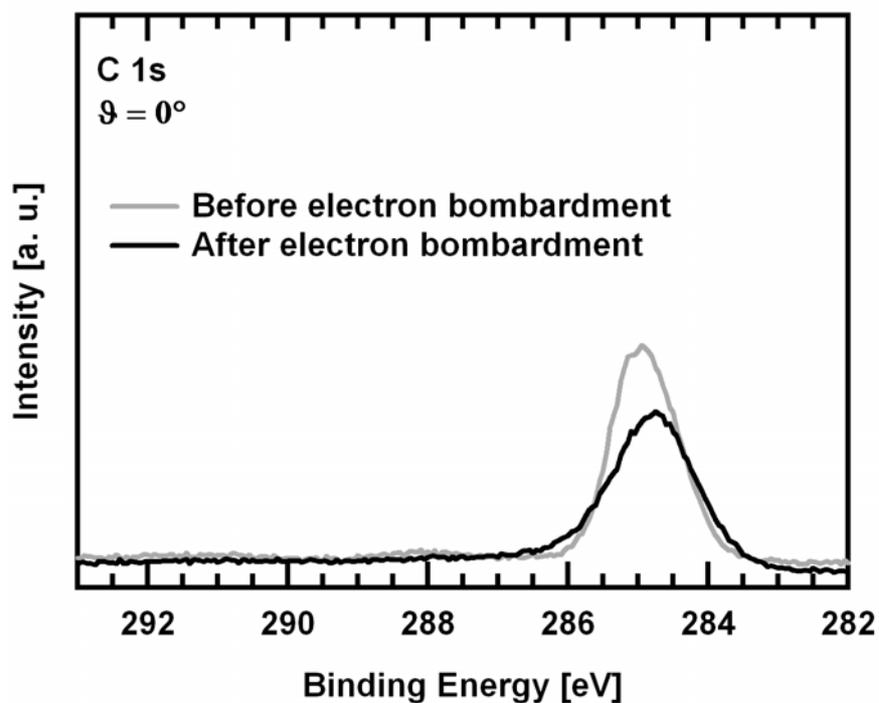


Abbildung 5.20: XPS von CoTPP, 2 Monolagen. C 1s-Region vor und nach Elektronenbeschuss ($E_{el} = 200\text{eV}$, $I_{el} = 8\mu\text{A}$, 3min).

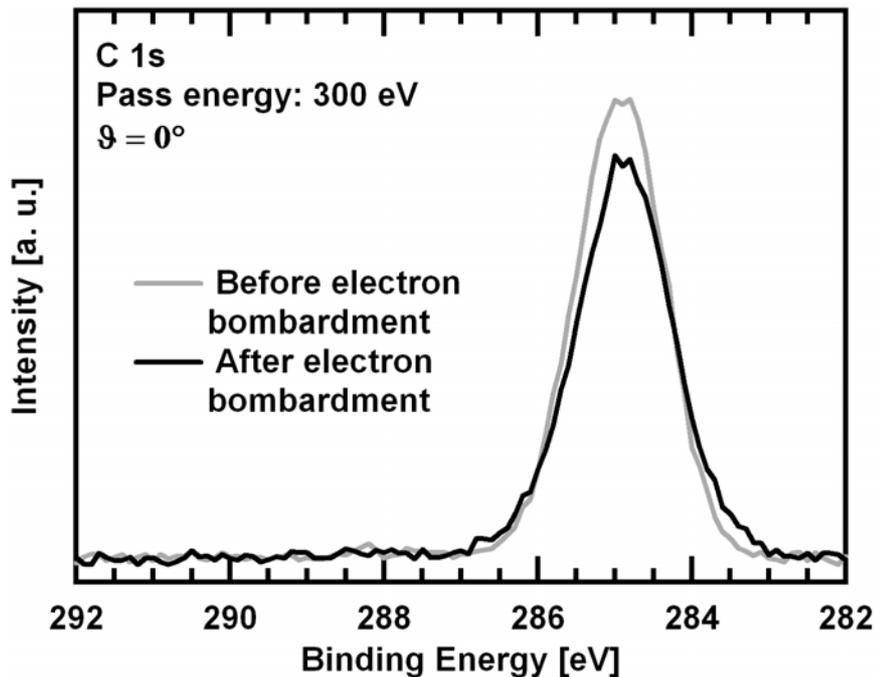


Abbildung 5.21: XPS von CoTTBPP, 3 bis 4 Monolagen. C 1s-Region vor und nach Elektronenbeschuss ($E_{el} = 150\text{eV}$; $I_{el} = 6\mu\text{A}$; 25min).

bei Untersuchungen zur Adsorption kleiner Moleküle notwendig waren (>5h, teilweise mehrmals die gleiche Präparation) zeigten keine merklichen Veränderungen der Signale.

5.3 Monolagenpräparation und Stabilität von ZnTPP

Die Monolagenpräparation des ZnTPP wurde mit XPS und UPS untersucht. Hierzu wurde eine Multilage aufgedampft (zehn Minuten bei 638K) und anschließend eine Temperaturserie mit 100K-Schritten durchgeführt. Aufgrund von Erfahrungswerten wurden zwei zusätzliche Messungen bei 530 und 550K eingeschoben.

XPS

Betrachtet man die C1s-Spektren der Temperaturserie (Abb. 5.22), so sind zwischen 300 und 400K kaum Veränderungen zu sehen. Ab 500K ist ein starker Einbruch der Intensität und zwischen 530 und 550K ein scheinbar stabiler Zustand auszumachen. Danach sinkt die Intensität weiter um sich ab 700K kaum mehr zu ändern (Abb. 5.23).

Die Signalposition verschiebt sich von der Anfangsposition bei 285.4eV um 0.15eV bei 500K, weitere 0.1eV bei 530K und noch einmal um 0.1eV bei 600K zu

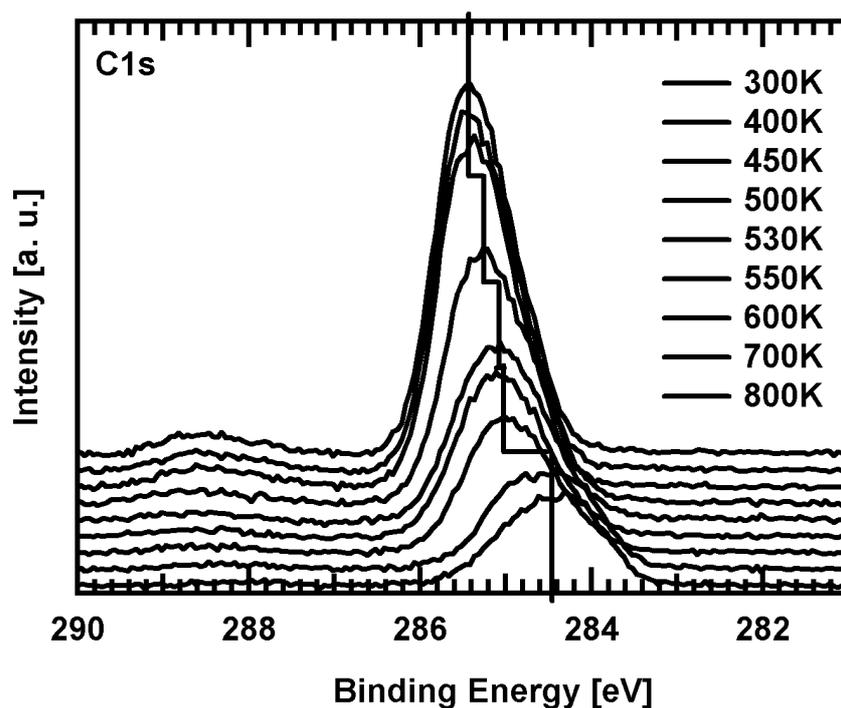


Abbildung 5.22: XPS-Temperaturserie ZnTPP, C 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet bis Raumtemperatur erreicht wurde und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

niedrigeren Bindungsenergien. Anschließend verschiebt sich das Signal bei 700K um 0.5eV auf 284.5eV . Diese kontinuierliche Verschiebung des Signals und die ebenfalls kontinuierliche Abnahme der Intensität zwischen 500 und 600K kann nun auf zwei verschiedene Arten interpretiert werden:

Erstens kann dies bedeuten, dass die Multilagensdesorption erst bei 600K vollständig abgeschlossen ist. Zweitens kann der Rückgang der Intensität und die Verschiebung der Bindungsenergie auch einen Übergang von einer dicht gepackten Monolage in einen Submonolagenbereich darstellen. Im ersten Fall wäre die Monolage erst bei 600K präpariert. Im zweiten Fall wäre die Monolage bei 530 bzw. 550K erreicht, je nachdem, ob man die gleichbleibende Intensität als Hauptindiz für die Multilagensdesorption annimmt oder nicht.

Um die beiden Fälle unterscheiden zu können muss eine weitere Kenngröße herangezogen werden: Die Halbwertsbreite (FWHM, Tab. 5.3). Diese ändert sich sprunghaft von anfänglich 1.05eV auf 1.16eV bei 500K bzw. auf 1.20eV bei 530K und springt schließlich bei 700K auf 1.36eV . Die erste Linienverbreiterung kann durch die Photoemission aus den Phenylsubstituenten erklärt werden. Sind diese stark gegen die Porphinebene verdreht, d.h. der Diederwinkel beträgt zwischen 60° und 90° , unterliegen die Kohlenstoffe, welche näher an der Silberober-

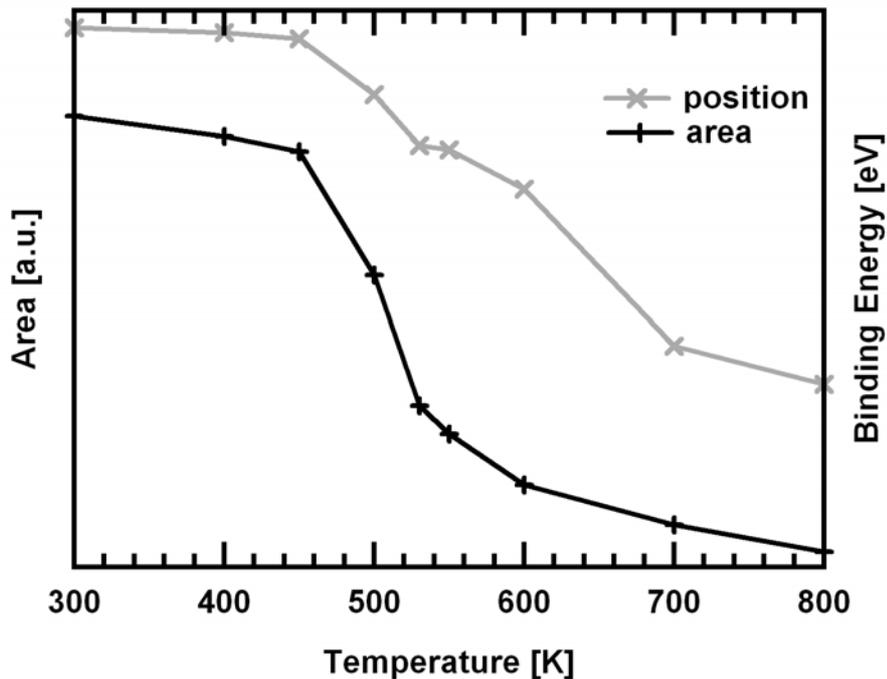


Abbildung 5.23: Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie von ZnTPP als Funktion der Temperatur.

fläche sind, einer stärkeren elektronischen Abschirmung durch Polarisierungseffekte im *final state* als die weiter entfernten Kohlenstoffatome. Dies spricht für eine vollständige Monolagenbildung bereits bei 530K.

Temperatur [K]	300	400	450	500	530	550	600	700	800
FWHM [eV]	1.04	1.05	1.05	1.16	1.20	1.19	1.20	1.36	1.32

Tabelle 5.3: Halbwertsbreiten (FWHM) der ZnTPP Temperaturserie aus Abb. 5.22.

Die Verbreiterung bei 700K auf 1.36eV deutet eine Zersetzung des Porphyrins in eine stärker adsorbierte Spezies an, was ab dieser Temperatur auch an der Bindungsenergie zu erkennen ist. Die Zerstörung des Porphyrins beginnt also vermutlich bei 700K. Zur weiteren Eingrenzung der vollständigen Multilagensorption wurden nun UPS-Spektren herangezogen.

UPS

Die UP-Spektren der Temperaturserie zeigen den Sekundärelektronenabriss in Abbildung 5.24a und die Valenzniveaus in Abbildung 5.24b. Zunächst soll der Sekundärelektronenabriss betrachtet werden. Die Austrittsarbeit beginnt sich ab 500K zu vergrößern, um bei 700K um 0.6eV weiter in Richtung der Austritts-

arbeit der reinen Ag(111)-Oberfläche anzuwachsen. Für 800K schließlich ist kein weiterer Zuwachs auszumachen.

Da die Austrittsarbeit üblicherweise eine starke Bedeckungsabhängigkeit zeigt, weist die Zunahme von Φ zwischen 450 und 550K auf einen Übergang von der Multilage zur Monolage hin. Die weitere Verschiebung bei 700K deutet wiederum die Zerstörung der Monolage an.

Betrachtet man nun den Valenzbereich (Abb. 5.24b), so ist zunächst ein Spektrum der reinen Silberoberfläche zu sehen, welches vier Signale bei 6.1, 5.6, 5.0 und 3.1eV zeigt. Diese sind dem Ag 4d-Band und einem Übergang im sp-Band [110] zuzuordnen. Die Multilage des ZnTPP zeigt Signale bei 11.9, 9.9, 9.3, 7.4, 4.5 und 2.4eV. Die Substratsignale sind nicht mehr zu sehen. Ab 500K schieben die Signale zu niedrigeren Bindungsenergien um bei 530K bei 11.4, 9.5, 8.8, 6.9, 4.4 und 2.3eV zu liegen. Außerdem kommen die Silbersignale wieder zum Vorschein welche bei höheren Temperaturen weiter zunehmen. Erwartungsgemäß nehmen im Gegensatz hierzu die Porphyrinsignale bei höheren Temperaturen ab. Desweiteren ist für 500K bei 3.6eV ein weiteres Porphyrinsignal als Schulter zu erkennen, welches danach jedoch aufgrund des Silbersignals bei 3.1 eV nur noch schwer auszumachen ist. Die gezeigten Signalverschiebungen ab 500K weisen auf eine

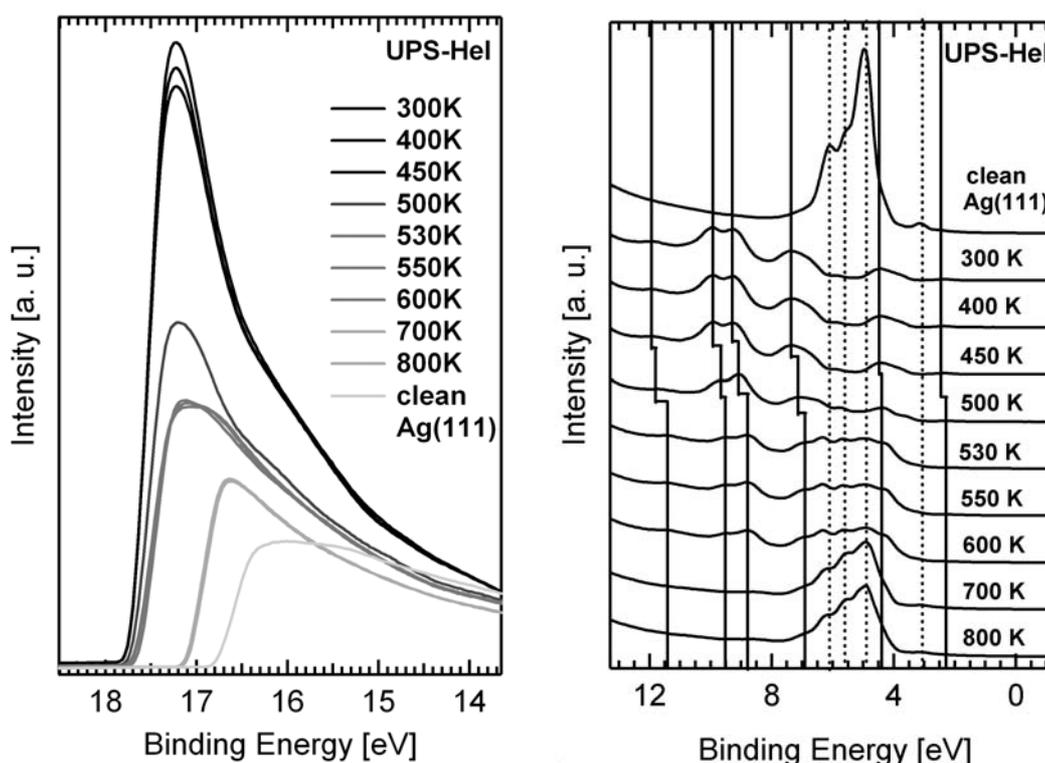


Abbildung 5.24: UPS-Temperaturserie ZnTPP: (a) Sekundärelektronenabriss und (b) Valenzzustände.

Multilagensorption hin, welche bei 530K abgeschlossen ist. Diese Verschiebung lässt sich sowohl mit einem *initial state*-Effekt erklären als auch mit einem *final state*-Effekt. Ersteres wäre die Ausbildung einer Bindung zum Substrat bzw. der Einfluss des Potentials des Substrates auf die Monolage. Letzteres wäre eine Polarisation, welche das durch den Photoeffekt erzeugte, positive Loch abschirmt, was eine geringere detektierte Bindungsenergie zur Folge hat. Als letztes Indiz für die Bildung einer Monolage bei 530K kann das Erscheinen der Substratsignale gewertet werden, welche aufgrund der geringen Dämpfung durch die Porphyrinmonolage wieder sichtbar werden. Für die Zuordnung der Signale und einen Vergleich mit der freien Base und anderen Metalloporphyrinen siehe [98, 111].

Präparation der Monolage

Zur Monolagenpräparation von ZnTPP wurde zehnmütiges Aufdampfen (Verdampftemperatur 638K), gefolgt von Heizen auf 530K gewählt.

5.4 Monolagenpräparation und Stabilität der „freien Basen“

Untersuchungen zur Stabilität und somit zur Präparation der Monolage durch Desorption der Multilage verliefen analog zu denen der Cobaltporphyrine bzw. des Zinkporphyrins. Ziel war es, eine Temperatur zu finden, bei der die Multilage desorbiert ist und die Monolage unzerstört vorliegt. Zunächst wurde eine Multilage aufgedampft (drei Minuten, 638K) und anschließend durch eine sukzessive Heizrampe die Temperaturen für die Desorption der Multilage und die Zerstörung der Monolage ermittelt. Analog zu ZnTPP wurde die Heizserie mit XPS (C 1s-Region) und UPS verfolgt.

5.4.1 2H-TPP

XPS

Die C 1s-Spektren zeigen die Temperaturserie von 2H-TPP analog zur CoTPP-Temperaturserie (Abb. 5.25). Geheizt wurde in 50K-Schritten. Betrachtet man die Signalintensität, so fällt die starke Abnahme zwischen 450 und 500K auf, welche als Hinweis auf Multilagensorption gewertet werden kann. Hiernach verringert sich die Intensität kontinuierlich, um ab 600K konstant zu bleiben (Abb. 5.26).

Ähnlich zum ZnTPP verschiebt das Signal von der Anfangsposition bei 285.1eV um 0.1eV bei 550K und noch einmal um 0.1eV bei 600K zu niedrigeren Bindungsenergien. Dieser Trend erreicht bei 700K die größte Verschiebung um 0.3eV auf 284.5eV. Die Interpretation des Intensitätsverlustes und der Signalverschiebung

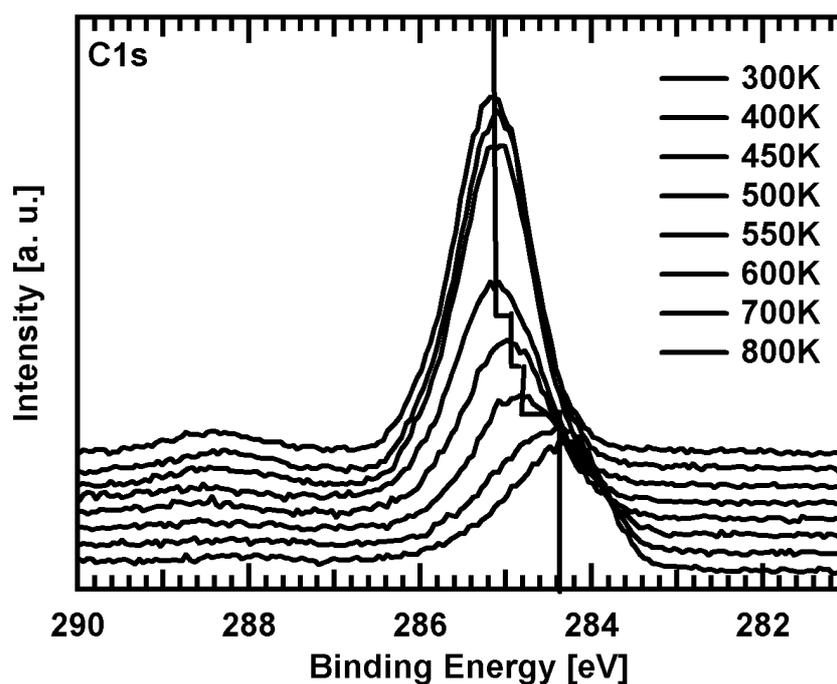


Abbildung 5.25: XPS-Temperaturserie von 2H-TPP, C 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet bis Raumtemperatur erreicht wurde und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

ist analog zu der für ZnTPP in Kapitel 5.4.1. Entweder ist die Multilagensorption erst bei 600K vollständig abgeschlossen oder der Rückgang der Intensität und die Verschiebung der Bindungsenergie bei 600K ist als Übergang in den Submonolagenbereich zu sehen.

Nun kann wiederum die Halbwertsbreite (FWHM, Tab. 5.4) als weiteres Kriterium herangezogen werden. Diese springt von 1.07 auf 1.22eV bei 500K und weiter auf 1.42eV bei 600K. Zur Erklärung sind wieder Polarisierungseffekte zu nennen (siehe bei ZnTPP, Kap. 5.4.1). Somit wäre die Multilage bei 500K vollständig desorbiert.

Temperatur [K]	300	400	450	500	550	600	700	800
FWHM [eV]	1.05	1.07	1.08	1.22	1.25	1.42	1.49	1.40

Tabelle 5.4: Halbwertsbreiten (FWHM) der 2H-TPP Temperaturserie aus Abb. 5.25.

Ab 600K weist die starke Verbreiterung der Halbwertsbreite (1.42eV) auf die Zersetzung des Porphyrins hin. Diese Verbreiterung und die Verschiebung der Bindungsenergie ab 700K lassen eine Fragmentierung des Porphyrins vermuten. Die Zerstörung des Porphyrins beginnt also vermutlich schon ab 600K und ist bei

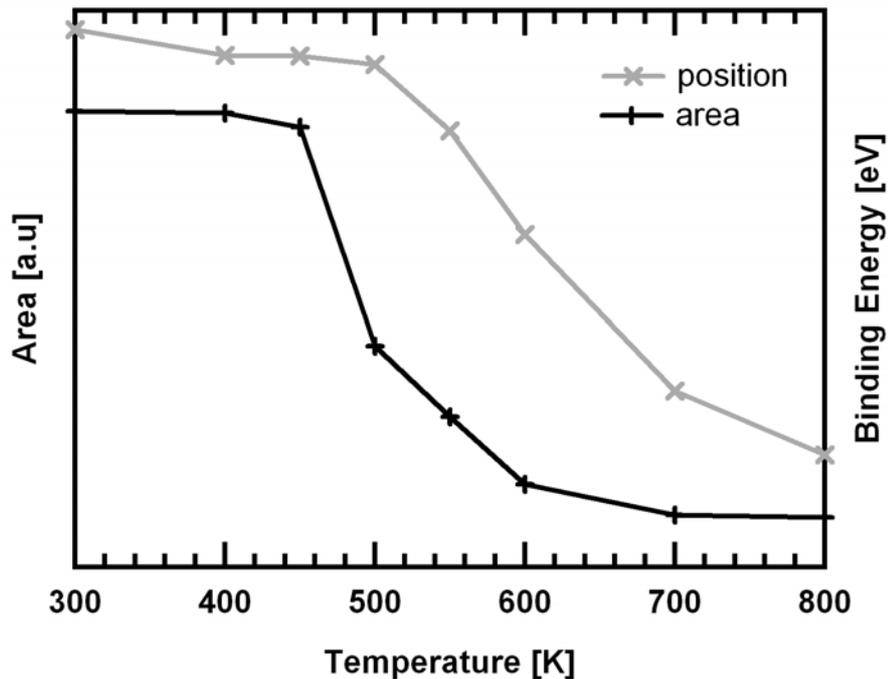


Abbildung 5.26: Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie als Funktion der Temperatur für 2H-TPP.

700K vollständig. Auch hier wurden wie beim ZnTPP UPS-Daten zur weiteren Eingrenzung der Monolagenbildung herangezogen.

UPS

Die UP-Spektren der Temperaturserie zeigen den Sekundärelektronenabriss in Abbildung 5.27a und die Valenzniveaus in Abbildung 5.27b. Das Verhalten ist ähnlich zu ZnTPP und unterscheidet sich nur geringfügig in den Temperaturen zur Monolagenbildung und Zersetzung. Die Austrittsarbeit beginnt sich ab 500K in 0.1eV-Schritten zu vergrößern, um bei 600K und 700K um jeweils 0.2 eV anzuwachsen. Für 800K schließlich ist kaum noch ein Zuwachs auszumachen.

Die Zunahme von Φ zwischen 450 und 550K legt einen Übergang von der Multilage zu Monolage nahe. Die Verschiebung bei 600K kann wiederum den Übergang zur Submonolage als Ursache haben. Die weitere Verschiebung bis 700K deutet die Zerstörung der Monolage an. Hier sind nun beide Fälle möglich, welche bei den XP-Spektren diskutiert wurden.

Betrachtet man nun den Valenzbereich (Abb. 5.27b), so ist neben einem Spektrum der reinen Silberoberfläche die Multilage der freien Base zu sehen. Diese zeigt Signale bei 12.0, 9.9, 9.5, 7.4, 4.7 und 2.5eV und keine Substratsignale. Ab 500K schieben die Signale zunächst leicht und bei 550K stärker zu niedrige-

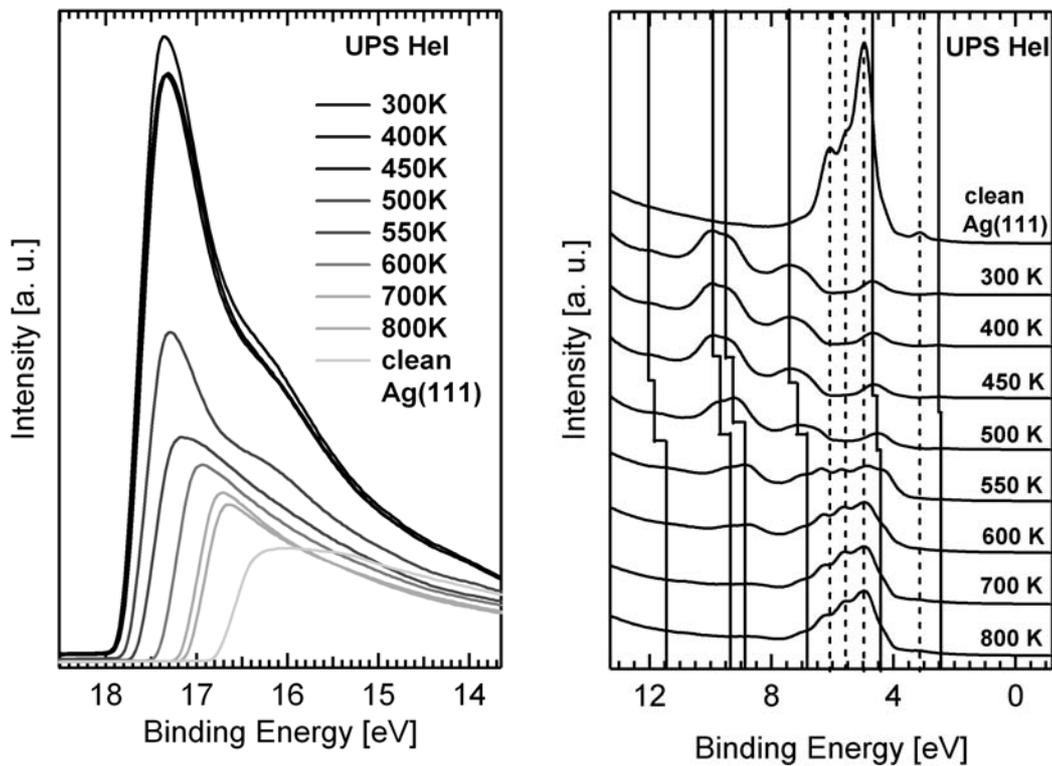


Abbildung 5.27: UPS-Temperaturserie 2H-TPP: (a) Sekundärelektronenabriss und (b) Valenzzustände.

ren Bindungsenergien bei 11.4, 9.3, 8.9, 6.9, 4.4 und 2.4 eV und die Silbersignale sind wieder sichtbar. Die Porphyrinsignale nehmen bei höheren Temperaturen weiter ab. Auch ist wieder für 450 K das Porphyrinsignal bei 3.6 eV zu erkennen, welches dann wieder vom Substratsignal verdeckt wird. Ab 500 K scheint die Multilagensdesorption zu beginnen, welche bei 550 K abgeschlossen ist. Hier ist wiederum die inhomogene Abschirmung (vgl. ZnTPP, Kap. 5.3) zu nennen, welche die Signalverschiebung verursacht. Die Monolagenbildung wäre also bei 550 K abgeschlossen. Auch das Erscheinen der Substratsignale bei 550 K spricht für die Monolagenbildung bei dieser Temperatur. Für die Zuordnung der Signale zu den Valenzniveaus siehe [98, 111].

Präparation der Monolage

Die Monolagenpräparation von 2H-TPP bei der Metallierung mit Cobalt (Kapitel 7.1) wurde nun mit dreiminütigem Aufdampfen von 2H-TPP und anschließendem Heizen auf 500 K bewerkstelligt, da zu diesem Zeitpunkt eine UP-Spektrenreihe aufgenommen wurde, welche die Substratsignale entgegen der vorgestellten Spektren bei 500 K wieder erscheinen ließ und somit die Multilagensdesorption in Übereinstimmung mit den XP-Spektren zeigte. Für die Metallierungen mit Zink (Ka-

pitel 7.2) und Eisen (Kapitel 7.3) wurden schließlich 550K zur Monolagenpräparation gewählt, da eine Temperatur von 500K nach den gezeigten UPS-Daten für eine Multilagendesorption vermutlich nicht ganz ausreichend ist. Anschließende Vergleiche der Intensitäten der C 1s-Spektren der sowohl mit 500K, als auch mit 550K erzeugten Monolagen zeigten jedoch, dass diese Intensitäten in beiden Fällen einer Monolage entsprechen⁴. Der weitere Abfall der C 1s-Intensitäten bis 600K ist vermutlich einem Übergang in den Submonolagenbereich zuzuschreiben.

5.4.2 2H-TTBPP

XPS

2H-TTBPP wurde entsprechend 2H-TPP untersucht. Die C1s-Spektren der Temperaturserie (Abb. 5.28) zeigen einen ähnlichen Verlauf, wobei die Intensität jedoch erst bei 600K stärker abfällt, was analog zum 2H-TPP auf die Desorption der Multilage hinweist (Abb. 5.29).

Danach geht die Intensität bei 800K noch weiter zurück, was mit der starken Positionsverschiebung um 0.5eV die Zerstörung des Porphyrins anzeigt. Vorher verschiebt das Signal bei 400K von 285.3 auf 285.2eV, bleibt dann nahezu konstant, um bei 600K um 0.04eV zu kleineren Bindungsenergien zu verschieben. Letzteres könnte abermals ein Hinweis auf die Komplettierung der Monolage sein. Betrachtet man jedoch die Halbwertsbreiten, so ergibt sich eine kontinuierliche Verbreiterung von anfänglich 1.30 auf 1.32eV bei 400 und 450K, 1.33eV bei 500 und 550K und schließlich 1.35eV bei 600K. Dies lässt vermuten, dass der Monolage keine besondere Stabilität zukommt und das System gleitend in den Submonolagenbereich wechselt. Lediglich das Vorliegen des zerstörten Porphyrins bei 800K ist eindeutig.

Temperatur [K]	300	400	450	500	550	600	800
FWHM [eV]	1.30	1.32	1.32	1.33	1.33	1.35	1.50

Tabelle 5.5: Halbwertsbreiten (FWHM) der 2H-TTBPP Temperaturserie aus Abb. 5.28.

⁴Da sich beide Spektrenreihen in den experimentellen Parametern, wie der Temperaturzeit von 30s, nicht unterscheiden ist anzunehmen, dass der Fehler der Temperaturmessungen (Thermoelement) für die unterschiedlichen Ergebnisse sorgt und der eigentliche Bereich der Desorptionstemperatur sehr schmal ist und zwischen 500 und 550K liegt. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass bei den Präparationen trotz gleicher Aufdampfzeit unterschiedliche Mengen Porphyrin aufgedampft worden sind (vgl. Kap. 4.3) und bei der für die Metallierung mit Zink aufgenommenen Spektrenreihe die Temperaturzeit von 30s nicht ausgereicht hat um die Multilage vollständig zu desorbieren. Heizen bis 550K zur Präparation der Monolage wird ebenfalls von Buchner *et al.* [112] für STM-Untersuchungen verwendet. Die STM-Bilder zeigen hierbei reproduzierbar wohlgeordnete Monolagen von 2H-TPP.

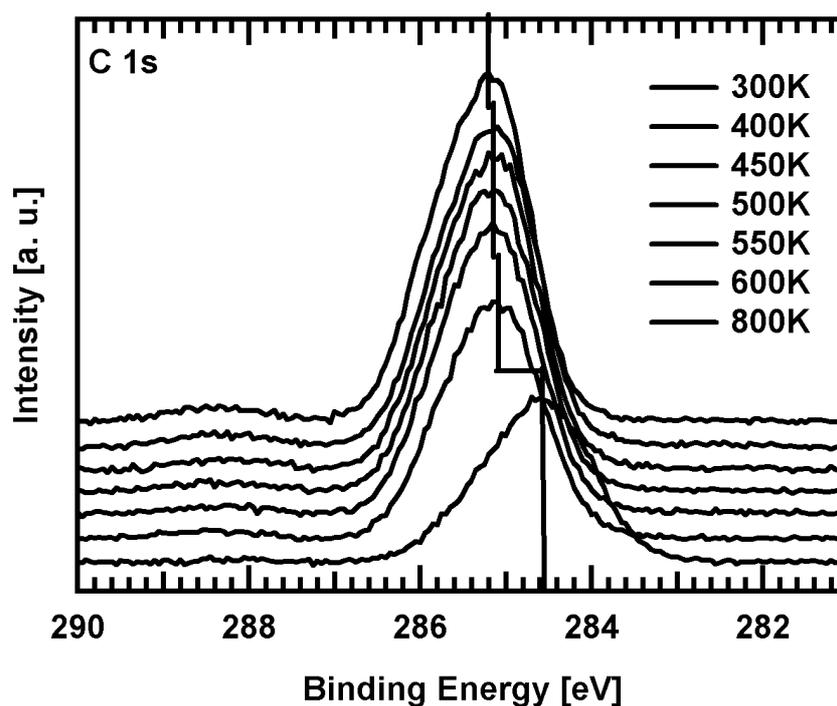


Abbildung 5.28: XPS-Temperaturserie von 2H-TTBPP, C 1s-Region. Die Temperaturen wurden mit der gleichen Präparation nacheinander mit einer Heizrampe von 1K/s erreicht und für 30s gehalten. Danach wurde gewartet, bis Raumtemperatur erreicht wurde, und anschließend ein XP-Spektrum aufgenommen.

UPS

Abbildung 5.30 zeigt den Sekundärelektronenabriss und den Valenzbereich der UP-Spektrenreihe für 2H-TTBPP. Die erste Verschiebung der Austrittsarbeit ist mit 0.3eV bei 550K auszumachen. Danach schiebt sie um 0.15eV bei 600K, 0.25eV bei 700K in Richtung Austrittsarbeit der reinen Silberoberfläche, um schließlich bei 800K diese zu erreichen. Hier könnte man im Unterschied zu den XPS-Daten die Monolagenbildung bei 550K vermuten, während die weiteren Verschiebungen einen Übergang in den Submonolagenbereich (600K) bedeuten würden und schließlich die Zerstörung des Porphyrins beschreiben (700K, 800K).

Der Valenzbereich (Abb.5.30b) zeigt in Analogie zu 2H-TPP ein Spektrum der reinen Silberoberfläche mit den üblichen Signalpositionen (Kapitel 5.3). Im Gegensatz zu 2H-TPP können bei 2-HTTBPP jedoch nur vier Signale eindeutig zugeordnet werden, während die restlichen Valenzzustände ein breites Band erzeugen. Die Signale der Multilage liegen bei 10.4 , 8.3 , 4.0 und 2.2eV . Diese schieben ab 500K kontinuierlich zu niedrigeren Bindungsenergien, bis sie bei 600K 9.6 , 6.9 und 3.0eV erreicht haben. Das Multilagensignal bei 2.2eV ist ab 500K nicht mehr sichtbar. Weiterhin sind die Silbersignale ab 600K wieder zu sehen. Die Signalverschiebungen ab 500K weisen auf die Multilagendesorption hin. Beachtet

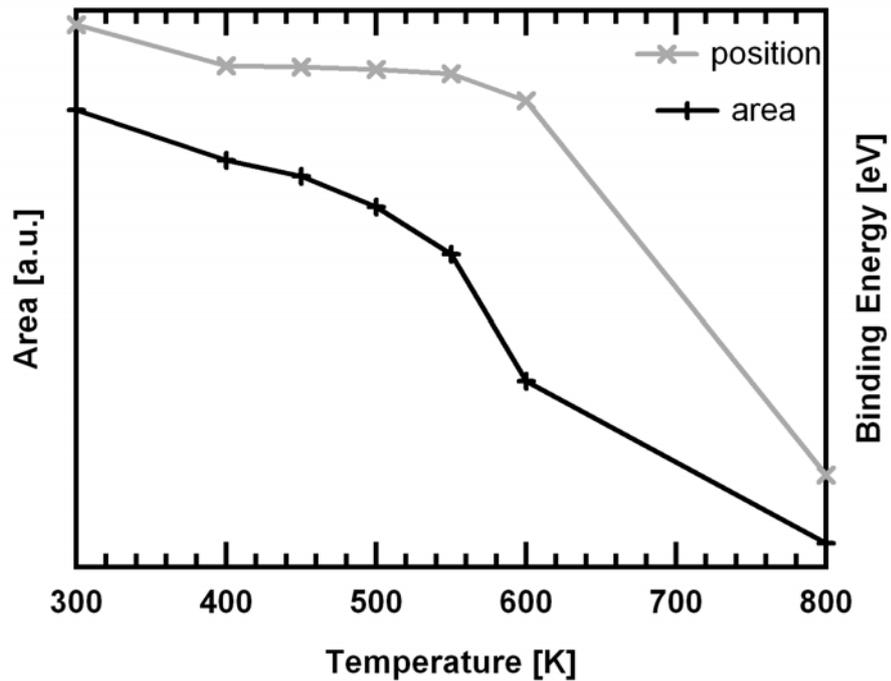


Abbildung 5.29: Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für 2H-TTBPP als Funktion der Temperatur.

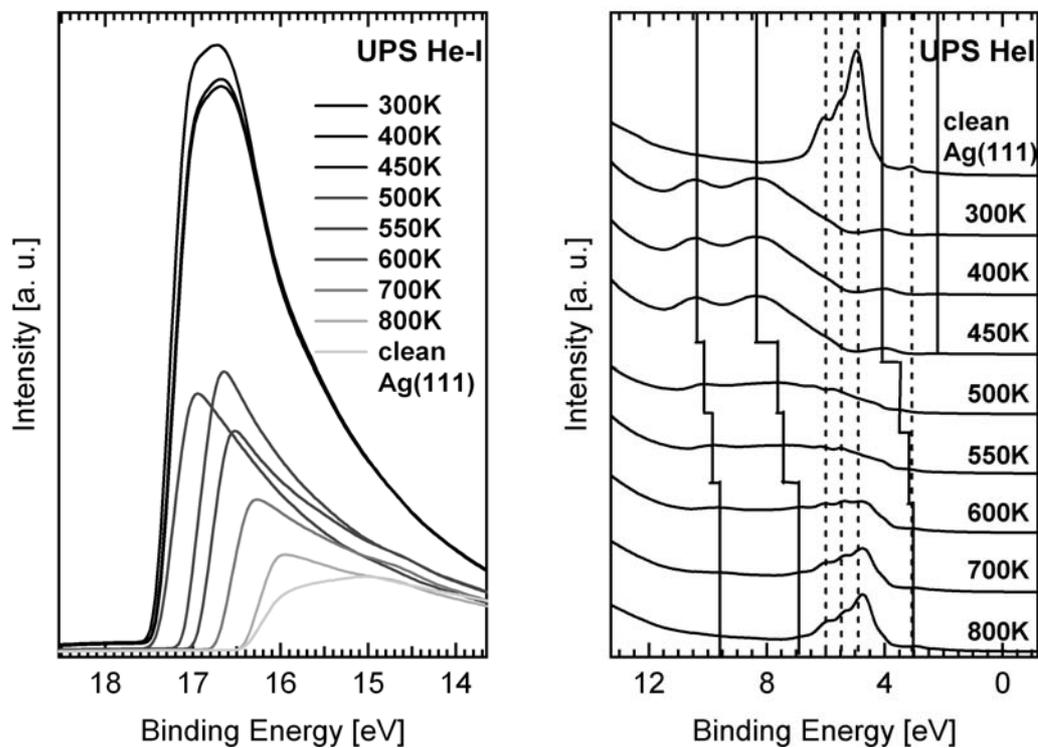


Abbildung 5.30: UPS-Temperaturserie 2H-TTBPP: (a) Sekundärelektronenabriss und (b) Valenzzustände.

man, dass die Substratsignale bei 600K wieder zu sehen sind, so scheint die Monolage bei dieser Temperatur gebildet. Zur Erklärung der Signalverschiebung sei auf Kapitel 5.3 (ZnTPP) verwiesen (Polarisation).

Präparation der Monolage

Nach den vorliegenden Daten liegt bei 2H-TTBPP höchstwahrscheinlich ein kontinuierlicher Übergang von der Multilage in den Submonolagenbereich vor. Während XP-Spektren, Austrittsarbeit und die Signalverschiebungen der UP-Spektren eine Monolagenbildung zwischen 500 und 600K andeuten, ist einzig das Erscheinen der Substratsignale bei 600K eindeutig. Zur Herstellung der Monolage wurde daher nach dreiminütigem Aufdampfen auf 600K geheizt.

5.5 Struktur der Monolage – LEED

Eine wichtige Fragestellung, welche für weiterführende Experimente beantwortet werden muss, ist, wie sich die Porphyrine in der Monolage auf der Silberoberfläche anordnen. So ist es, neben geordneten und ungeordneten Strukturen, von Bedeutung, ob die Porphyrine flach auf dem Silberkristall liegen oder sich aufstellen (Abb. 5.31).

LEED- bzw. STM-Bilder [109, 112] und deren Vergleich haben gezeigt, dass die Porphyrine in der Monolage langreichweitig geordnete Schichten parallel zur Oberfläche bilden (SAM⁵).

5.5.1 2H-TTP

Betrachtet man das LEED-Bild von 2H-TTP (Abb. 5.33a), so erkennt man eine kreisförmige Anordnung von insgesamt zwölf Reflexen bzw. eine augenscheinlich sechszählige Symmetrie um den (00)-Reflex. Im Inneren des Kreises sind weitere Reflexe zu erwarten, wie für CoTPP (Kap. 5.5.2), welche jedoch aufgrund der

⁵*self-assembled monolayer*

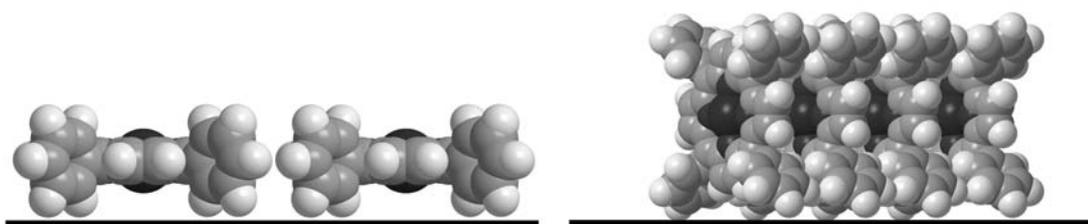


Abbildung 5.31: Modelle von Porphyrinen (a) flach liegend und (b) aufgestellt.

Qualität des LEED-Bildes nicht zu sehen sind. Dies liegt vor allem an der zunehmenden Schwierigkeit, die richtigen Linseneinstellungen zu treffen, weswegen dieses LEED-Bild auch eine schlechtere Qualität hat, als das des CoTPPs.

Legt man der Porphyrinmonolage eine quadratische Struktur zugrunde, wie es auf dem STM-Bild in Abb. 5.33b zu sehen ist, kann man die Gittervektoren für drei verschiedene Domänen und deren Spiegeldomänen einzeichnen. Grund für diese Domänenbildung ist die Symmetrie der Silberoberfläche, welche als fcc(111)-Oberfläche eine dreizählige Symmetrie aufweist. Die Porphyrindomänen richten sich nun bevorzugt um einen den gleichen Betrag abweichenden Winkel nach diesen drei symmetrieäquivalenten Richtungen aus. Jeweils zwei Domänen lassen sich also durch Spiegelung ineinander überführen, während sie zu den anderen Domänen jeweils um 120° verdreht sind. Somit ergeben sich insgesamt sechs Domänen bzw. eine sechszählige Symmetrie⁶. Innerhalb der Domänen ordnen sich die Porphyrine tetragonal zueinander an, wie man dem STM-Bild entnehmen kann (Abb 5.33b). Dies deutet darauf hin, dass die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinmolekülen die Molekül-Substrat-Wechselwirkung überwiegen.

Die Gitterkonstante ergibt sich nach Rechenvorschrift (Gl. 4.1) zu $1.2\text{nm} \pm 0.2\text{nm}$. Ein Vergleich mit dem Van-der-Waals-Radius (als Kreis 1.9nm , als Quadrat 1.34nm) des Moleküls zeigt, dass sich die Moleküle parallel zu Silberoberfläche anordnen. STM-Messungen [112] bestätigen dies und ergeben eine Gitter-

⁶Die oberste Lage der Silberoberfläche hat eine sechsfache Symmetrie. Berücksichtigt man die tieferliegenden Schichten ist die Symmetrie dreizählig. Die Anzahl der Rotations-Spiegeldomänen eines Adsorbates mit einer zwei- oder vierzähligen Drehachse ist davon unabhängig [113].

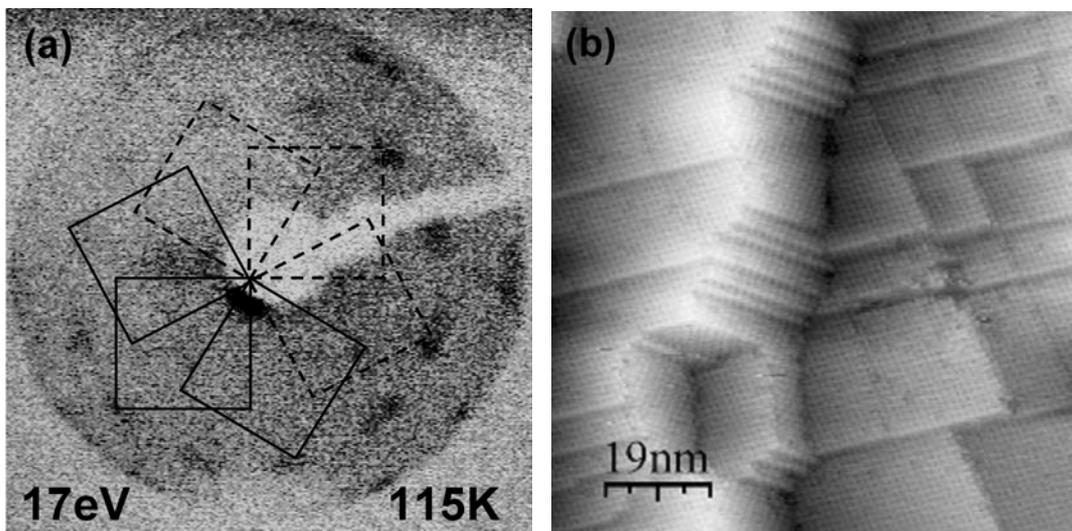


Abbildung 5.32: 2H-TPP (a) LEED-Bild invertiert und (b) STM-Bild [112]

konstante von 1.4nm, welche gesicherter ist und mit der auch die Absolutbedeckung von 0.037ML berechnet wurde.

Die Präparation der Monolage für die STM-Aufnahmen erfolgte ebenfalls auf einem Ag(111)-Kristall exakt nach der in Kapitel 5.4.1 beschriebenen Methode, also nach dem Aufdampfen der Multilage, Hochheizen auf 550K und Halten der Temperatur für 30s, bevor wieder auf Raumtemperatur abgekühlt wurde. Die mit der STM-Apparatur gewonnenen Daten sind somit auf die für diese Arbeit verwendete Anlage (Kap. 4.1) übertragbar.

Für 2H-TTBPP liegen weder LEED- noch STM-Bilder vor. Da für alle weiteren Porphyrine (Kap. 5.5.2 bis 5.5.4) eine flache Ausrichtung der Moleküle nachgewiesen werden kann, kann angenommen werden, dass nach gleicher Präparation (Kap. 5.4.2) auch die Monolage von 2H-TTBPP flach auf der Silberoberfläche liegt. Die Struktur ist wahrscheinlich ähnlich der CoTTBPP-Struktur.

5.5.2 CoTPP und CoTTBPP

Das LEED-Bild von CoTPP (Abb. 5.33a) zeigt analog zu 2H-TPP ebenfalls eine kreisförmige Anordnung mit zwölf Reflexen oder eine sechszählige Symmetrie. Im Inneren des Kreises sind nun weitere Reflexe zu erkennen, welche die sechszählige Symmetrie bestätigen. Mit der erneuten Annahme einer quadratischen Struktur, wie es das STM-Bild in Abbildung 5.33b beschreibt, können aus den bereits genannten Gründen (Laterale Wechselwirkungen, Kap. 5.5.1) wiederum mehrere Domänen und deren Spiegeldomänen eingezeichnet werden.

Die Gitterkonstante von CoTPP ergibt ebenfalls $1.2\text{nm} \pm 0.2\text{nm}$ (Gl. 4.1), was dem mit STM bestimmten Wert [11, 112] von 1.4nm Übereinstimmung zeigt, wo-

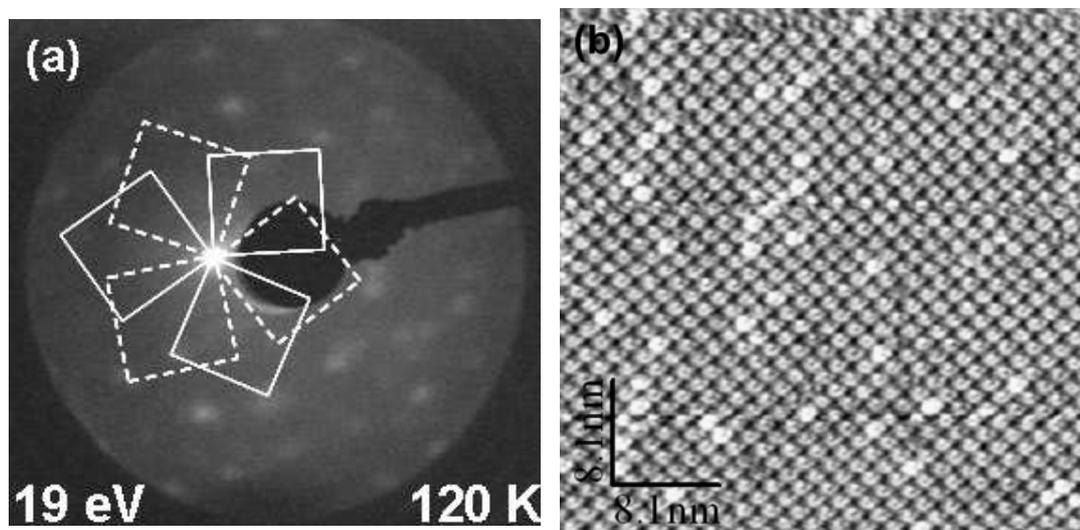


Abbildung 5.33: (a) LEED-Bild und (b) STM-Bild [112] von CoTPP

bei zu beachten ist, dass Scudiero *et al.* keinen Messfehler angeben. Auch CoTPP ordnet sich demnach, wie 2H-TTP, parallel zur Oberfläche an. Die Gitterkonstante von 1.4nm ergibt eine Absolutbedeckung von 0.037ML CoTPP. Betrachtet man das STM-Bild genauer, so erkennt man Lücken, welche von Porphyrinen ohne Zentralmetallion herrühren [109,112].

Für CoTTBPP konnten aufgrund der bereits genannten technischen Probleme (Kap. 4.5) und der wahrscheinlich geringen Zahl von Streuern, welche für die LEED-Reflexe notwendig sind, keine solchen nachgewiesen werden. Betrachtet man STM-Aufnahmen⁷ (Abb. 5.34) [112], so sind insgesamt drei verschiedene Strukturen der Molekülanordnung auszumachen. Eine hexagonale, eine tetragonale und eine vorherrschende *herring-bone*-Struktur. Diese sind nach F. Buchner [112] auch nebeneinander zu finden. Zu deren Entstehung und Umwandlung siehe ebenfalls [112]. Weiterhin ist aushilfsweise ein aus STM-Aufnahmen, durch Fourier-Transformation erzeugtes „LEED-Bild“ der *herring-bone*-Struktur gezeigt (Abb. 5.34c). Man erkennt eine tetragonale Symmetrie. Eine eventuelle Domänenbildung ist nicht berücksichtigt.

Die Gitterkonstanten ergeben sich nach den STM-Aufnahmen zu 1.9nm bei der hexagonalen Struktur, 1.6nm bei der quadratischen Struktur und 1.9nm für die *herring-bone*-Struktur [112]. Die Moleküle liegen somit ebenfalls in allen Strukturen flach auf dem Silberkristall, was auch daran zu sehen ist, dass die STM-Bilder submolekulare Auflösung zeigen und die Phenylliganden zu erkennen sind. Es ergibt sich eine Absolutbedeckung von 0.024ML (tetragonal), 0.019ML (hexagonal) oder 0.019ML (*herring-bone*). Der gemittelte Bedeckungsgrad ist vom Verhältnis der Domänen untereinander abhängig, sollte aber nahe der hauptsächlich vorherrschenden *herring-bone*-Struktur liegen; also ca. 0.019ML. Auch bei CoTTBPP

⁷Die Präparation erfolgte wiederum analog zur in Kap. 5.4.2 beschriebenen Präparationsmethode

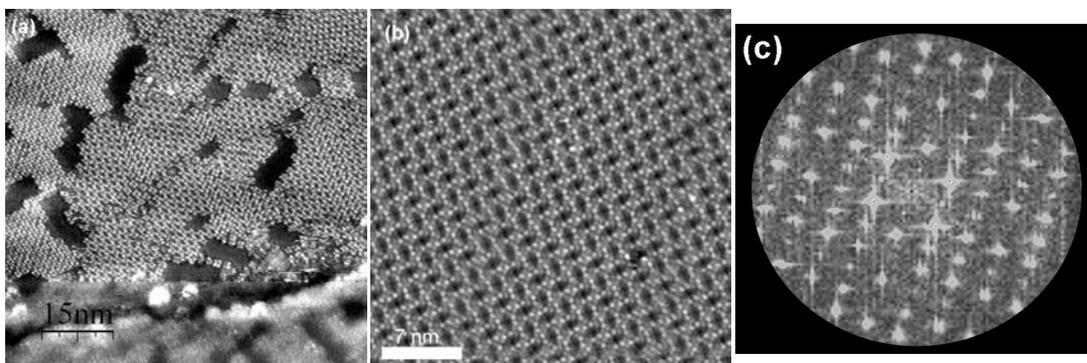


Abbildung 5.34: STM-Bilder von CoTTBPP: (a) Domänenbildung in der Monolage (b) *herring-bone*-Struktur [112] und (c) LEED-Bild der *herring-bone*-Struktur durch Fourier-Transformation eines STM-Bildes.

scheinen die lateralen Wechselwirkungen zwischen den Porphyrinmolekülen stärker zu sein als die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche (siehe 5.5.1). Jedoch verfügen die *tert.*-Butylgruppen an den Phenylsubstituenten vermutlich über mehrere Möglichkeiten untereinander zu wechselwirken, was die verschiedenen Strukturen zur Folge hat.

5.5.3 ZnTPP

Das LEED-Bild von ZnTPP zeigt zunächst sehr viele stärkere und schwächere Reflexe, welche sich nicht, wie beim CoTPP, exakt zuordnen lassen. Eindeutig ist jedoch, dass die Reflexe sich in Kreisen um den (00)-Reflex anordnen, wie in Abb. 5.32(a) dargestellt.

STM-Messungen von Comanici et al. [109] zeigen, dass sich die ZnTPP-Domänen unabhängig von der Symmetrie der Silberoberfläche in beliebigen Winkeln zueinander anordnen. Es sind also nicht ausschliesslich 120° -Winkel bzw. 60° -Winkel auszumachen, sondern beliebige Winkel. Diese Beobachtung lässt sich auch mit dem LEED-Bild vereinbaren: Beliebige Ausrichtungen der Domänen untereinander führen zu einer kontinuierlichen Verteilung von Reflexen auf einem Kreis um den (00)-Reflex, soweit die Gitterkonstanten der Domänen gleich sind. Genau das wird auch beobachtet. Reflexe unterschiedlicher Intensität lassen vermuten, dass bestimmte Ausrichtungen eventuell bevorzugt werden, d.h. für bestimmte Ausrichtungen stehen mehr Streuer zur Verfügung, die Reflexe werden intensiver. Ob sich diese bevorzugten Ausrichtungen an der Symmetrie der Silberoberfläche orientieren, lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Der Grund für diesen Unterschied zu CoTPP liegt vermutlich in einer schwächeren Wechselwirkung

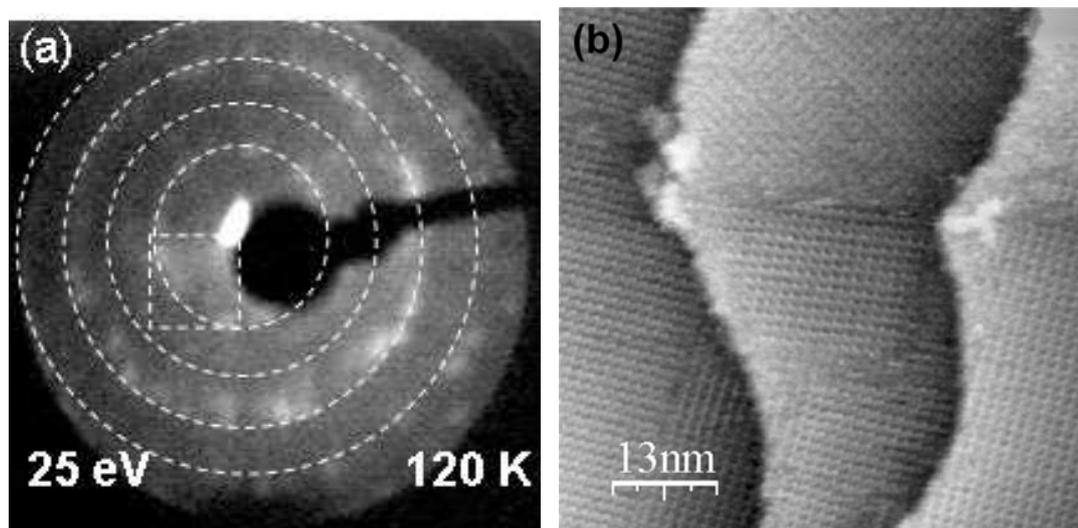


Abbildung 5.35: (a) LEED-Bild und (b) STM-Bild [109] von ZnTPP.

zum Substrat und damit einem noch stärkeren Einfluss der lateralen Wechselwirkung, da das senkrecht zur Silberoberfläche orientierte d_{z^2} -Orbital beim ZnTPP voll besetzt ist. Im CoTPP ist es hingegen nur einfach besetzt. Dies führt unter Umständen zu einer Bindungschwächung bei ZnTPP relativ zu CoTPP.

Die Gitterkonstante beträgt nach Gl. 4.1 $1.3\text{nm} \pm 0.2\text{nm}$, in Übereinstimmung mit dem Wert von 1.4nm aus STM-Bildern [109]. Entsprechend dem 2H-TPP und dem CoTPP ist auch hier der Wert der STM-Untersuchungen der gesicherte und wird daher auch für die Berechnung der Absolutbedeckung herangezogen, welche sich dadurch ebenfalls zu 0.037ML ergibt.

5.5.4 FeTPP

Die LEED-Messungen an Eisenporphyrin wurden an *in situ*-metalliertem FeTPP durchgeführt (siehe Kapitel 7.3). Es zeigt sich eine Analogie zu CoTPP. So ist in Abbildung 5.33 eine sechszählige Symmetrie zu erkennen, wobei die inneren Reflexe aufgrund der Bildqualität nicht zu erkennen sind. Dies lässt abermals auf Domänenbildung schließen, welche sich entlang der Symmetrieachsen der hexagonalen Silberoberfläche ausrichten. Diese aufgrund des mäßigen LEED-Bildes bedingte Aussage wird durch ausführliche STM-Untersuchungen von F. Buchner [112, 114] gestützt. Somit ändert das Eisenion nicht die Struktur der bei der Metallierung (Kap. 7) vorgelegten 2H-TPP Monolage. Auch bei FeTPP ergibt sich eine quadratische Anordnung mit einer Gitterkonstante von $1.2\text{ nm} \pm 0.2\text{nm}$ und einer Bedeckung von 0.037ML .

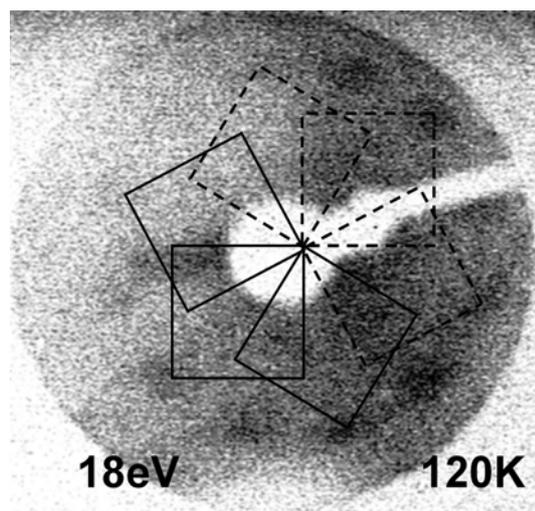


Abbildung 5.36: LEED-Bild von FeTPP. Zur besseren Darstellung wurde das Bild invertiert.

6. Wechselwirkung der Monolage mit dem Substrat

Wechselwirkungen zwischen Molekülen und Substrat lassen sich vortrefflich mittels UV-Elektronenspektroskopie (UPS) untersuchen. Diese erfasst den Bereich der Valenzzustände, welche für chemische Bindungen verantwortlich sind bzw. solche ausbilden. Insbesondere sind die Zustände knapp unterhalb der Fermikante interessant, da sich hier die HOMO-Zustände der Porphyrine befinden. Andererseits werden aber auch die Rumpforbitale indirekt von Wechselwirkungen im Valenzbereich beeinflusst, da eine Verschiebung von Elektronen bzw. Elektrodendichte zu einer Relaxation des Gesamtsystems führt und somit auch zu einer Verschiebung der Bindungsenergien der Rumpforbitale bei XPS (chemische Verschiebung).

In diesem Kapitel wird auf die Auswirkungen der Wechselwirkung Porphyrin–Silber auf UP- und XP-Spektren eingegangen.

6.1 Interpretation der UP-Spektren bei Variation des Abstandes Porphyrin–Silberoberfläche

Zunächst werden die UP-Spektren für die Cobaltporphyrine diskutiert, welche nahe der Fermikante ein Wechselwirkungssignal mit der Silberoberfläche zeigen. Anschliessend werden die verschiedenen Metallporphyrine (M(II)-TPP) verglichen.

6.1.1 CoTPP und CoTTBPP

Zur weiteren Charakterisierung der Cobaltporphyrine (CoTPP und CoTTBPP) wurden UP-Spektren aufgenommen. Abbildung 6.1 zeigt Spektren der Multilage und der Monolage.

Die identifizierbaren Signale liegen beim CoTPP für die Multilage bei 11.8, 9.8, 9.2, 7.2, 4.4 und 2.3eV und für die Monolage bei 11.0, 9.5, 8.7, 6.5, 4.2 und 1.8eV. Ein zusätzliches Signal ist bei 0.62eV auszumachen (Pfeil in Abb. 6.1C und 6.2C). Das CoTTBPP zeigt Signale in der Multilage bei 10.4, 8.2, 3.8 und 2.1eV und in der Monolage bei 9.7, 7.5, 3.5, 1.75eV und wiederum ein neues Signal bei 0.72eV (Pfeil in Abb. 6.1E). Als Grund für die Verschiebung ist der Relaxationseffekt zu

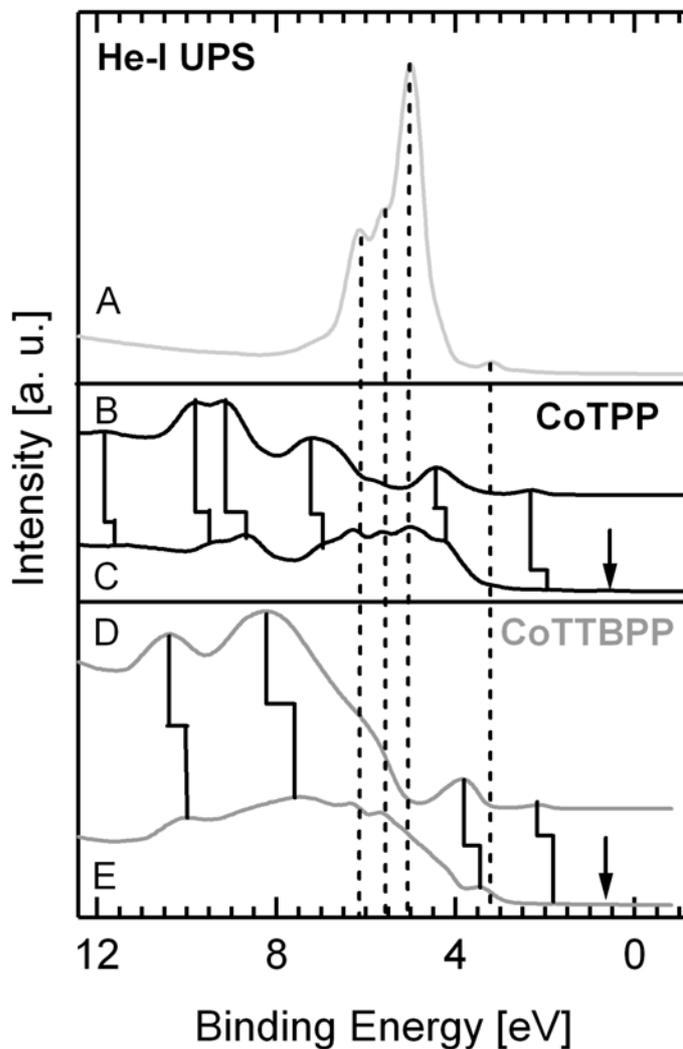


Abbildung 6.1: UPS Valenzzustände (A) der reinen Silberoberfläche (B) einer Multilage CoTPP (C) einer Monolage CoTPP (D) einer Multilage CoTTBPP und (E) einer Monolage CoTTBPP.

nennen (Kap. 5.3).

Die Signale zeigen gute Übereinstimmung mit den Signalen der freien Basen (Abb. 6.2, siehe auch Kap. 5.4), was darauf schliessen lässt, dass die UP-Spektren von den Valenzzuständen der Porphyrinliganden dominiert werden, mit Ausnahme der Zustände nahe der Fermikante. Dies wurde auch schon in früheren Untersuchungen von Khandelwal [111] gefunden und zeigt nur einen geringen Einfluss des Metallions auf das UP-Spektrum. Für einen ausführlichen Vergleich der Cobaltporphyrine siehe Lukasczyk [99].

Von besonderem Interesse sind die Signale bei 0.62 und 1.8eV (CoTPP) bzw. 0.72 und 1.75eV (CoTTBPP). Zunächst werden die Signale von CoTPP diskutiert. Abbildung 6.3A zeigt das höchste besetzte Molekülorbital der Multilage bei

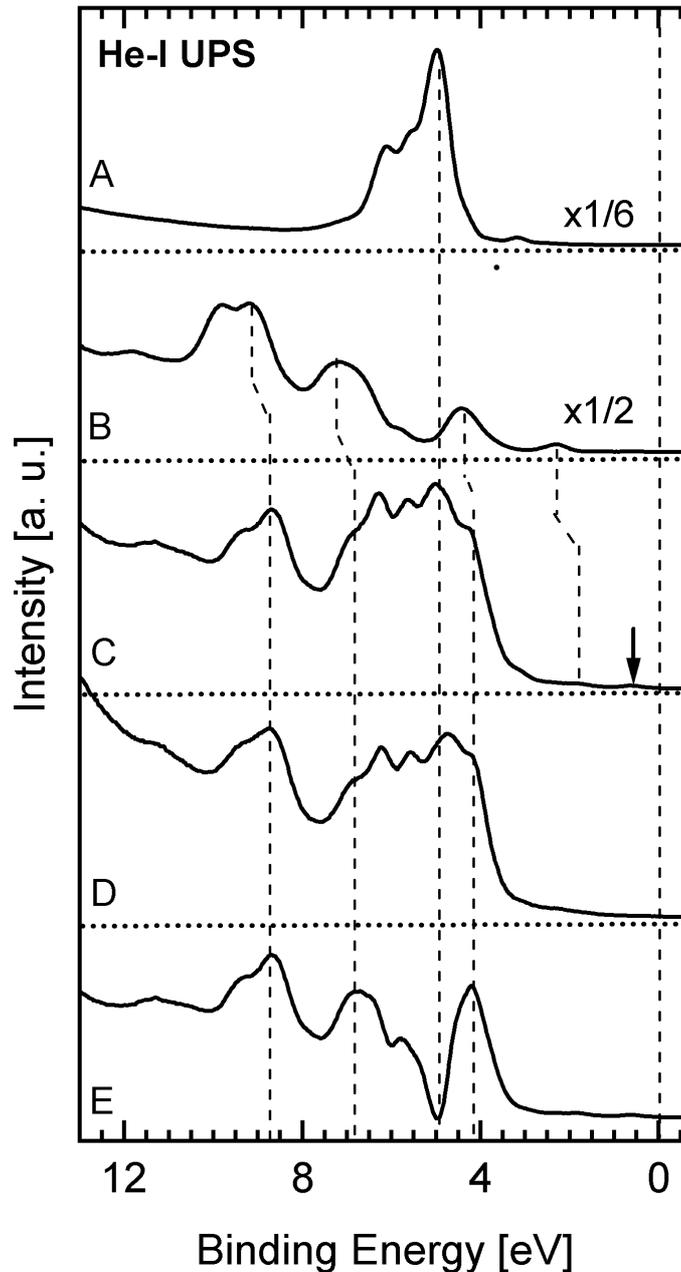


Abbildung 6.2: UP-Spektren von (A) einer sauberen Ag-Oberfläche, (B) einer CoTPP Multilage, (C) einer CoTPP Monolage, (D) einer 2H-TTP Monolage und (E) einem Differenzspektrum CoTPP Monolage – Ag(111)-Oberfläche.

2.3eV, welches im Fall von CoTPP halb besetzt ist (d^7 -Konfiguration) und somit als SOMO sowohl das HOMO, als auch das LUMO darstellt. Dieses Molekülorbital ist am Cobalt lokalisiert und besitzt vorwiegend d_{z^2} -Charakter¹ [72, 73]. Betrachtet man die Monolage (Abb. 6.3B), ist eine Verschiebung des Signals um 0.5eV auf 1.8eV zu erkennen, was der oben genannten Relaxation zuzuschreiben

¹Die Orbitalabfolge lautet $(d_{xz}, d_{yz}), (d_{xy}), (d_{z^2}), (d_{x^2-y^2})$

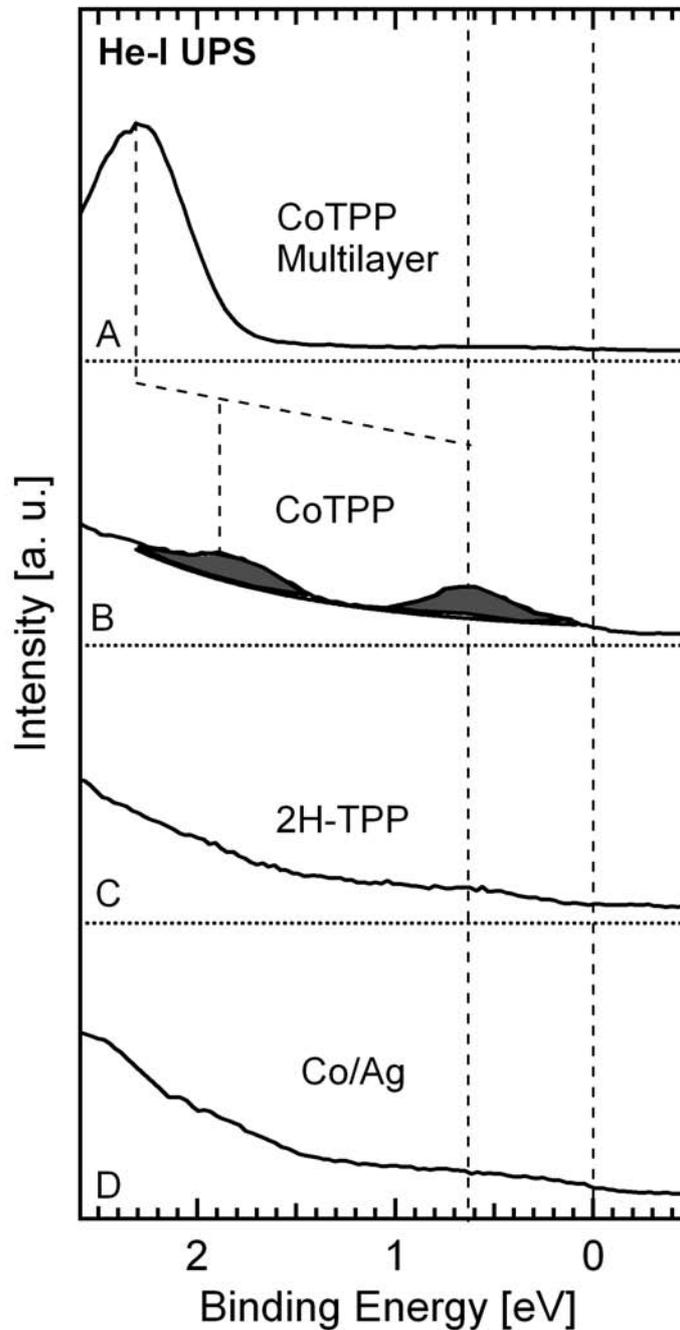


Abbildung 6.3: UP-Spektren von (A) einer CoTPP Multilage, (B) einer CoTPP Monolage, (C) einer 2H-TTP Monolage und (D) Co auf Ag(111) (0.04ML).

ist und bereits bei den restlichen Valenzzuständen beobachtet wurde. Zusätzlich kommt in der Monolage ein weiteres Signal bei 0.62eV hinzu, welches in der Multilage nicht zu sehen ist und somit der Wechselwirkung zwischen Substrat und Porphyrin zugeordnet werden kann.

Es stellt sich nun die Frage, ob der Porphyrinligand oder das Cobaltion diese Wechselwirkung verursacht. Hierzu wurde das CoTPP-Spektrum mit dem

der freien Base verglichen (Abb. 6.3C), welches keine Signale im Bereich um 0.6eV aufweist. Dies zeigt, dass die Wechselwirkung nicht vom Porphyrinliganden herrührt.

Auch der Fall, dass die Wechselwirkung von direkt auf der Silberoberfläche adsorbiertem Cobalt verursacht wird, welches durch eine teilweise Zersetzung des CoTPPs entstehen könnte, kann ausgeschlossen werden, da ein Spektrum von Cobalt auf Ag(111) (Abb. 6.3D) ebenfalls keine Signale nahe der Fermikante aufweist. Die Bedeckung von 0.04ML entspricht in etwa der Cobaltmenge in einer Monolage CoTPP.

CoTTBPP zeigt im Bereich nahe der Fermikante ähnliches Verhalten, d.h. ein Wechselwirkungssignal ist bei 0.72eV zu sehen. Die Signalverschiebung von der Multi- zur Monolage (von 2.1eV auf 1.75eV) wird auch in diesem Fall beobachtet. Vergleicht man den Abstand zwischen SOMO und Wechselwirkungssignal von CoTPP und CoTTBPP, so fällt auf, dass diese von 1.2eV für CoTPP auf 1.0eV für CoTTBPP zurückgeht (Abb. 6.4).

Dieser Umstand kann mit der MO-Theorie erklärt werden. Abbildung 6.5 zeigt ein MO-Modell basierend auf dem Newns–Anderson-Modell [115–118]. Der Ursprung des Signals bei 0.62 bzw. 0.72eV liegt in der Aufspaltung des SOMOs des Cobaltporphyrins, welches mit besetzten Zuständen der Silberoberfläche wechselwirkt. Das SOMO ist aufgrund seines d_{z^2} -Charakters hierfür besonders gut geeignet, da es sowohl eine geometrisch günstige Ausrichtung zur Silberoberfläche

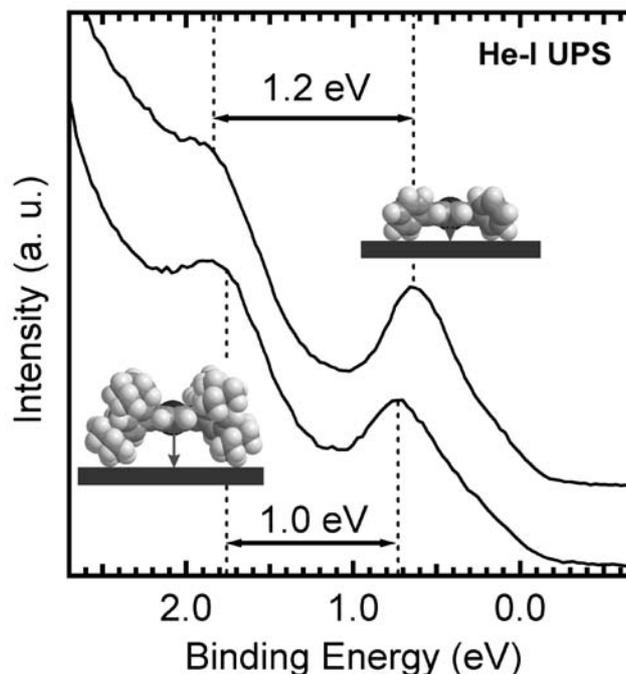


Abbildung 6.4: UP-Spektren im Bereich nahe der Fermikante von einer Monolage CoTPP und einer Monolage CoTTBPP

besitzt, nämlich senkrecht zu dieser, als auch eine elektronisch günstige Ausgangsposition, da es als Donor (HOMO) oder als Akzeptor (LUMO) wirken kann. Der Partner für diese Wechselwirkung scheint auf der Seite der Silberoberfläche das Ag-sp-Band zu sein. Es ergeben sich zwei neue Zustände, ein bindender bei 1.8 für CoTPP bzw. 1.75eV für CoTTBPP und ein antibindender bei 0.62 (CoTPP) bzw. 0.72eV (CoTTBPP). Da hier einzelne, schmale Signale in den UP-Spektren zu sehen sind, kann man davon ausgehen, dass die SOMOs der Cobaltporphyrine mit ausgewählten Zuständen der Silberoberfläche wechselwirken, welche energetisch passen und die richtige Symmetrie besitzen. Würden die SOMOs mit dem gesamten Silber-sp-Band wechselwirken, müsste dies in den UP-Spektren in stark verbreiterten Banden resultieren, anstatt schmaler Signale.

Mit dem MO-Modell kann auch der Unterschied der Aufspaltung der Signale von CoTPP und CoTTBPP erklärt werden. Die größeren Substituenten des CoTTBPP (Abb. 6.5) führen zu einem größeren Abstand zwischen Cobaltion und Silberoberfläche, was wiederum die Wechselwirkung schwächt, verglichen mit CoTPP. Folglich muss die Aufspaltung zwischen bindendem und antibindendem Orbital kleiner werden, was in Abbildung 6.4. auch beobachtet wird.

Für ein Signal im UP-Spektrum ist es notwendig, dass der zugehörige Zustand auch besetzt ist. Zunächst mag man glauben, dass deswegen der antibindende Zustand bei 0.62/0.72eV eigentlich nicht beobachtet werden kann. Nun liegt dieser

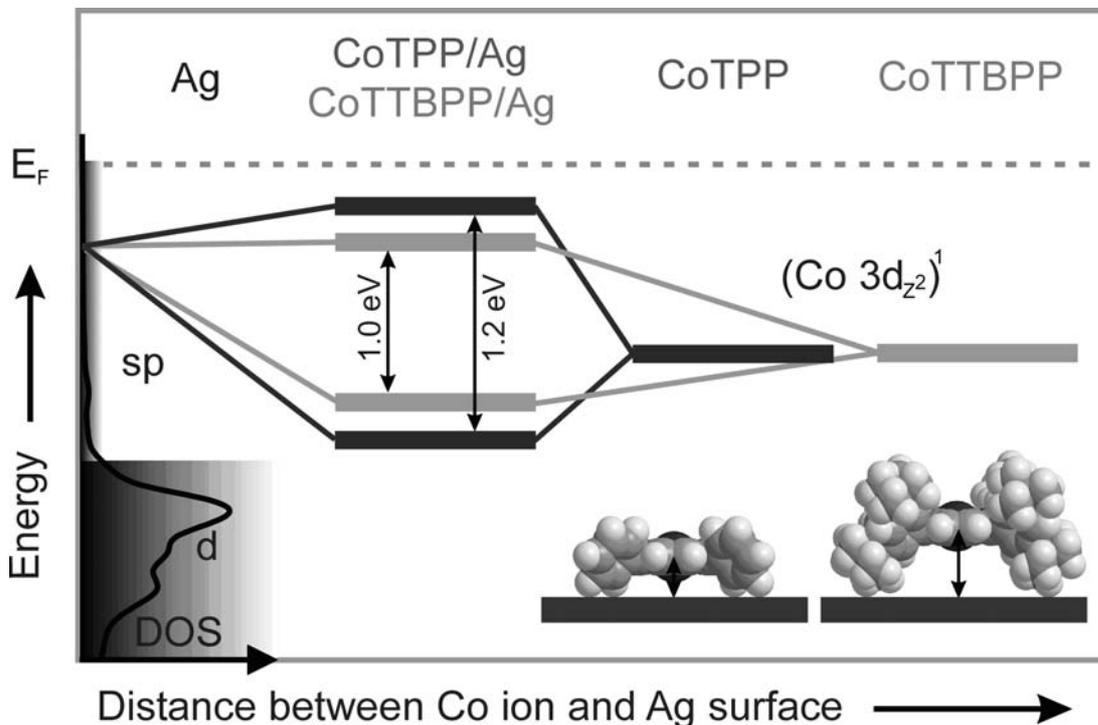


Abbildung 6.5: MO-Modell für die Wechselwirkung des Co $3d_{z^2}$ -Orbitals mit der Silberoberfläche.

Zustand aber unterhalb der Fermikante und kann von Elektronen des Silberkristalles („Fermisee“) aufgefüllt werden. Die Wechselwirkung zweier besetzter Zustände ist üblicherweise repulsiv. Die Energiebilanz kann sich jedoch ändern, berücksichtigt man, dass die Entstehung der neuen Wechselwirkung einen Energiegewinn beinhaltet, indem Elektronen des „Fermisees“ auch das ursprünglich halb gefüllte SOMO des Cobaltporphyrins besetzen. Weiterhin kann die Energiebilanz noch durch elektrostatische, van-der-Waals- und Korrelationsbindungsanteile verändert werden. Ob dies die Pauli-Abstoßung nun kompensiert oder gar überkompensiert, oder das Cobaltion die Bindung des Porphyrins zur Oberfläche schwächt, kann nicht mit Sicherheit bestimmt werden. Hierfür wären Messungen zur Adsorptionsenergie notwendig, welche mit Mikrokalorimetrie bewerkstelligt werden müssten [118, 119]. TPD kann hier nicht angewendet werden, da die Porphyrinmoleküle der Monolage zersetzt werden, bevor sie desorbieren (Kap. 5).

6.1.2 Vergleich von CoTPP, FeTPP und ZnTPP

Da bei den Cobaltporphyrinen eine Wechselwirkung zwischen Silberoberfläche und Metallion beobachtet wird, stellt sich die Frage, ob auch andere Metalloporphyrine diese Wechselwirkung zeigen.

Hierzu sind in Abbildung 6.6 UP-Spektren der Monolagen von CoTPP, ZnTPP, und FeTPP zum Vergleich aufgetragen.

Die Monolage ZnTPP weist keinerlei zusätzliche Signale zwischen dem HOMO bei 2.3eV und der Fermikante auf, was nach der MO-Theorie (s. Kap. 6.1.1) auf eine schwächere Bindung des ZnTPPs im Vergleich zu CoTPP hinweist, wie schon bei den LEED-Experimenten in Kapitel 5.5.3 vermutet. Neu entstandene Zustände können auch durch die Substratsignale verdeckt werden, wenn man davon ausgeht, dass die Zn 3d-Orbitale² tiefer liegen, verglichen zu CoTPP. Dies wird auch mit DFT-Rechnungen belegt [68]. Zudem besitzt das HOMO des ZnTPPs einen hohen $d_{x^2-y^2}$ -Charakter (d^{10} -Konfiguration), welches im Gegensatz zum d_{z^2} -Orbital parallel zur Silberoberfläche liegt und nicht senkrecht. Damit ist ein nur sehr schlechter bis kein Überlapp mit dem Ag sp-Band gegeben.

Das FeTPP hingegen zeigt nach Präparation der Monolage ein Signal zwischen dem HOMO und der Fermikante bei 0.23eV (Abb. 6.7), was gut zu erkennen ist, wenn man das FeTPP-Spektrum mit einem ZnTPP-Spektrum vergleicht³ (Abb. 6.6).

Ein Vergleich mit der Multilage ist nicht möglich, da das Eisenporphyrin *In*

²genauer: Die Molekülorbitale, welche den Zn 3d-Orbitalen entsprechen.

³Der Vergleich mit einem anderen Metalloporphyrin ist hier wahrscheinlich besser, als der Vergleich mit der freien Base, da die elektronischen Strukturen zweier Metalloporphyrine vermutlich ähnlicher sind, als die eines Metalloporphyrins und der freien Base.

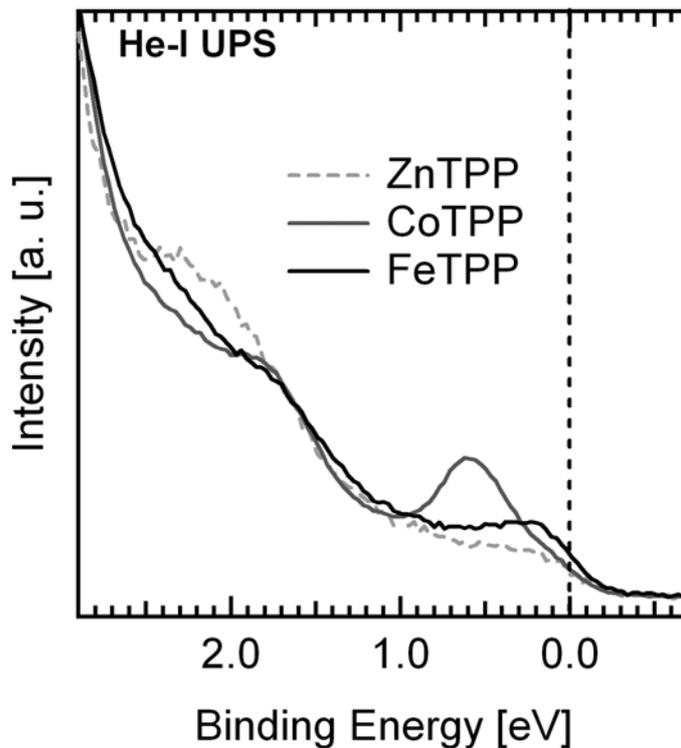


Abbildung 6.6: UP-Spektren der Monolagen von CoTPP, FeTPP, ZnTPP.

Situ aus einer 2H-TPP Monolage hergestellt werden muss (Kap. 7.3). Analog zum CoTPP kann man vermuten, dass das Signal bei 0.23eV aus einer Wechselwirkung zwischen Substrat und Metallion resultiert. Die 3d-Orbitale des Eisens sollten höher als die des Cobalts liegen, was auch die Verschiebung des Wechselwirkungssignals in Richtung Fermikante erklären würde. Andererseits kann diese Verschiebung auch eine stärkere Wechselwirkung andeuten, was eine größere Aufspaltung der MOs zur Folge hätte und mit 1.5eV auch beobachtet wird.

Nach Kristallstrukturanalysen von Landrum [120,121] liegt FeTPP nicht im low-spin-Zustand vor, wie im Fall von CoTPP [61]. Ein low-spin-Zustand hätte zur Folge, dass das d_{z^2} -Orbital nicht mehr das HOMO wäre, sondern das d_{xy} . Das System befindet sich aber viel mehr in einem Spingleichgewicht von low- und high-spin-Zuständen [61], mit dem $^3A_{2g}$ -Zustand als vorherrschenden Grundzustand. In diesem Zustand ist das d_{z^2} -Orbital doppelt besetzt⁴. Dies hätte eine Bindungsschwächung zur Folge; ähnlich dem ZnTPP. Um dies zu überprüfen sind wiederum mikrokalorimetrische Messungen notwendig.

Zur Übersicht sind in Tabelle 6.1 die Signale aller untersuchten Porphyrine für Multi- und Monolage aufgelistet. Gut zu erkennen ist der bereits erwähnte, geringe Einfluss der Metallionen (Kap. 5.3).

⁴Ein Anteil liegt auch im 3E_g -Zustand vor, in dem das d_{z^2} -Orbital noch einfach besetzt ist [61].

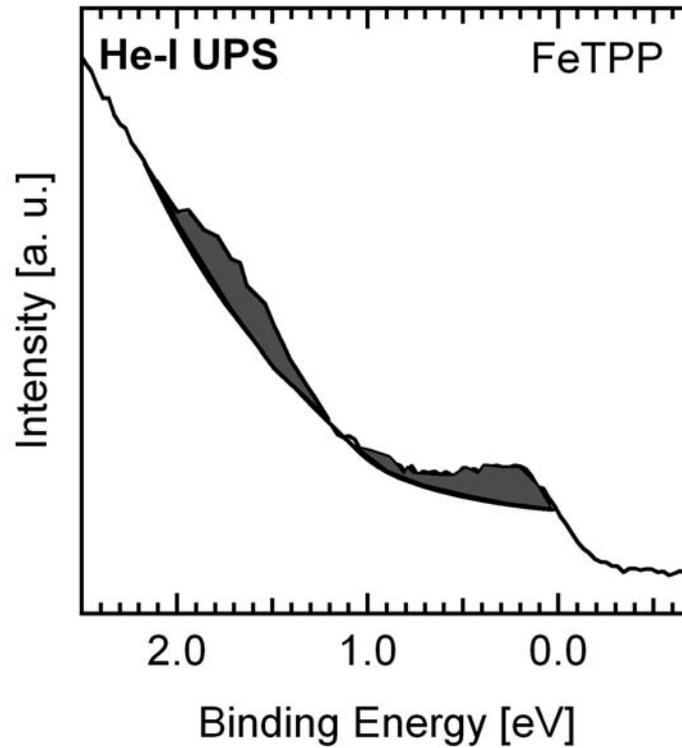


Abbildung 6.7: UP-Spektrum einer Monolage FeTPP. Die eingefärbten Signale entsprechen analog zu CoTPP (Abb. 6.3B) dem HOMO (1.7eV) und der Wechselwirkung mit der Silberoberfläche (0.23eV).

	Porphyrin	Signale [eV]							
Multilage	2H-TPP	12.0	9.9	9.5	7.4	4.7		2.5	
	CoTPP	11.8	9.8	9.2	7.2	4.4		2.3	
	ZnTPP	11.9	9.9	9.3	7.4	4.5		2.4	
	2-HTTBPP		10.4		8.3	4.0		2.2	
	CoTTBPP		10.4		8.2	3.8		2.1	
Monolage	2H-TPP	11.4	9.3	8.9	6.9	4.4	3.6	2.4	
	CoTPP	11.0	9.5	8.7	6.5	4.2		1.8	0.62
	FeTPP	11.3	9.4	8.7	6.9	4.2		1.7	0.23
	ZnTPP	11.4	9.5	8.8	6.9	4.4	3.6	2.3	
	2-HTTBPP		9.7		6.9	3.0			
CoTTBPP		9.6		7.5	3.5		1.75	0.66	

Tabelle 6.1: UP-Signale aller verwendeten Porphyrine für die Multi- und die Monolage in eV.

6.2 XP-Metallspektren der Porphyrine

2p-Metallspektren von Metallkomplexen weisen häufig komplexe Strukturen auf [29, 122, 123], welche in vielen Fällen nur unzureichend geklärt sind. Die folgenden Kapitel zeigen Interpretationen, welche die Spektren teilweise (FeTPP) oder vollständig erklären können (CoTPP, ZnTPP). Es werden sowohl Multi- als auch Monolagenspektren präsentiert. Die Präparation erfolgte durch Aufdampfen der Multilage und im Fall der Monolage durch anschließende Desorption der Multilage.

6.2.1 Cobalt

Abbildung 6.8 zeigt ein 2p-Spektrum der Multilage von CoTPP in guter Übereinstimmung mit früheren Messungen [11]. Neben den $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Hauptsignalen bei 796.3 und 780.3eV ist auch ein *shake up*-Satellit bei 789.1eV zu erkennen. Die Positionen entsprechen denen typischer Co(II)-Verbindungen, wie z.B. CoO (780.2eV [124, 125]) und stehen im Einklang mit theoretischen Berechnungen von Gupta [123, 126].

Die Multiplettstruktur entsteht durch Spin-Bahn-Wechselwirkung im Endzustand, da durch das ungepaarte Elektron im 3d-Orbital des Cobalts⁵ zwei Endzustände auftreten: Ein Triplett- und ein Singulettzustand. Während das $2p_{3/2}$ -Signal diese Aufspaltung deutlich zeigt, ist diese beim $2p_{1/2}$ -Signal nicht zu erkennen, analog zu ähnlichen Untersuchungen an Cobaltkomplexen [28, 29, 127] bzw. an CoTPP [11]. Hierzu gibt es verschiedene Erklärungsversuche [29, 127], die jedoch entweder die Problemstellung unzureichend behandeln oder aber eine Komplexität an den Tag legen, welche von den experimentellen Daten nicht wiedergegeben werden können. So hätte die von Frost [127] vorgeschlagene $j - j$ -Kopplung sieben Signale zur Folge, welche im Experiment aufgrund der begrenzten Auflösung der Apparatur nicht beobachtet werden. Weiterhin schlägt Frost vor, dass die Zustände mit einem größeren Gesamtdrehimpuls J für das $2p_{3/2}$ -Niveau zu kleineren Bindungsenergien verschieben, während diese für das $2p_{1/2}$ -Niveau zu größeren Bindungsenergien verschieben, ohne jedoch eine Erläuterung hierfür anzuführen. Dies zeigt, dass die Zusammenhänge noch nicht vollständig verstanden sind.

Betrachtet man nun das Co $2p_{3/2}$ -Spektrum genauer, so können insgesamt vier Signale ausfindig gemacht werden (Abb. 6.9). Das Signal bei 778.3eV ist der Monolage zuzuordnen (Kap. 5.1), während die Signale bei 780.0 und 782.6eV zum Triplett- und zum Singulett-Endzustand gehören. Das Signal bei bei 780.9eV ge-

⁵In der MO-Betrachtung im HOMO

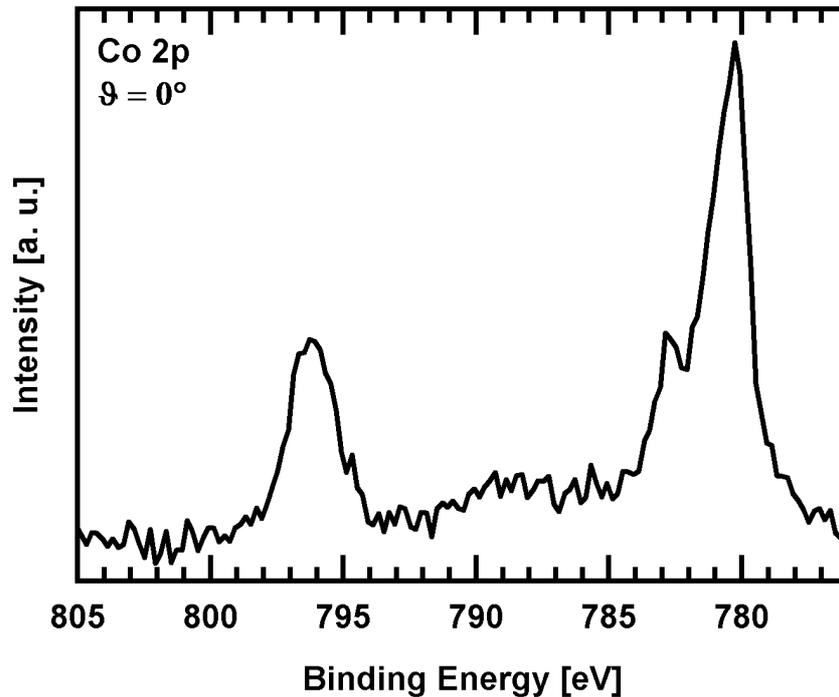


Abbildung 6.8: Co $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ von CoTPP

winnt bei einem Emissionswinkel von 80° an Intensität verglichen zu den Hauptsignalen (Abb. 6.9B). Damit ist es der Oberfläche der Porphyrinmultilage zuzuordnen, also der obersten Monolage, da durch den flachen Emissionswinkel die Oberflächensensitivität zunimmt⁶. Nimmt man weiter an, dass auch das oberflächensignal in einen Singulett- und einen Triplettzustand aufspaltet, ergibt sich ein fünftes Signal bei 783.5eV.

Die Monolage (Abb 6.9C) zeichnet sich durch das Signal bei 778.2eV und einer komplexen Satellitenstruktur in Richtung höherer Bindungsenergien aus. Dass die Satelliten den „Rest“ der Multilage darstellen, d.h. der Bedeckungsgrad wäre etwas größer als 1, ist unwahrscheinlich, da diese Signalstruktur bis zur Zerstörung des Porphyrins nicht verloren geht (Kap. 5.2.2). Vermutlich liegt der Grund in der für die Multilage beschriebenen Singulett/Triplett-Aufspaltung, welche von weiteren *initial state*- und *final state*-Effekten überlagert wird (s.u.). Diese weiteren Effekte sind wohl auch dafür verantwortlich, warum das Monolagensignal bei Bindungsenergien zu finden ist, welche üblicherweise einer Co(0)-Position entsprechen⁷. Desweiteren erweist sich der Untergrund der Cobaltregion als proble-

⁶Dies wird auch durch C 1s-Spektren bestätigt, bei denen beim Wechsel von 0° Emissionswinkel auf 80° eine Verschiebung des Signals zu größeren Bindungsenergien um ca. 0.1eV auszumachen ist.

⁷z.B. metallisches Cobalt bei 778.1eV [125]

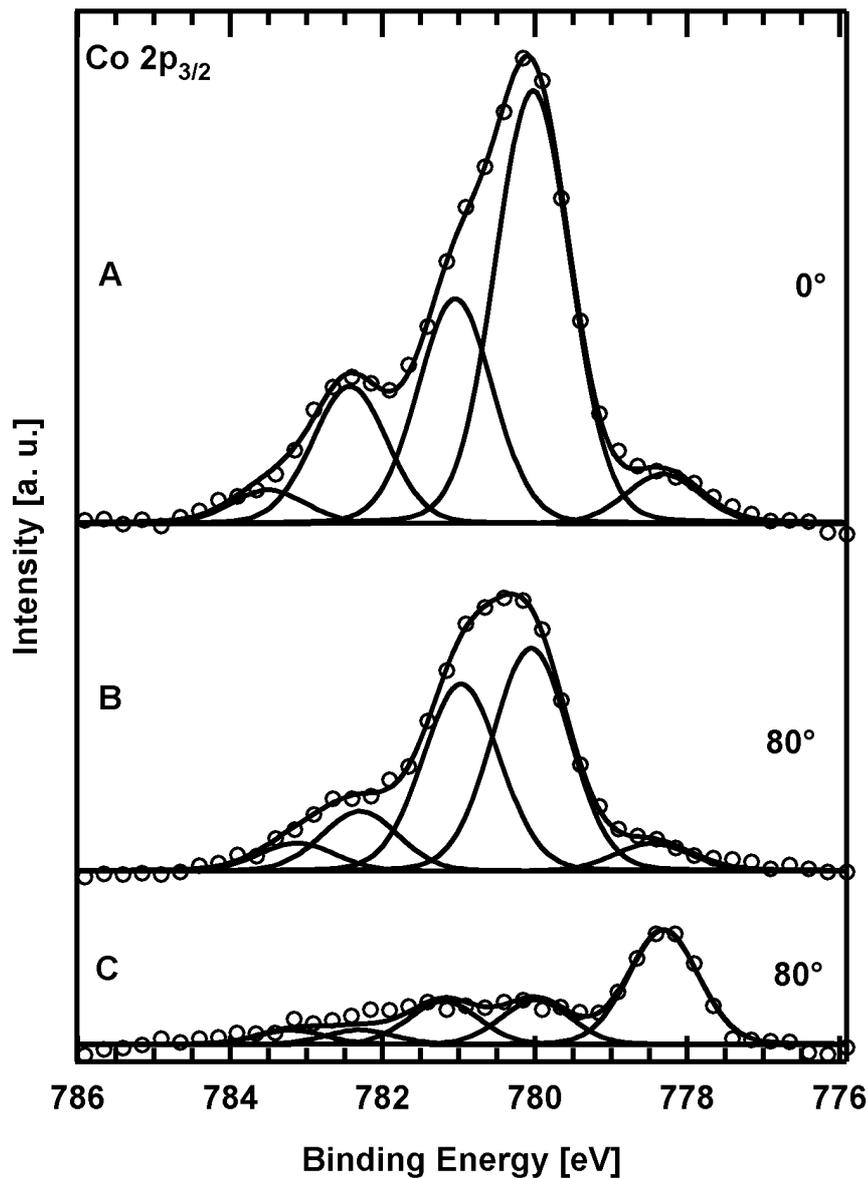


Abbildung 6.9: Co 2p_{3/2} von einer Multilage bei (A) 0° und bei (B) 80° und einer (C) Monolage CoTPP bei 80°.

matisch, da er das auslaufende Ag 3s-Signal beinhaltet. Diesem Problem kann durch Messung bei 80° Emissionswinkel entgegengewirkt werden. Jedoch ist die anschließende Untergrundkorrektur wahrscheinlich immer noch mit einem Fehler behaftet, der unter Umständen die Intensitäten der Satelliten verändert. Daher ist nicht vollständig geklärt, wie viele Signale im Cobaltspektrum der Monolage enthalten sind und die vier Signale in Abb. 6.9C stellen einen Vorschlag dar. In Tabelle 6.2 sind zur Übersicht alle Signalpositionen der Co2p_{3/2}-Region gelistet.

Signalposition in eV	778.2	780.0	780.9	782.6	783.5
Zuordnung	Monolage	Multilage Triplet	Multilage Triplet Oberfläche	Multilage Singulett	Multilage Singulett Oberfläche

Tabelle 6.2: Signalpositionen der Co $2p_{3/2}$ -Region für CoTPP.

Die schon erwähnte substratinduzierte Verschiebung des Cobalthauptsignals um 1.8eV zu niedrigeren Bindungsenergien ist um ein Vielfaches größer als die Verschiebung des C 1s-Signals (siehe Kap. 5.2.2). Als mögliche Erklärung kommen zwei Effekte in Betracht, die im Folgenden erläutert werden:

Eine Möglichkeit ist ein *initial state*-Effekt, welcher im Einklang mit den UP-Spektren steht (Kap. 6.1). Durch die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche kommt es zu einer Ladungsverschiebung vom Silber zum Cobaltion, da das neu entstandene MO (vgl. Abb. 6.5) von Elektronen der Silberoberfläche gefüllt wird. Hierbei muss die Ladungsverschiebung nicht so groß sein, dass diese allein die Verschiebung um 1.8eV verursacht, da wahrscheinlich auch ein *final state*-Effekt daran beteiligt ist. Letzterer kann auch die Satellitenstruktur der Monolage erklären und hat das Modell nach Gunnarson und Schönhammer [128, 129] als Grundlage. So können aufgrund des Photoeffekts und der daraus resultierenden Relaxation⁸ des Systems unbesetzte Valenzorbitale unter die Fermikante des Silbers gelangen, was einen *Charge-Transfer* vom Silber zum Porphyrin zur Folge hat. Je nachdem wie schnell nun dieser Ladungstransfer bezogen auf die Zeitskala des Photoemissionsprozesses ist, ist die daraus resultierende Abschirmung des Zentralmetalls besser oder schlechter. Das Hauptsignal bei 778.2eV wäre dann das Ergebnis einer guten Abschirmung, während die Satellitensignale zwischen 779eV und 784eV Ergebnis einer weniger effizienten Abschirmung wären.

Wieviel Anteil nun welchem Effekt zukommt lässt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Wohl aber, dass beide Interpretationen zeigen, dass nicht zwingend ein Oxidationsstufenwechsel für eine Verschiebung verantwortlich sein muss.

Vergleichende Messungen mit CoTTBPP zeigen die gleiche Signalstruktur, sowohl für die Multilage, als auch für die Monolage (Abb. 6.10). Dies ist nicht weiter verwunderlich, wenn man in Betracht zieht, dass die beiden Porphyrine sich lediglich durch die *tert.*-Butylgruppen des CoTTBPPs unterscheiden, welche das zentrale Cobaltion kaum beeinflussen. Für einen umfangreichen Vergleich der beiden Cobaltporphyrine siehe bei Lukasczyk [99]. Zur Vollständigkeit sind die Signalpositionen in Tabelle 6.3 zusammengefasst. Das Hauptsignal der Monolage liegt für CoTTBPP bei 778.1eV.

⁸Coulomb-Anziehung der Kernladung

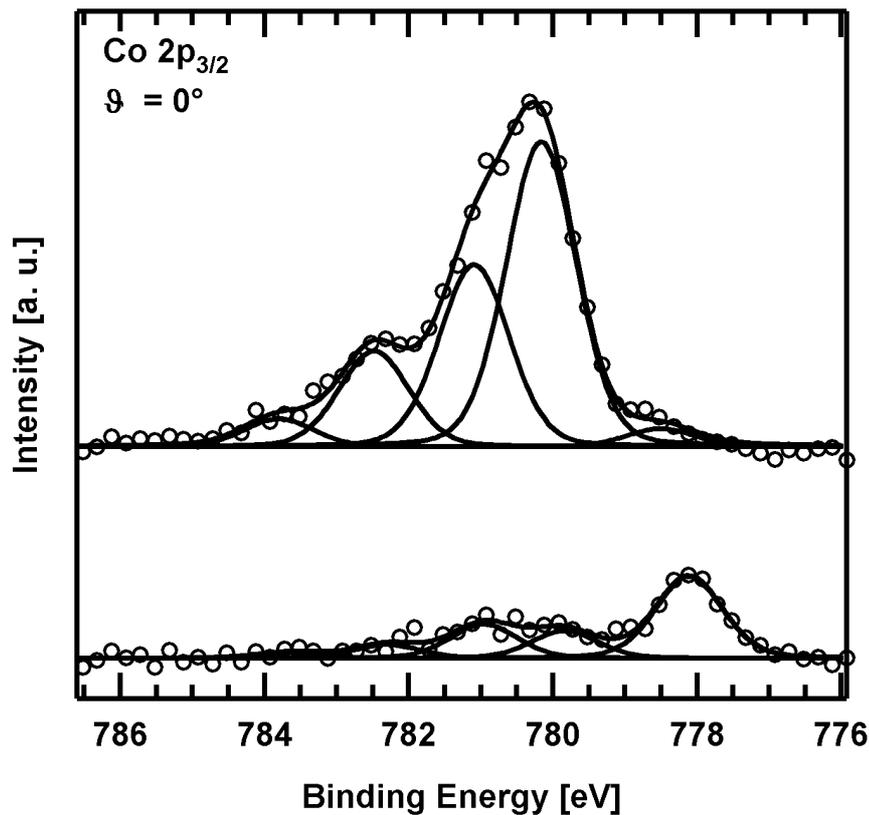


Abbildung 6.10: Co 2p_{3/2} von einer Multilage und einer Monolage CoTTBPP.

Signalposition in eV	778.1	780.2	781.1	782.5	783.8
Zuordnung	Monolage	Multilage Triplet	Multilage Triplet Oberfläche	Multilage Singulett	Multilage Singulett Oberfläche

Tabelle 6.3: Signalpositionen der Co 2p_{3/2}-Region für CoTTBPP.

6.2.2 Zink

Zn 2p_{3/2}-Spektren von ZnTPP zeigen einfache Signale ohne Aufspaltungen und ohne Satelliten (Abb. 6.11). Da Zn(II) d¹⁰-Konfiguration besitzt, sind auch keine Multiplettaufspaltungen zu erwarten. Weiterhin schliesst der Befund an die UP-Spektren des ZnTPPs an, in denen kein Hinweis auf eine Wechselwirkung zu sehen ist (Kap. 6.1).

Das Signal der Monolage (1022.25eV) verschiebt bezogen auf die Multilage (1022.6eV) um 0.25eV zu kleineren Bindungsenergien und entspricht damit der Verschiebung des C 1s-Signales (Kap. 5.3), was ein weiterer Hinweis darauf ist, dass das Zinkion keine Wechselwirkung mit der Silberoberfläche eingeht.

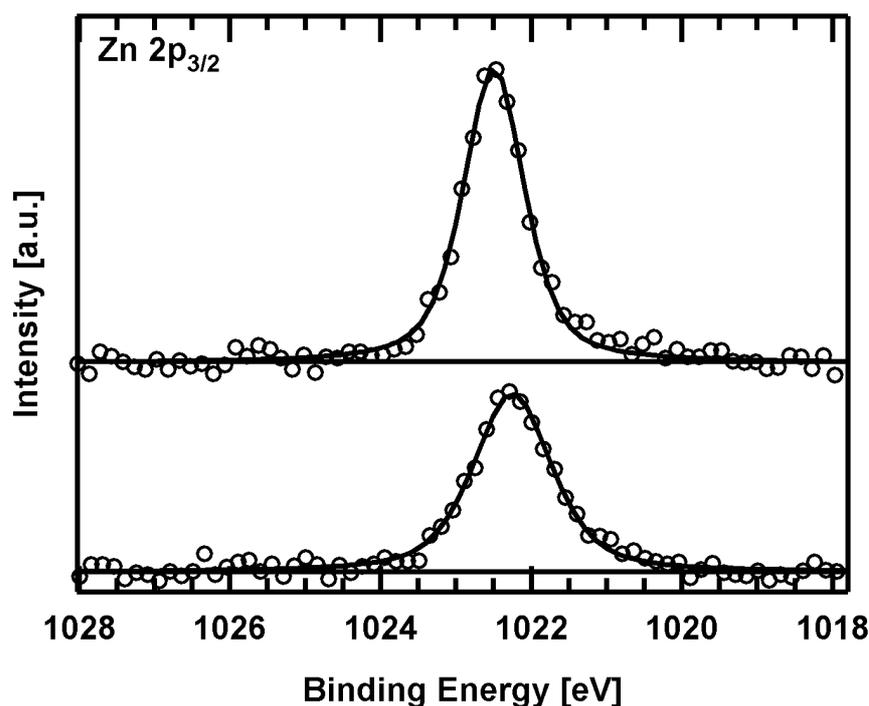


Abbildung 6.11: Zn 2p_{3/2} von einer Multilage und einer Monolage ZnTPP.

6.2.3 Eisen

Bei FeTPP führt das Fehlen einer Referenz zu einer eingeschränkten Interpretation der Spektren. Um dennoch Aussagen treffen zu können, wurde die Monolage mit einer unvollständig metallierten Multilage verglichen⁹ (Abb. 6.12). Das Multilagenspektrum besteht aus fünf Signalen, wobei das größte Signal bei 707.3eV hauptsächlich nicht komplexiertem Eisen zuzuordnen ist [122]. Für eine genauere Diskussion siehe Kapitel 7.3.2. Die restlichen Signale bei 708.9, 710.4, 712.2 und 714.2eV stellen die Multiplettaufspaltung des Eisens dar. Diese zeigt große Ähnlichkeit mit der Multilage des CoTPPs, welche ebenfalls aus vier Signalen besteht (Kap. 6.2.1). Zur Verdeutlichung zeigt Abbildung 6.13B ein Differenzspektrum aus Multilage und Fe(0)-Signal als mögliches Spektrum für eine vollständig metallierte Multilage, welches in der Signalstruktur gut mit den Spektren anderer Fe(II)-Komplexe übereinstimmt [122, 123, 130].

Analog zu Cobalt kann man diese vier Signale der obersten Monolage, der restlichen Multilage und einer Multiplettaufspaltung aufgrund verschiedener Endzustände zuordnen. Beachtet man jedoch, dass Eisenporphyrine normalerweise

⁹Hierbei wurden 20ML 2H-TPP vorgelegt und 0.492ML Eisen zur Metallierung angeboten. Theoretisch sind zur vollständigen Metallierung 0.740ML Eisen notwendig, jedoch wurden bereits geringere Eisenmengen nicht vollständig metalliert, obwohl ein Porphyrinüberschuss vorlag (siehe Kap. 7.3.2).

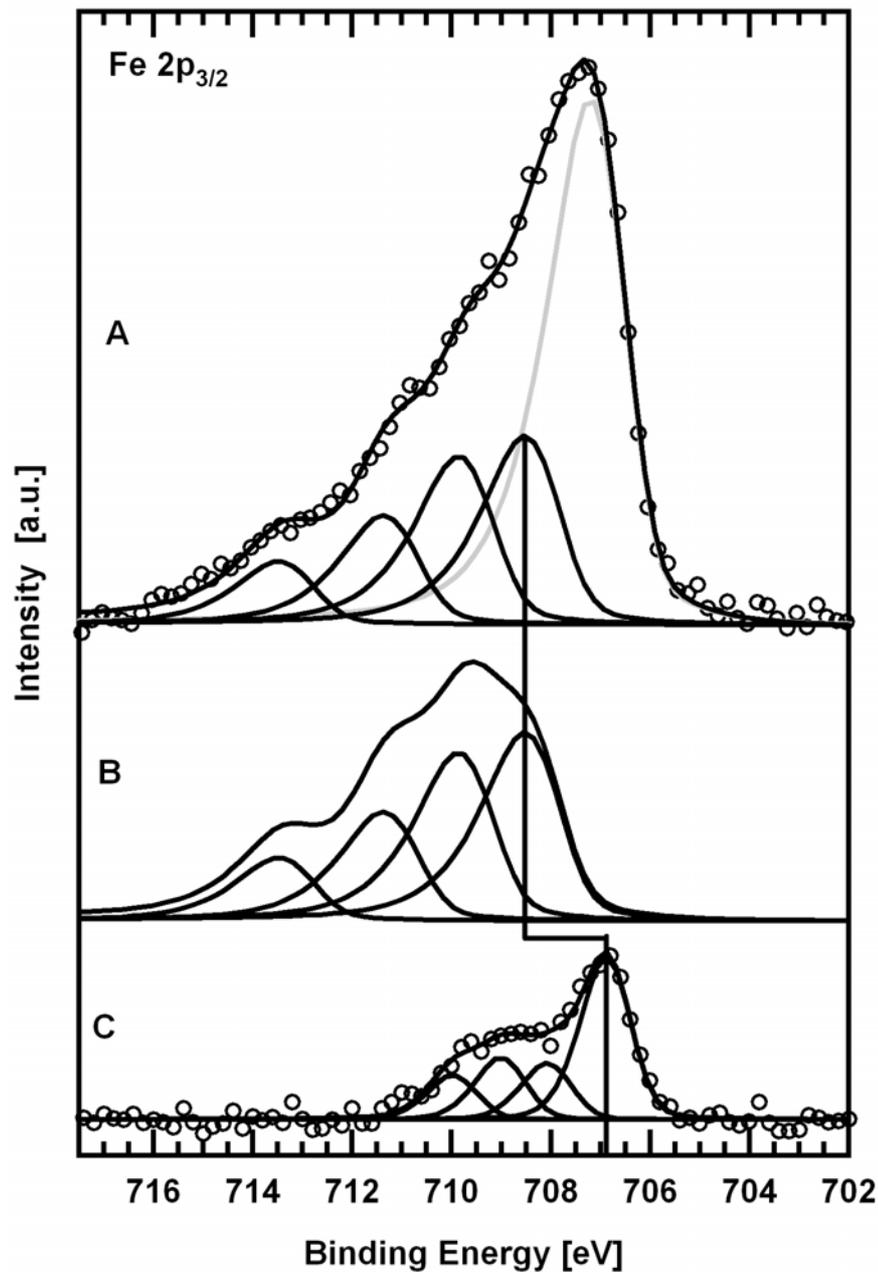


Abbildung 6.12: Fe $2p_{3/2}$ von (A) einer unvollständigen Multilage, (B) Fit ohne Fe(0)-Signal und (C) einer Monolage FeTPP.

in Spingleichgewichten vorliegen [61], sollten mehr Signale vorhanden sein. So nehmen Grosvenor *et al.* für Fe²⁺ *high-spin* drei Signale und für *low-spin* ein Signal [122] an. Ein Spingleichgewicht dieser Art hätte, unter Annahme eines zusätzlichen Oberflächensignals der obersten Monolage mit gleicher Aufspaltung, acht Signale zur Folge. Diese Zustände können jedoch im Experiment aufgrund der Auflösung nicht beobachtet werden. Ein Hinweis auf mehr als vier Signale sind die Halbwertsbreiten, welche mit 2.02eV sehr groß sind und eine höhere Multi-

plizität andeutet. Noch genauere theoretische Betrachtungen zur Signalanzahl sind wenig sinnvoll, da diese noch mehr Signale voraussagen, welche noch weniger durch die experimentellen Daten bestätigt werden können¹⁰. Beachtet man jedoch die Arbeit von Gupta und Sen [123], so zeigt die Form von simulierten Spektren gute Übereinstimmung mit den hier vorgestellten experimentellen Ergebnissen unabhängig von der Zuordnung der Signale. Die Simulation bestätigt auch die Annahme, dass das Signal bei 707eV einer Fe(0)-Spezies zuzuordnen ist, welche z.B. in Form von Eiseninseln auf der Porphyrinmultilage aufwachsen könnte. Dass das Fe(0)-Signal von Eisen auf der Silberoberfläche stammt ist sehr unwahrscheinlich, da die Dämpfung der Porphyrinmultilage mit 20ML zu groß ist, um ein Eisensignal von dort zu detektieren. Die Signalform ist auch mit experimentellen Daten von Pulveraufnahmen konform [122].

Die Monolage zeigt das Hauptsignal bei 706.7eV und eine komplexe Satellitenstruktur von 708 bis 712eV (Abb. 6.12C). Somit ist das Signal verglichen zur Multilage um 1.5eV verschoben und erscheint bei einer für Fe(0) typischen Bindungsenergie. Zur Erklärung sind wiederum der *initial-state*-Effekt¹¹ und der *final-state*-Effekt¹² anzunehmen, wie schon für das Cobaltspektrum. Letzterer erklärt abermals die komplexe Satellitenstruktur analog zu Cobalt, durch mehr oder weniger effiziente Abschirmung (Kap. 6.2.1), d.h. die Signale bei 708.6eV, 709.0eV und 710.0eV sind als Vorschlag zu sehen. Die Verschiebung von der Multi- zur Monolage um 1.5eV ist nicht so groß wie für Cobalt (1.8eV). Ob diese geringere Verschiebung durch höher liegende Valenzorbitale verursacht wird, d.h. die Verschiebung der Elektronendichte von der Silberoberfläche zum Eisenion ist weniger effektiv, oder ob die im Vergleich zu Cobalt höhere Lage der 2p-Orbitale eine geringere Relaxation zur Folge hat, kann mit den vorliegenden Daten nicht geklärt werden.

¹⁰So liegt nach Lecomte neben dem Grundzustand ${}^3A_{2g}$ noch ein weiterer *high-spin*-Zustand vor (3E_g) [61], was die Signalzahl auf 14 erhöht.

¹¹Wechselwirkung mit der Silberoberfläche

¹²Modell nach Gunnarson und Schönhammer [128, 129]

7. Direkte Synthese von Metalloporphyrinen auf Ag(111)

Um Porphyrine im UHV untersuchen zu können, müssen diese einerseits gegenüber Luftsauerstoff reaktionsträge sein, um sie in die UHV-Kammer einschleusen zu können, und andererseits über eine hohe thermische Stabilität verfügen um beim Verdampfen nicht zersetzt zu werden. Daher ist es von Interesse die Metallierung *In Situ* innerhalb der UHV-Kammer durchzuführen, da somit sogar Porphyrine untersucht werden können, welche bei Raumtemperatur bereits zerfallen oder empfindlich gegenüber Luft sind.

Weiterhin ergibt sich die Möglichkeit den Reaktionsmechanismus ohne störende Einflüsse von Lösungsmittelmolekülen zu untersuchen und mit Gasphasenrechnungen zu vergleichen.

7.1 Co(II)-Porphyrin

Zuerst wurde die *In Situ* Metallierung mit Cobalt spektroskopisch untersucht. Cobalt wurde gewählt, weil CoTPP-Monolagen durch Verdampfung und anschließender Multilagendesorption hergestellt werden können und somit eine Referenz zum Vergleich vorhanden ist [10, 11, 131, 132].

Abbildung 7.1 zeigt N 1s Spektren während der Metallierung. So wurde zuerst eine Monolage 2H-TPP präpariert (Abb. 7.1A) und anschliessend sukzessiv 0.018, 0.013 und 0.009ML Cobalt aufgedampft (Abb. 7.1B-D)¹. Während die Intensität der Signale der freien Base bei 400.1eV (pyrrolisch) und 398.1eV (iminisch) [133] abnimmt, entsteht bei 398.8eV ein neues Signal. Dieses Signal entspricht dem Stickstoffsignal von CoTPP, wie man durch Vergleich mit Abbildung 7.1E sieht, d.h. die zwei verschiedenen Stickstoffspezies des 2H-TPPs werden aufgrund der Metallierung äquivalent. Dies bedeutet aber auch, dass die Wasserstoffatome der Pyrrolgruppen im Gegenzug abgehen müssen, vermutlich als molekularer Wasserstoff (siehe Kapitel 7.2.3).

¹Die Cobaltmengen wurden durch Vergleich mit einer Monolage CoTPP bestimmt (s. Kap. 4.4)

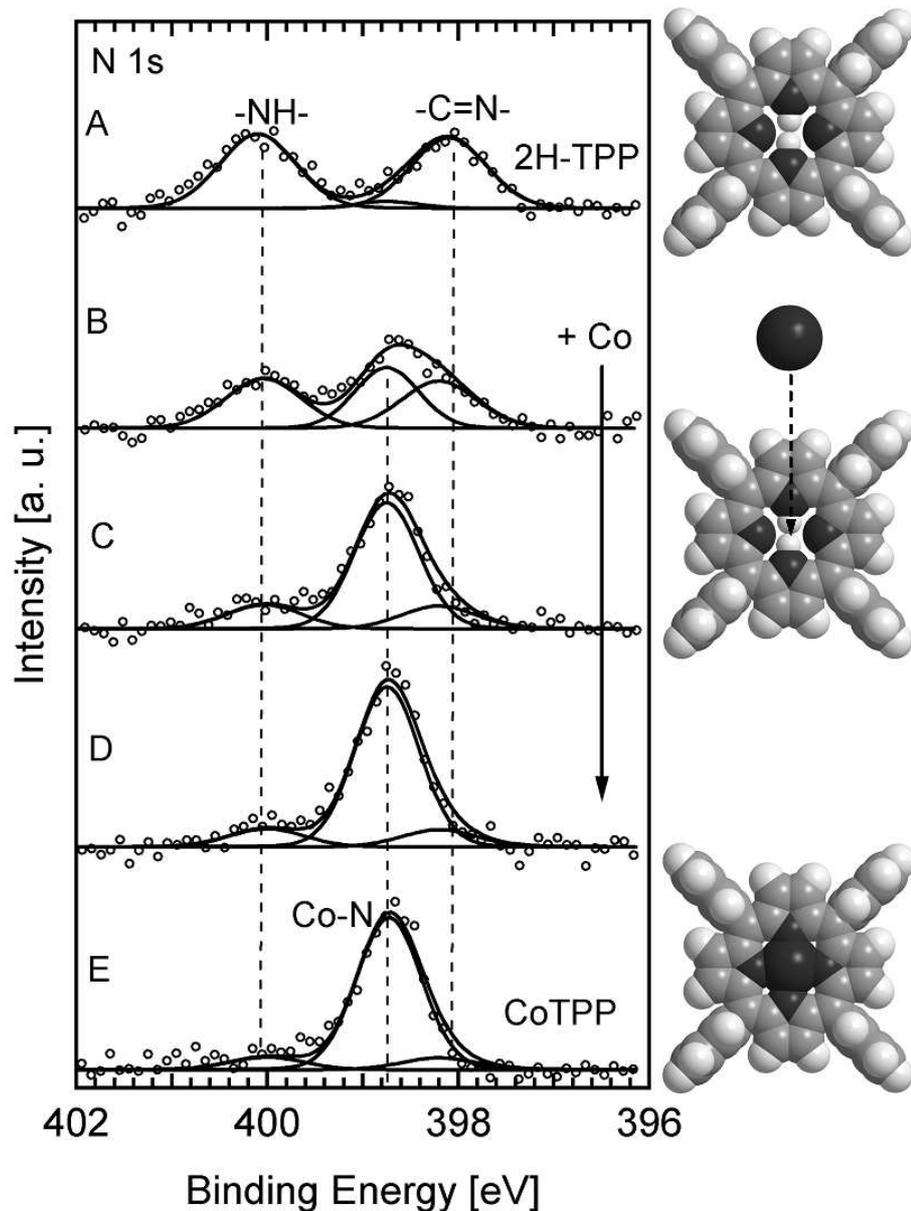


Abbildung 7.1: N 1s-Spektren der Metallierung mit Co von (A) einer Monolage 2H-TPP und nach Aufdampfen von (B) 0.018ML Co, (C) 0.031ML Co und (D) 0.040ML Co. (E) Referenzspektrum von CoTPP.

Um die freie Base mit einem Bedeckungsgrad von 0.037ML nahezu vollständig zu metallieren² ist die 1.08-fache stöchiometrische Menge an Cobalt nötig (0.040ML \pm 0.006ML). Dies entspricht einer Gesamtausbeute von etwa 92%.

Einen weiteren Nachweis für die erfolgreiche Metallierung mit Cobalt zeigt die Co 2p_{3/2}-Region in Abbildung 7.2. Hier sind die Spektren während der Metallierung (7.2A-C), die Referenz (7.2D) und Co auf Ag(111) (7.2E) zum Vergleich gezeigt. Das Cobaltsignal entsteht und wächst bei der Bindungsenergie, welche auch die

²84% Komplexierungsgrad

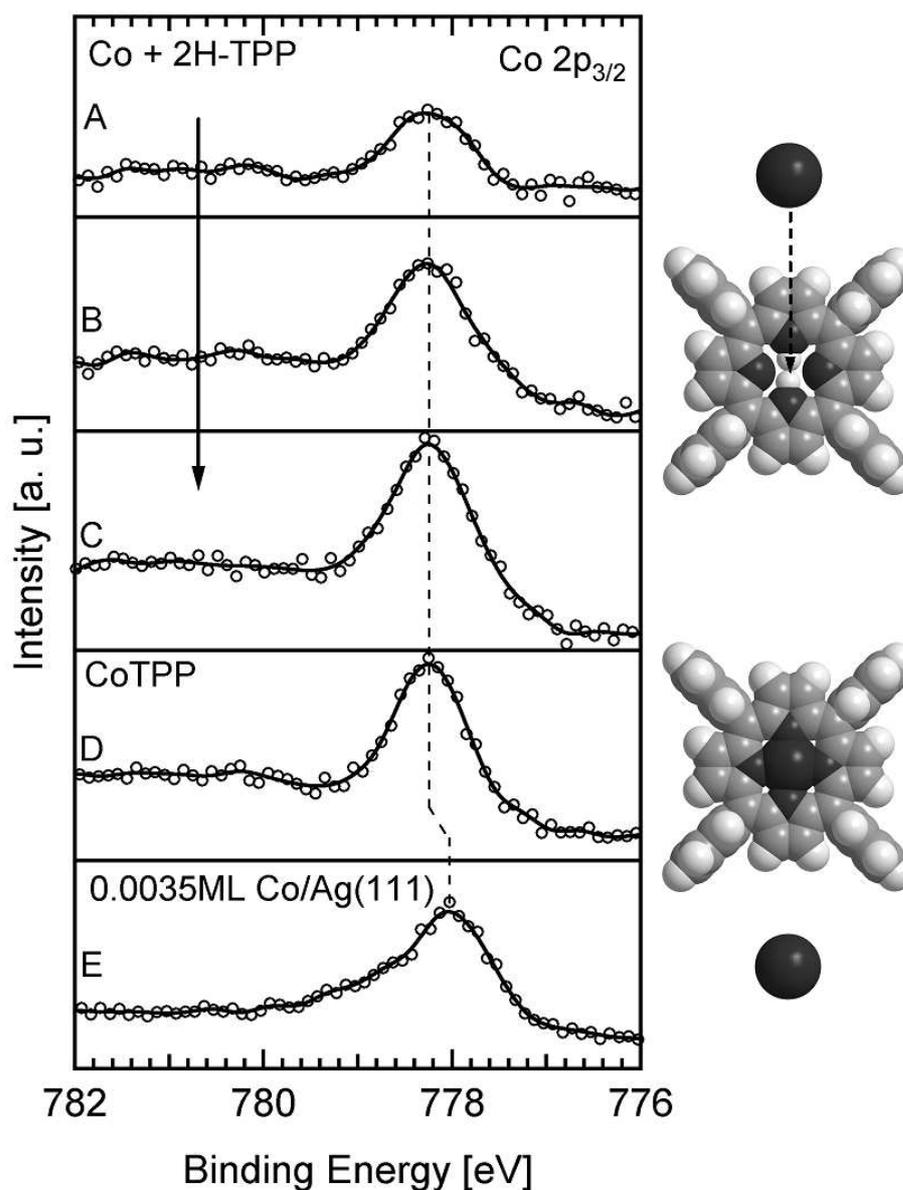


Abbildung 7.2: Co $2p_{3/2}$ -Spektren der Metallierung mit Co von einer Monolage 2H-TTP nach Aufdampfen von (A) 0.018ML Co, (B) 0.031ML Co und (C) 0.040ML Co. (D) Referenzspektrum von CoTPP. (E) 0.0035ML Co auf Ag(111).

Referenz besitzt (778.1eV). Abbildung 7.2E zeigt, dass das Cobaltsignal nicht von metallischem Cobalt auf der Silberoberfläche herrührt, da das Signal ansonsten bei niedrigeren Bindungsenergien liegen müsste. Das überschüssiges Cobalt wird in Spektrum C (Abb. 7.2) vermutlich vom CoTPP-Signal verdeckt. Indiz hierfür ist die Halbwertsbreite, welche um 0.16eV größer ist als die Referenz (Spektrum D (Abb. 7.2))³.

Die N 1s- und Co $2p_{3/2}$ -Spektren zeigen, dass die freie Base effizient metalliert

³FWHMs für Spektren A bis D: 1.08, 1.17, 1.24 und 1.08eV

werden kann und ein nur geringer Überschuss an Metall benötigt wird.

7.2 Zn(II)-Porphyrin

Die *In Situ*-Metallierung der freien Base mit Cobalt kann in guter Ausbeute durchgeführt werden, weswegen dies auch mit anderen Metallen untersucht wurde. Als nächstes Metall wurde Zink gewählt, da auch hier zum Vergleich eine Referenz vorhanden ist. Weiter zeigt sich, dass die Zinkmetallierung im Gegensatz zur Cobaltmetallierung ein aktivierter Prozess ist, wodurch auch Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus erfolgen konnten (Kapitel 7.2.3).

7.2.1 Zink auf 2H-TPP

Abbildung 7.3 zeigt den Metallierungsprozess mit Zink. Analog zur Cobaltkomplexierung (Kap. 7.1) wurde zunächst eine Monolage 2H-TPP präpariert (Abb. 7.3A) und anschliessend 0.064 ML Zink aufgebracht. Trotz eines Überschusses an Zink wird das 2H-TPP nicht komplett metalliert. Erst nach Heizen auf 550K entsteht ZnTPP (Abb. 7.3C), welches mit der Referenz identisch ist (Abb. 7.3D). Dies deutet auf eine Aktivierungsbarriere bei der Metallierung mit Zink hin.

Zunächst scheint das Spektrum B (Abb. 7.3) eine Kombination aus freier Base und ZnTPP zu sein, lässt sich jedoch nicht befriedigend beschreiben. Theoretische Untersuchungen [134] nehmen einen intermediären SAT-Komplex an, wie er bereits für Reaktionen von Porphyrinen in Lösungsmitteln angenommen wurde [135,136]. Das bedeutet, dass das Metallatom bereits an den Stickstoffatomen des Porphyrinrings koordiniert ist, obwohl die pyrrolischen Wasserstoffe noch nicht abgespalten wurden (siehe Kap. 7.2.3). Somit wurden bei der Linienprofilanpassung zu den drei Signalen von freier Base (400.1eV, 398.2eV) und ZnTPP (398.7eV) zwei weitere Signale für das Intermediat berücksichtigt (400.0eV, 398.4eV). Da sie einen Übergang von der freien Base zum metallierten Porphyrin darstellen, befinden sich die Signale jeweils zwischen dem iminischen bzw. pyrrolischen Stickstoffsignal des 2H-TPPs und dem Signal des ZnTPPs. Vergleicht man nun die Form der 5-„Peak“-Linienprofilanpassung (schwarze Linie) mit der der 3-„Peak“-Linienprofilanpassung (graue Linie), so ergibt sich ein Unterschied zu beiden Seiten des Gesamtstickstoffsignals. Die 3-„Peak“-Linienprofilanpassung ist um insgesamt ca. 0.2eV zu breit und wird auch nicht den Intensitäten der zwei Signalmaxima bei 400.1 und 398.5eV gerecht. Hier zeigt die 5-„Peak“-Linienprofilanpassung bessere Übereinstimmung mit den Datenpunkten. Zur besseren Darstellung ist Spektrum B in Abbildung 7.4 vergrößert dargestellt.

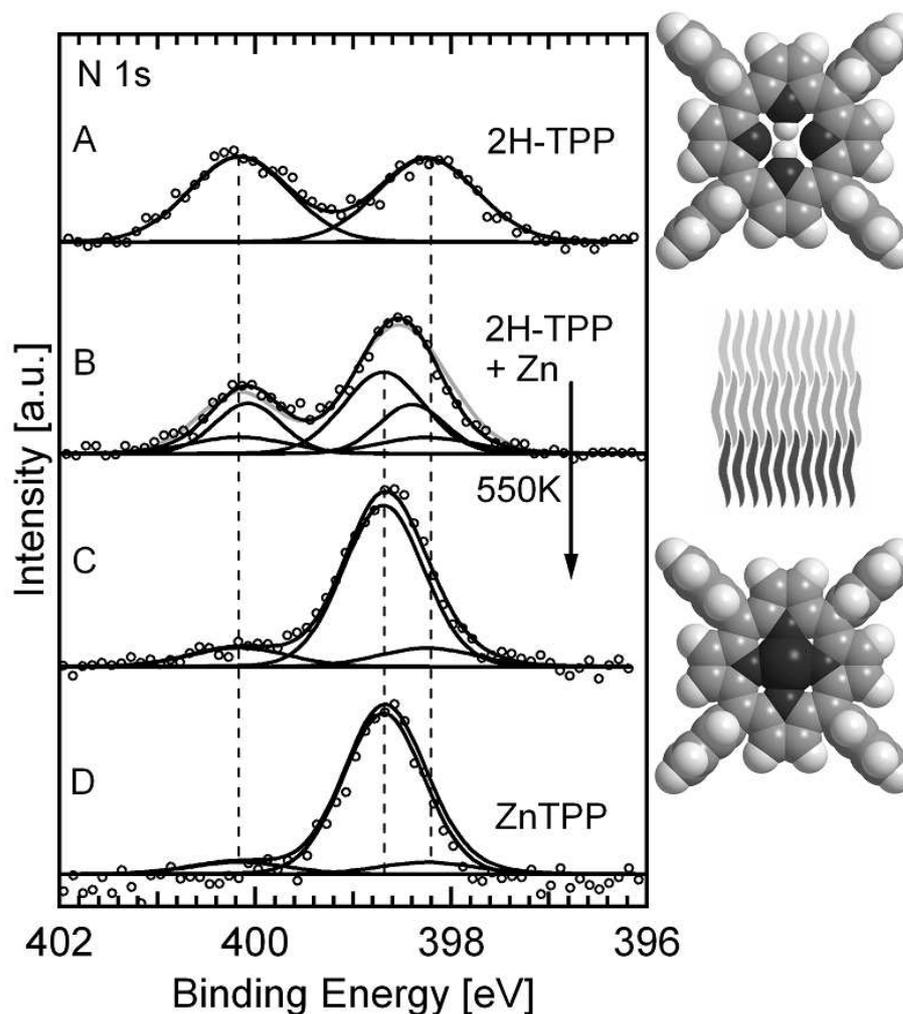


Abbildung 7.3: N 1s-Spektren der Metallierung mit Zn von (A) einer Monolage 2H-TPP und nach Aufdampfen von (B) 0.064ML Zn. Die graue Linie zeigt eine Linienprofilanpassung mit den Signalen der freien Base und dem Signal von ZnTPP, die schwarze Linie mit einem angenommenen Intermediat (SAT-Komplex). (C) 2H-TPP + Zink nach Heizen auf 550K. (D) Referenzspektrum von ZnTPP.

Dies bestätigt die Vermutung einer Aktivierungsbarriere und die Theorie eines Intermediats in Form eines SAT-Komplexes. Eine genaue Erläuterung des Reaktionsmechanismus und weiterer Nachweise für diesen erfolgt in Kapitel 7.2.3.

7.2.2 2H-TPP auf Zink

Es stellt sich nun die Frage, wie die Metallatome in die Porphyrintaschen gelangen. Grundsätzlich sind zwei Möglichkeiten denkbar.

Die Metallatome könnten bei Aufdampfprozess die Porphyrine direkt treffen, d.h. sie müssten durch das Potential der Porphyrinschicht auf eine Flugbahn gelenkt werden, welche mehr oder weniger exakt in der Porphyrintasche endet. Jedoch ist es sehr viel plausibler, dass die Metallatome die porphyrinvorbedeckte Ober-

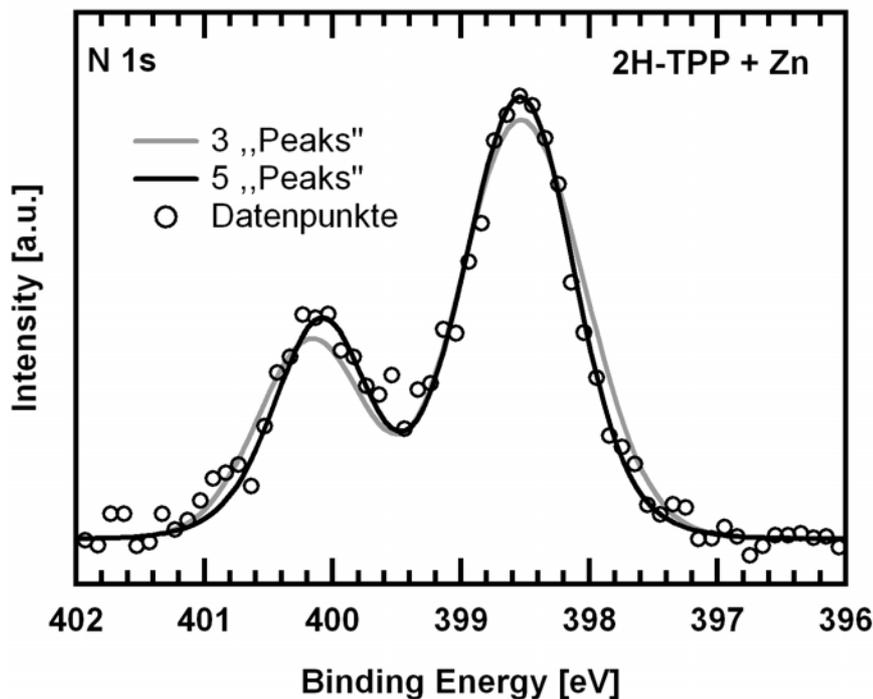


Abbildung 7.4: N 1s-Spektrum der Metallierung mit Zn von einer Monolage 2H-TPP nach Aufdampfen von 0.064ML Zn. Die graue Linie zeigt eine Linienprofilanpassung mit den Signalen der freien Base und dem Signal von ZnTPP. Die schwarze Linie eine Linienprofilanpassung mit einem angenommenen Intermediat (SAT-Komplex).

fläche an beliebigen Stellen treffen und vermutlich auf der Silberoberfläche zum liegen kommen. Anschliessend müssten die Metallatome durch Diffusion auf der Oberfläche zu den Porphyrintaschen wandern und von diesen aufgenommen werden. Um zwischen diesen beiden Fällen zu unterscheiden, wurde eine Präparation mit umgekehrtem Weg gewählt, d.h. zuerst wurde Zink auf die Oberfläche aufgebracht und dieses anschließend von einer Porphyrinschicht überdeckt, was einer Komplexierung anstatt einer Metallierung entspricht. Danach wurde auf 550K geheizt. Wie in Abbildung 7.5 zu sehen, entsteht zuerst ein Mischsignal aus freier Base, SAT-Komplex und ZnTPP (7.5A), welches nach Heizen auf 550K in das metallierte Porphyrin übergeht (Abb. 7.5B) und bis auf einen größeren Rest an freier Base identisch mit der Referenz (Abb. 7.5C) ist⁴.

Vergleicht man das Spektrum der Komplexierung vor dem Heizen (Abb. 7.5A) mit dem der Metallierung (Abb. 7.3B bzw. 7.4), so ist bei ersterer weniger ZnTPP gebildet und ebenfalls eine geringere Menge des SAT-Komplexes vorhanden. Dafür ist aber noch eine große Menge an freier Base zu sehen. Dies weist dar-

⁴ Vermutlich wandert während des Heizens ein Teil des Zinks in den Silberkristall. Silber und Zink bilden Legierungen, welche bei 550K bis zu 40 Gewichts-% Zink enthalten können [137]. Somit steht weniger Zink zur Komplexierung zur Verfügung. Folglich wird das Porphyrin nicht vollständig metalliert.

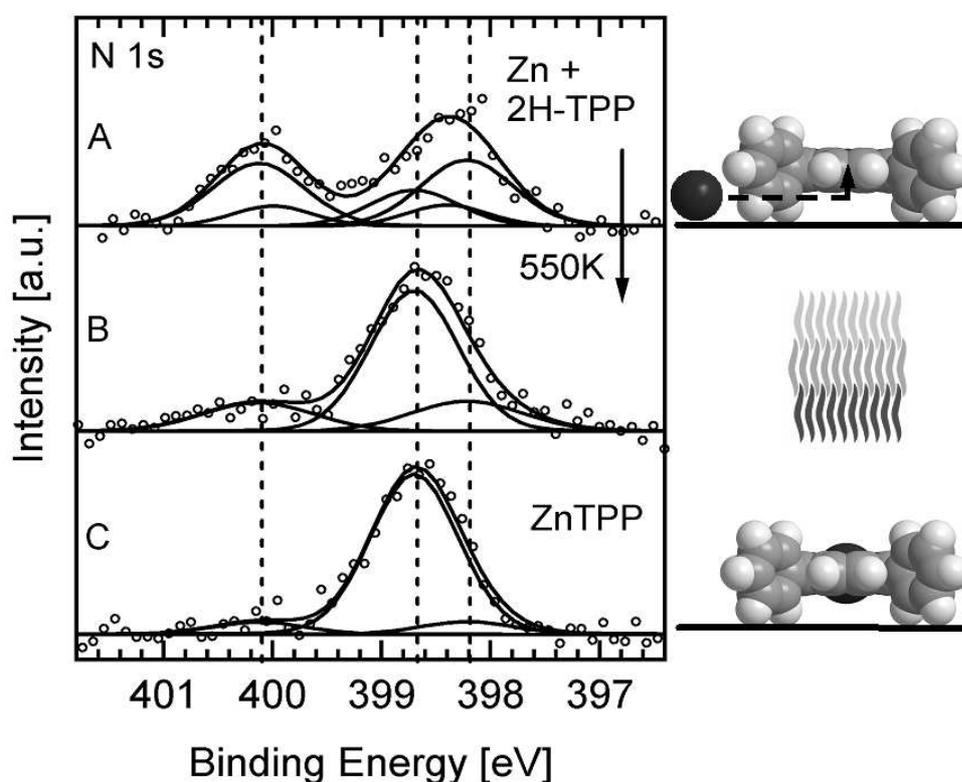


Abbildung 7.5: N 1s-Spektren der Metallierung mit Zn von (A) einer Monolage 2H-TPP auf einer mit 0.037ML Zn vorbelegten Ag(111)-Oberfläche und (B) nach Heizen auf 550K. (C) Referenzspektrum von ZnTPP.

auf hin, dass die Bedampfung mit 2H-TPP einen weniger effizienten Weg zur sofortigen Metallierung bzw. zur Koordination an das Porphyrin darstellt. Grund hierfür könnte sein, dass das Zink auf der reinen Silberoberfläche sich in Inseln sammelt und erst dann an die Unterseite des Porphyrins koordiniert, wenn die Temperatur und damit die Mobilität der Adsorbate erhöht wird. Ein kleiner Teil des Zinks kann aber anscheinend vom Porphyrin aufgenommen werden. Vermutlich ist außerdem die aufgedampfte Porphyrinschicht partiell ungeordnet, da sie nicht getempert wurde. Deshalb besteht die Möglichkeit, dass ein Anteil der Porphyrinmoleküle nicht flach auf der Oberfläche liegt, somit eine ungünstige Lage einnimmt und das Zink nicht koordinieren kann.

Bei der Metallierung (Kap. 7.2.1) gestaltet sich dieser Prozess umgekehrt: Das Porphyrin liegt bereits auf der Silberoberfläche und koordiniert einen Großteil der Zinkatome, während diese über die Oberfläche diffundieren.

In jedem Fall zeigen die Experimente, dass die Adsorption des Zinks auf die Silberoberfläche und die anschließende Koordination des Porphyrins den Hauptreaktionsweg darstellt, d.h. das Porphyrin ist in der Lage, Zink von der Silberoberfläche aufzunehmen. Direkte Treffer der Zinkatome in die Porphyrintaschen

oder Treffer im Bereich des Porphyrinrings mit unmittelbarer Koordination des Zinkatoms stellen dann einen Nebenreaktionsweg dar. Die treibende Kraft für diese außergewöhnliche Reaktion ist die Reaktionsenergie der Komplexbildung, welche mit 318kJ/mol (76kcal/mol)⁵ [134]⁶ mehr als zwei mal so groß ist, wie die Bindungsenergie von Zink auf Silber mit $\approx 150\text{kJ/mol}$ (36kcal/mol)⁷.

Anzumerken ist, dass weder bei der Metallierung noch bei der Komplexbildung Silberporphyrine gefunden wurden. Da Silber normalerweise nicht die Oxidationsstufe +II annimmt, wie sie für einen Porphyrinliganden ohne weiteren Axialliganden notwendig ist, ist dies auch nicht zu erwarten. Dies ist auch durch Vergleich der Ionisationspotentiale von 21.48eV für Ag^{2+} und 17.96eV für Zn^{2+} ersichtlich [139].

7.2.3 Der Reaktionsmechanismus der Metallierung

Um den Reaktionsmechanismus der Metallierung aufzuklären, wurden von Shubina *et al.* [140] DFT-Rechnungen durchgeführt und mit experimentellen Daten verglichen. Es ergibt sich eine dreistufige Reaktion mit zwei Übergangszuständen. Abbildung 7.6 zeigt als erstes Zwischenprodukt den SAT-Komplex, bei dem Zink bereits an die Stickstoffe des Porphyrins koordiniert und die Wasserstoffe noch an den pyrrolischen Stickstoffen gebunden sind. Dieser Zustand wird ohne Aktivierungsbarriere aus nebeneinander vorliegendem Porphyrin und Zink erreicht ($\Delta G = -138\text{kJ/mol}$ (-33.0kcal/mol)⁸). Zur weiteren Reaktion müssen die Wasserstoffe von den Stickstoffen abgespalten werden. Dies geschieht, indem die Wasserstoffe zum Zink wandern, wobei zunächst nur ein Wasserstoff an das Zinkatom bindet. Die Aktivierungsbarriere für diesen Schritt beträgt $\Delta G^\ddagger = 137\text{kJ/mol}$ (32.6kcal/mol), wodurch dieser der reaktionsbestimmende ist ($\Delta G = -59\text{kJ/mol}$ (-14.1kcal/mol))⁹. Beim letzten Reaktionsschritt wandert der zweite Wasserstoff ebenfalls zum Zinkatom, wo er mit dem ersten Wasserstoff zu molekularem H_2 reagiert und abgespalten wird ($\Delta G^\ddagger = 16\text{kJ/mol}$ (3.7kcal/mol), $\Delta G = -154\text{kJ/mol}$ (-36.7kcal/mol)). An dieser Stelle findet auch die formale Oxidation des Zinkatoms und die Reduktion des Wasserstoffes statt.

Das erste Zwischenprodukt entspricht dem bereits genannten SAT-Komplex und sollte wegen der hohen Aktivierungsbarriere von 32.8kJ/mol spektroskopisch

⁵Die Energien sind sowohl in kJ/mol als auch in kcal/mol (kursiv in Klammern) angegeben um einen Bezug zu den Abbildungen zu ermöglichen.

⁶Gasphasenrechnung

⁷Da bis jetzt keine Bindungsenergie von Zink auf Silber veröffentlicht wurde, muss auf ein ähnliches System zurückgegriffen werden um die Bindungsenergie abzuschätzen. Dies wäre Zink auf $\text{Cu}(111)$, wofür die Bindungsenergie eben 150kJ/mol beträgt [138].

⁸Alle Werte im Text entsprechen B3LYP/6-31G(d)

⁹Hier kommt es auch zu einer Verdrehung des Porphyrinringes

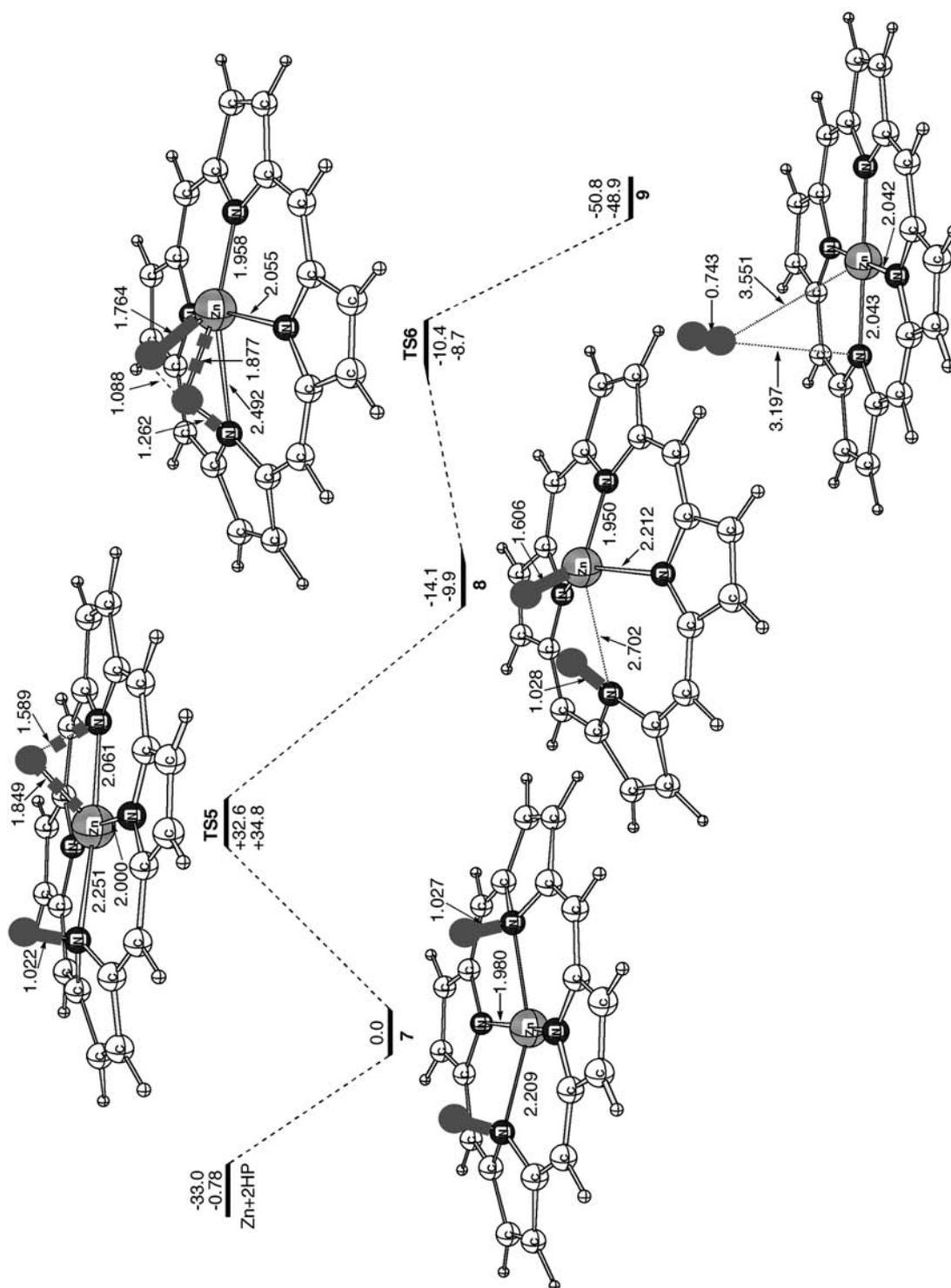


Abbildung 7.6: Mechanismus der Metallierung von ZnTPP. Energien in kcal/mol. Dichtefunktionale und Basissätze (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ. [134] Die Wasserstoffe der pyrrolischen Stickstoffe sind hervorgehoben.

nachweisbar bzw. beobachtbar sein. Für das N 1s-XP-Spektrum führt die Annahme dieses SAT-Komplexes in der Tat zu einer besseren Linienprofilanpassung (vgl. Abb. 7.4), jedoch können die Einzelsignale der drei nebeneinander vorliegenden Spezies (freie Base, SAT-Komplex, ZnTPP) nicht aufgelöst werden. Um die Existenz des SAT-Komplexes zu untermauern wurden deshalb zusätzlich Zn $2p_{3/2}$ -Spektren aufgenommen (Abb. 7.7).

Spektrum 7.7A zeigt 0.043ML Zn(0) auf der Silberoberfläche (1021.6eV). Das Signal für Zn(II)TPP ist um 0.7eV zu größeren Bindungsenergien verschoben (1022.2eV, Abb. 7.7D). Das Signal der Metallierung vor dem Heizen auf 550K hat eine Bindungsenergie von 1021.9eV (Abb. 7.7B) und liegt damit zwischen dem Zink(0)- und dem Zink(II)-Signal. Das Zinkatom befindet sich also zwischen den Oxidationsstufen 0 und +II, was mit der Annahme eines SAT-Komplexes als Übergang vom unkoordinierten Zink in den Porphyrinkomplex konform ist.

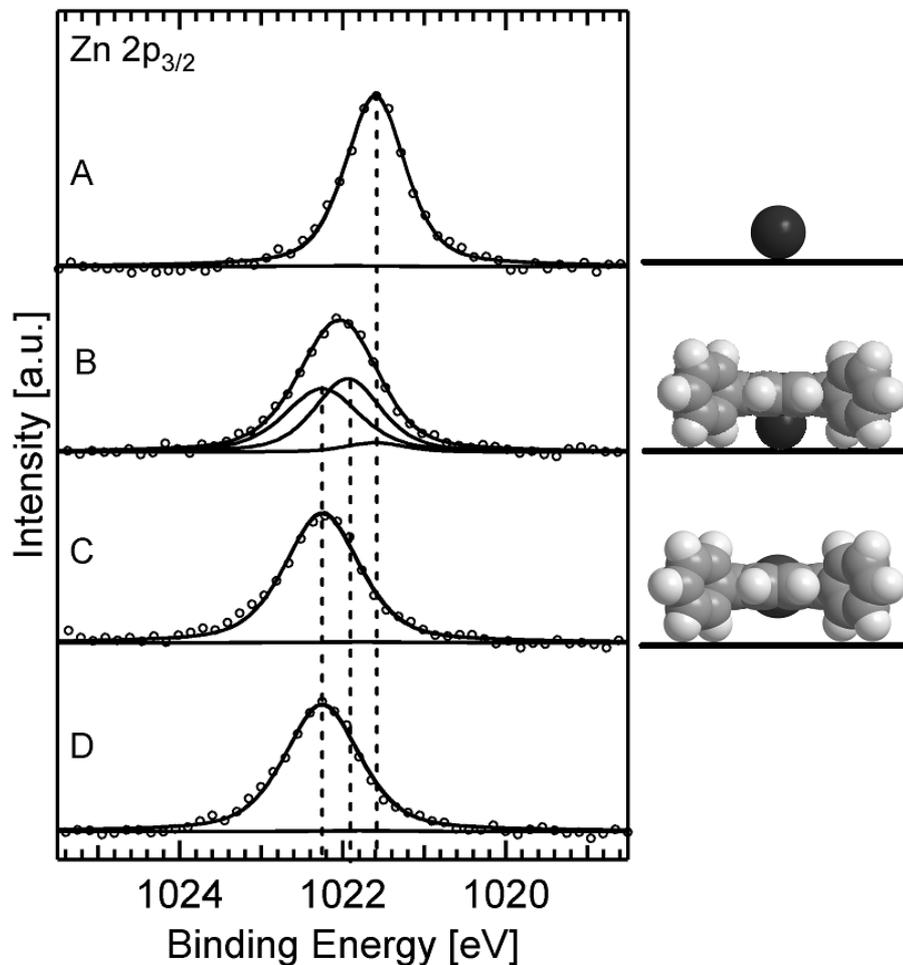


Abbildung 7.7: Zn $2p_{3/2}$ -Spektren der Metallierung mit Zn. (A) 0.043ML Zn auf Ag(111). (B) Aufdampfen von 0.036ML Zn auf 2H-TPP und (C) heizen auf 550K. (D) Referenzspektrum von ZnTPP

So lässt sich das Spektrum 7.7B auch mit den Signalen von ZnTPP, Zn(0) und einem neuen, dem SAT-Komplex zugeordneten Signal „fitten“. Das Intensitätsverhältnis von SAT-Komplex zu ZnTPP in Spektrum 7.7B (1:1) wurde dem N 1s-Spektrum (Abb. 7.3B) entnommen.

Ein letzter Nachweis für den SAT-Komplex ist die Metallierung des Porphyrins mit Zink bei niedrigen Temperaturen. Führt man die Metallierung bei 115K durch, so ergibt sich ein N 1s-Spektrum welches der freien Base entspricht, obwohl eine stöchiometrische Menge Zink aufgebracht wurde (Abb. 7.8A). Die Reaktion ist praktisch eingefroren, noch bevor das erste Zwischenprodukt, der SAT-Komplex, gebildet werden kann.

Erst nach Erwärmen auf 300K wandelt sich die freie Base teilweise in den SAT-Komplex und das ZnTPP um (Abb. 7.8B) und bei 550K vollständig in das Zinkporphyrin (Abb. 7.8C). Durch die niedrige Temperatur ist die Diffusion der Zinkatome stark eingeschränkt und diese können nicht mit den Porphyrinzentren reagieren. Erst bei höheren Temperaturen führt die Diffusion der Zinkatome zur Komplexbildung. Die Bildung des SAT-Komplexes ist in diesem Fall von der Diffusion der Zinkatome auf der Silberoberfläche kontrolliert.

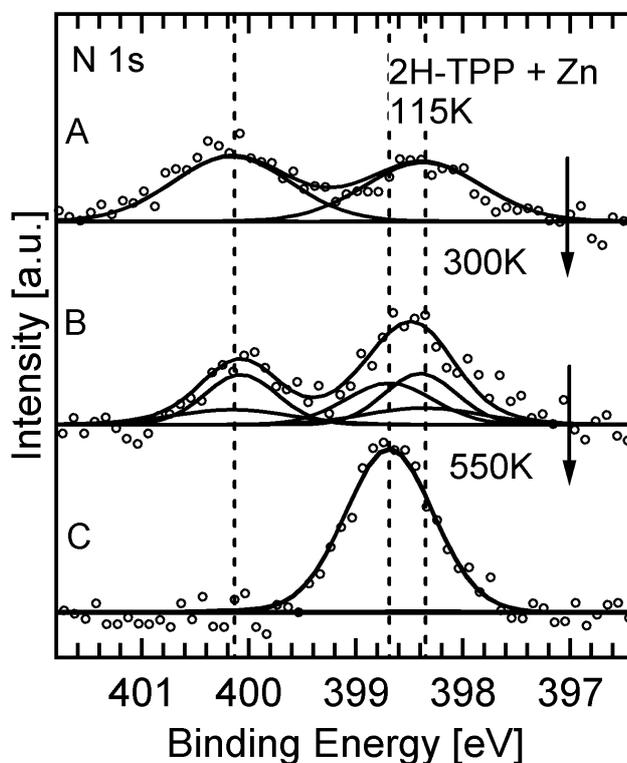


Abbildung 7.8: N 1s-Spektren der Metallierung mit Zn von einer vorgelegten Monolage 2H-TPP nach Aufdampfen von 0.04ML Zn bei (A) 115K, (B) nach Heizen auf 300K für 30s und (C) Heizen auf 550K.

Bemerkenswert ist, dass bei diesem Tieftemperaturexperiment nach Erwärmen auf 300K mehr SAT-Komplex als ZnTPP gebildet (2:1) wird im Gegensatz zur Metallierung bei Raumtemperatur (1:1) oder bei der Komplexbildung (1:1)¹⁰. Zwar kann ein Unterschied der Intensitäten auch aufgrund der Statistik der N 1s-Spektren und der damit verbundenen Variabilität der Linienprofilanpassung verursacht sein, jedoch erscheint der Unterschied der Intensitätsverhältnisse trotz dieser Einschränkung signifikant. Dies könnte bedeuten, dass während des Bedampfens mit Zink ein weiterer Reaktionsweg vorhanden ist, der bei niedrigen Temperaturen gehemmt wird. Andererseits ist aber auch zu beachten, dass beim Tieftemperatur-Experiment die Temperatur von 300K nur für 30s gehalten wurde und danach wieder eingekühlt wurde. Demnach könnte die Reaktion noch nicht soweit fortgeschritten sein, wie bei der Präparation bei Raumtemperatur.

Neben dem spektroskopischen Nachweis der SAT-Spezies sollte auch die Desorption des molekularen Wasserstoffes mittels TPD nachweisbar sein. Zu diesem Zweck wurde die freie Base deuteriert¹¹, eine Monolage präpariert und bei niedrigen Temperaturen ($\approx 110\text{K}$) Zink aufgebracht (0.046ML). Anschliessend wurde ein TD-Spektrum mit einer Heizrate von 5K/s aufgenommen. Abbildung 7.9 zeigt dieses mit einem Signalmaximum bei ca. 510K.

Hierbei muss man anmerken, dass die extrem kleine Bedeckung des Zinkions von 0.037ML für das zu detektierende D₂ wahrscheinlich noch kleiner wird, da bereits bei Aufdampfvorgang des Zinks teilweise ZnTPP entsteht, wie in vorhergehenden Experimenten beschrieben (Kap. 7.2.1 und 7.2.2). Dies führt zu einer sehr kleinen Intensität des Messsignals.

Nach der Gleichung von Redhead (2.46) ergibt sich somit eine Aktivierungsenergie von $E^\ddagger = 31\text{kcal/mol}$ bzw. eine freie Aktivierungsenthalpie¹² von $G^\ddagger = 134\text{kJ/mol}$ (32kcal/mol). Beide Werte sind in Übereinstimmung mit den theoretischen Werten von $E^\ddagger = 157\text{kJ/mol}$ (37.4kcal/mol) [140] bzw. $G^\ddagger = 137\text{kJ/mol}$ (32.8kcal/mol), wenn man die Qualität des Messsignals aufgrund der geringen Bedeckung des Deuteriums berücksichtigt. Weiterhin kann der Unterschied zwischen Theorie und Experiment auch durch den Einfluss der Silberoberfläche be-

¹⁰Die Signale bei der Komplexbildung haben weniger Anteil an der Gesamtintensität, da noch hauptsächlich freie Base vorhanden ist, nämlich 65%.

¹¹D₂ ist besser zu messen als H₂, da H₂ im UHV auch immer im Restgas enthalten ist. Der Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien von 2H-TPP und 2D-TPP ist bei vorliegender Messgenauigkeit vernachlässigbar.

¹²Zu diesem Zweck wurde die Gleichung nach Redhead modifiziert, indem man die Eyring-Gleichung $k_n = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right)$ verwendet anstatt der Arrhenius-Gleichung (2.41). Für die Bedingung $dr/dt = 0$ am Signalmaximum erhält man dann $\Delta G^\ddagger = RT_{\text{max}} \left[\ln \frac{k_B T_{\text{max}}^2}{h \cdot \beta} - \ln \frac{\Delta G^\ddagger}{RT_{\text{max}}} \right]$. Hier ist keine Annahme über den Frequenzfaktor nötig. Der zweite Term kann analog zur Redhead-Gleichung genähert werden und hat den Wert 3.42.

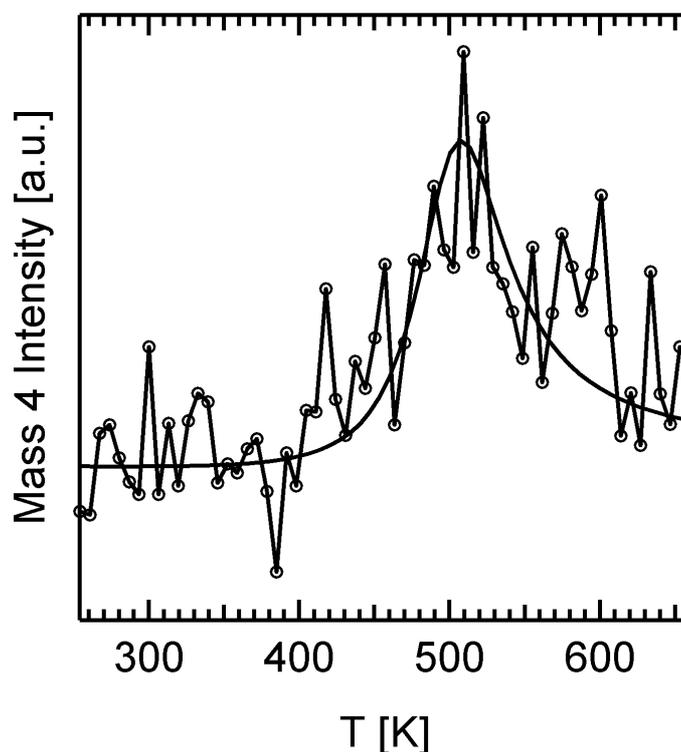


Abbildung 7.9: TPD von D_2 nach Aufdampfen von 0.046ML Zn auf eine Monolage 2H-TPP.

dingt sein, wobei anzumerken ist, dass die Oberfläche nicht zwingend für eine erfolgreiche Metallierung notwendig ist, wie Versuche an Multilagengestrukturen gezeigt haben (Kap. 7.3.2).

Zusammengefasst kann durch die Experimente und die Theorie ein plausibler Reaktionsmechanismus formuliert werden:

Zunächst treffen die Zinkatome auf der Silberoberfläche auf und reagieren, während sie über die Oberfläche diffundieren, mit dem Porphyrin zum SAT-Komplex. Dann wandern die Wasserstoffatome in einem aktivierten Prozess von den pyrrolischen Stickstoffatomen zum Zentralmetall um dort zu rekombinieren und als H_2 abzuspalten. Dabei wird das Zink oxidiert und der Wasserstoff reduziert. Man kann davon ausgehen, dass dieser Mechanismus auch für andere Metalle gültig ist, zumindest für die 3d-Übergangsmetalle. Im Unterschied zur Metallierung mit Zink existiert jedoch bei Eisen und Cobalt keine bzw. eine nur sehr kleine Aktivierungsbarriere, welche einen spektroskopischen Nachweis des Intermediats (SAT-Komplex) zulässt [134].

7.3 Fe(II)-Porphyrin

Nach den gründlichen Untersuchungen zur Metallierung von Porphyrinen mit Cobalt und Zink unter UHV-Bedingungen wurde mit der Metallierung durch Eisen ein System untersucht, bei dem keine Referenz greifbar ist. Hierbei waren die Erkenntnisse der vorhergehenden Metallierungen wertvolle Hilfen zur Interpretation der Daten, da ansonsten keine Vergleichsdaten vorlagen.

Die Metallierung von Porphyrinen mit Eisen eröffnet den Weg zu Untersuchungen der Adsorption kleiner Moleküle an Eisenporphyrinen (Kap. 8), da durch die Oxidationsempfindlichkeit der Fe(II)-Porphyrine eine Herstellung in Lösung und anschliessendes Einschleusen in die UHV-Kammer nicht möglich ist. Der Beweggrund für Untersuchungen an Eisenporphyrinen ist vorwiegend deren fundamentale, biochemische Bedeutung als prosthetische Gruppe in vielen Proteinen (Hämoglobin, Cytochrom). Die UHV-Umgebung kann dazu genutzt werden, die Bindungsverhältnisse innerhalb des Porphyrins und zwischen Porphyrin und anderen Molekülen ohne den störenden Einfluss von Lösungsmitteln zu charakterisieren.

7.3.1 Metallierung einer Monolage

Bei der Metallierung von 2H-TPP durch Eisen wurde analog der Metallierungen mit Zink und Cobalt vorgegegangen (Kap. 7.1 und 7.2). Nach der Präparation der 2H-TPP-Monolage wurde sukzessiv Eisen aufgedampft und sowohl Spektren der N 1s-Region als auch der Fe 2p_{3/2}-Region aufgenommen. Die N 1s-Spektren zeigen eine erfolgreiche, stufenweise Metallierung, welche nach 0.041ML Eisen nicht mehr weiter voranschreitet (Abb. 7.10A-D)¹³. Die Zugabe eines fast fünfachen Überschusses und anschliessendes Heizen auf 550K führt zu keiner weiteren Erhöhung des Metallierungsgrades von $(76 \pm 11)\%$ ¹⁴ (Abb. 7.10E). Das Signal verschiebt jedoch um 0.1eV zu kleineren Bindungsenergien; die Stickstoffe des Porphyrins erhalten also Elektronendichte zurück. Dies kann ein Hinweis auf einen axialen Liganden sein, der bereits beim Entstehen des Eisenporphyrinkomplexes anlagert. Dafür spricht die hohe Reaktivität von Eisen(II)-Porphyrinen. Als axiale

¹³Im Gegensatz zu anderen N 1s-Spektren wurde hier ein an den Untergrund angepasstes Polynom nach Stadler [105] abgezogen. Die hieraus berechneten Werte für den Metallierungsgrad unterscheiden sich nicht signifikant von Werten, welche nach Abzug eines linearen, schrägen Untergrundes ermittelt wurden. Jedoch erhalten die Signale eine geringe Asymmetrie, welche ansonsten nicht vorhanden ist. Andererseits ist die Linienprofilanpassung von besserer Qualität, d.h. der χ^2 -Wert ist kleiner.

¹⁴Der im Vergleich zu Zink niedrige Metallierungsgrad ist wahrscheinlich dem konkurrierenden Prozess zur Inselbildung zuzuschreiben, wobei die Eiseninseln anscheinend nicht so leicht aufgelöst werden können, wie die Zinkinseln (Kap. 7.2.3). Eine genaue Diskussion folgt später in diesem Kapitel

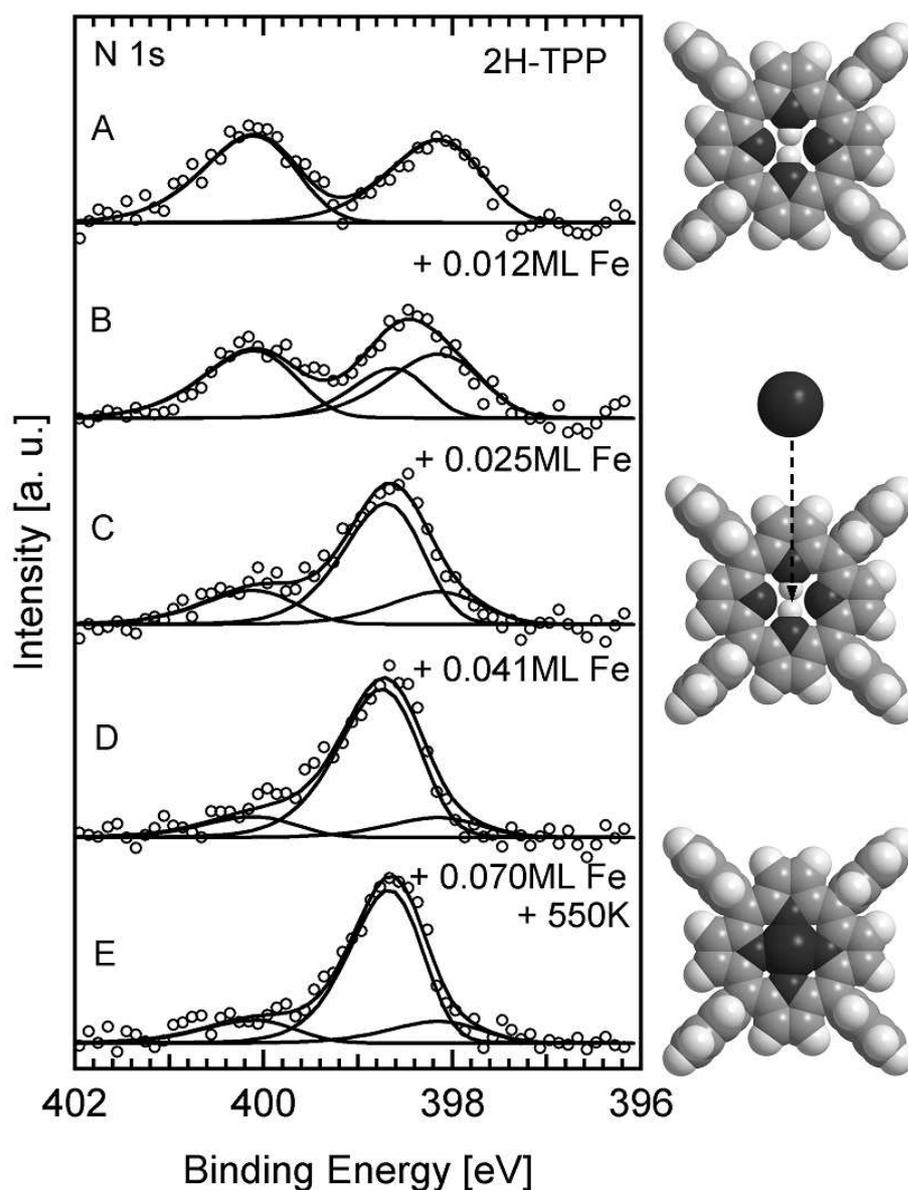


Abbildung 7.10: N 1s-Spektren der Metallierung mit Fe von (A) einer Monolage 2H-TPP und nach Aufdampfen von (B) 0.012ML Fe (C) 0.025ML Fe, (D) 0.041ML Fe und (E) von nach einem Überschuss Eisen (0.190ML) und anschliessendem Heizen auf 550K resultierenden 0.070ML

Liganden kommen zunächst Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Frage. Ersteres befindet sich im Restgas der Kammer und verfügt über eine extrem hohe Affinität zu Eisen, letzteres wird nach dem Reaktionsmechanismus der Metallierung (Kap. 7.2.3) am Metallzentrum gebildet. Adsorption von CO ist jedoch unwahrscheinlich, da weder ein Signal im O 1s-Spektrum noch im C 1s-Spektrum¹⁵ auszumachen ist. Die geringe Verschiebung der Bindungsenergien (0.1eV für Stickstoff

¹⁵Ein CO-Signal im C 1s-Spektrum würde wahrscheinlich vom Porphyrinsignal überdeckt werden.

und 0.04eV für Eisen; beide zu höheren Bindungsenergien) ist andererseits aber konform mit der Eigenschaft des COs als starker π -Akzeptor (Rückbindung)¹⁶. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass aufgrund der geringen Mengen an CO im Restgas nur an einen kleinen Teil der Porphyrinmoleküle der Monolage CO koordiniert und die Verschiebung um 0.1eV ein Mischspektrum aus FeTPP und Fe(CO)(TPP) darstellt.

Für den Fall von Wasserstoff sind in der Literatur keine Porphyrinhydridintermediate oder Ähnliches bekannt. Dies schliesst zwar die Existenz eines solchen Komplexes nicht kategorisch aus, macht diese aber unwahrscheinlich, zumal auch keine Veränderungen im Fe 2p_{3/2}-Spektrum zu sehen sind. Dieses sollte eine Fe(0)-Porphyrinspezies oder Vergleichbares zeigen bzw. andeuten, was nicht beobachtet wird. Hier könnten weitere Experimente, wie z.B. CO-Adsorption hilfreich sein. Zuletzt besteht auch die Möglichkeit einer oberflächeninduzierten Verschiebung aufgrund einer durch das Heizen bedingten höheren Ordnung der Porphyrine.

Den Fe 2p_{3/2}-Spektren ist zu entnehmen, dass sich durch die Metallierung keine offensichtliche Verschiebung des Signals weg von der typischen Fe(0)-Position von Fe-Atomen auf der Silberoberfläche ergibt (Abb. 7.11A-E). Außerdem führt das Heizen nach der Zugabe eines Eisenüberschusses von 0.190ML zu einer Eisenmenge von nominell 0.070ML (Abb. 7.11D). Dies liegt vermutlich daran, dass das Eisen auf der Silberoberfläche durch die darüber liegende Porphyrinschicht gedämpft wird. Ein weiterer Grund könnte eine teilweise Einkapselung des Eisens durch Silber sein, d.h. Silber wandert über die unkomplexierte Eisensubmonolage [141, 142].

Prinzipiell kann davon ausgegangen werden, dass die Metallierung erfolgreich ist, da ansonsten die N 1s-Spektren nicht den Übergang von zwei Signalen zum typischen Metalloporphyrinsignal (hier 398.8eV) zeigen würden. Jedoch kann die Metallierung nicht über einen höheren Grad hinaus, als $(76 \pm 11)\%$ durchgeführt werden, was dafür spricht, dass ein konkurrierender Prozess vorhanden ist, welcher die weitere Metallierung verhindert. Eine Möglichkeit wäre, dass die Eisenatome bestrebt sind, Inseln zu bilden, welche im Gegensatz zum Zink (Kap. 7.2) stabiler sind und nicht zugunsten der Komplexierung aufgelöst werden. Bei kleinen Mengen an Eisen wären dann noch genug unmetallierte Porphyrinmoleküle vorhanden, dass die Eisenatome den Komplexierungsprozess bevorzugen, d.h. die Wahrscheinlichkeit zur Komplexierung ist bei großen Mengen freier Base sehr hoch. Bei größeren Mengen Eisen relativ gesehen zur verbleibenden Menge

¹⁶CO ist ein starker π -Akzeptor und schwacher σ -Donor. Die Netto-Elektronendichtever-schiebung sollte also in Richtung des COs gehen, folglich müsste der Eisenporphyrinkomplex Elektronendichte abgeben; die Bindungsenergien für Eisen und periphere Atome, wie Stickstoff, sollten erhöht werden.

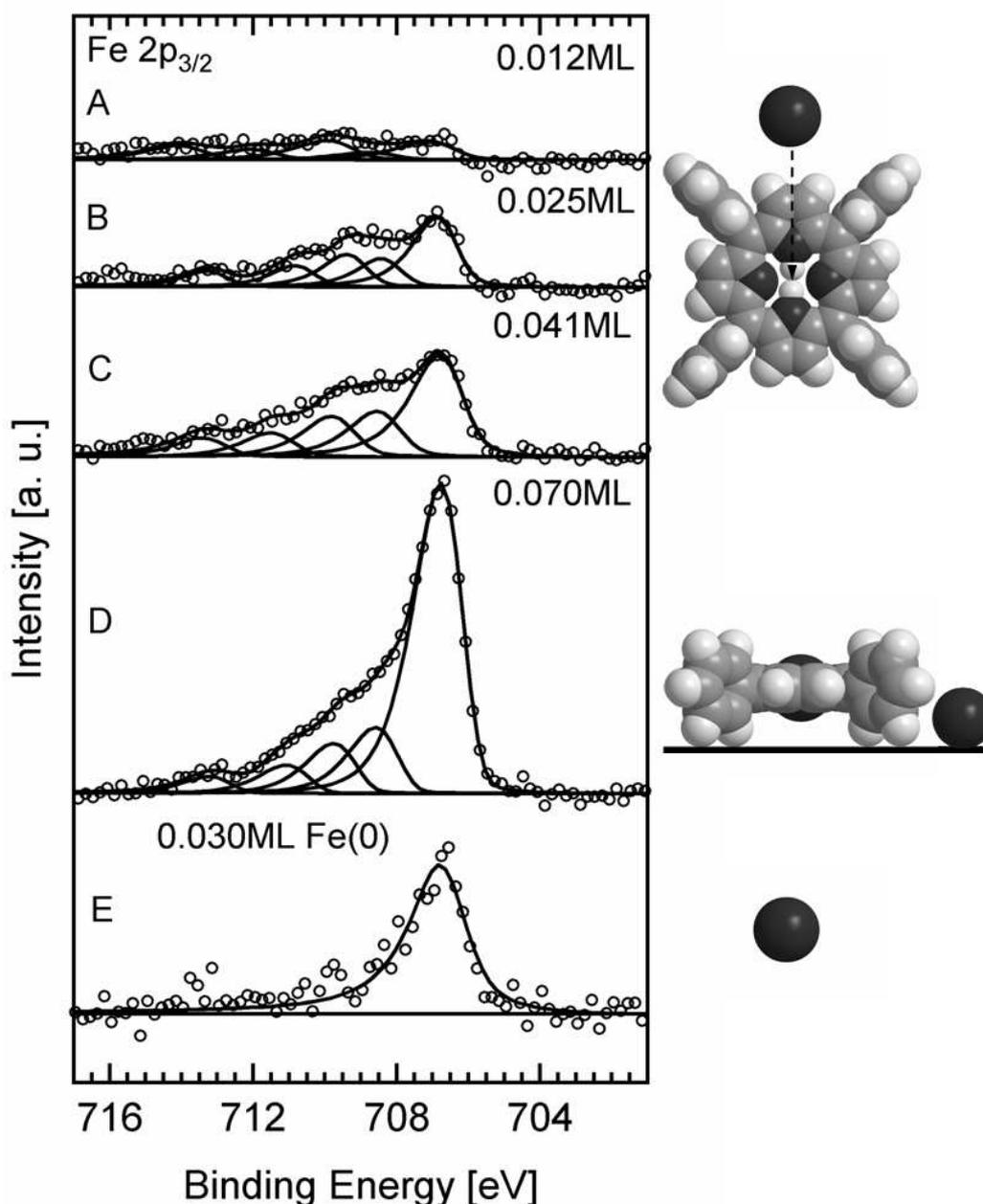


Abbildung 7.11: Fe $2p_{3/2}$ -Spektren der Metallierung mit Fe von einer Monolage 2H-TPP nach Aufdampfen von (A) 0.012ML Fe (B) 0.025ML Fe, (C) 0.041ML Fe (D) nach einem Überschuss Eisen und anschliessendem Heizen auf 550K resultierenden 0.070ML und (E) 0.030ML Fe auf Ag(111).

an freier Base würde dagegen der Inselbildungsprozess überhand nehmen, da die Wahrscheinlichkeit zur Komplexierung sinken muss. Inselbildung wird auch von Buchner *et al.* [114] vermutet, was in STM-Aufnahmen durch Ansammlungen von helleren, höher liegenden Porphyrinen zu sehen ist und als unter den Porphyrinen liegende Eisenatome interpretiert wird.

Da für FeTPP keine Referenz zur Verfügung steht, also außerhalb der UHV-

Kammer hergestelltes Eisenporpyhrin, musste auf andere Vergleichsgrößen zur Bestimmung der aufgedampften Eisenmengen ausgewichen werden. Diese wurden auf zwei verschiedene Arten bestimmt (siehe auch Kap. 4.4). Zum einen wurden die von Buchner *et al.* [114] bestimmten Werte Θ_{STM} durch Vergleich des Metallierungsgrades übernommen (Tab. 7.1). Die Eisenmengen wurden hierbei mit einer Quarzmikrowaage bestimmt. Zum anderen wurden mit Hilfe der Sensitivitätsfaktoren von Briggs [28] XP-Spektren der aufgedampften Eisenmengen mit der Cobaltmenge einer CoTPP-Monolage verglichen ($\Theta_{\text{Fe}\leftrightarrow\text{Co}}$). Schließlich wurde hieraus der Mittelwert gebildet ($\bar{\Theta}$). Der Metallierungsgrad $\text{Met}_{\text{FeTPP}}$ wurde aus den N 1s-Spektren ermittelt.

	Aufdampfzeit t in s	$\Theta_{\text{Fe}\leftrightarrow\text{Co}}$	Θ_{STM}	$\bar{\Theta}$	$\text{Met}_{\text{FeTPP}}$ in [%]
2HTPP + Fe	5	0.013 ± 0.006	0.011 ± 0.005	0.012 ± 0.006	23 ± 11
	10	0.013 ± 0.006	0.011 ± 0.005	0.012 ± 0.006	45 ± 11
	15	0.027 ± 0.006	0.023 ± 0.005	0.025 ± 0.006	61 ± 11
	20	0.031 ± 0.006	0.026 ± 0.005	0.029 ± 0.006	70 ± 11
	25	0.044 ± 0.006	0.037 ± 0.005	0.041 ± 0.006	76 ± 11
	30	0.049 ± 0.006	0.041 ± 0.005	0.045 ± 0.006	71 ± 11
+ 550K	120	0.076 ± 0.006	0.064 ± 0.005	0.070 ± 0.006	73 ± 11
Fe	20	0.033 ± 0.006	0.028 ± 0.005	0.030 ± 0.006	—

Tabelle 7.1: Fe-Mengen der Metallierung von 2H-TPP, bestimmt durch Vergleich mit Cobaltspektren unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren [28] ($\text{ML}_{\text{Fe}\leftrightarrow\text{Co}}$), durch Vergleich des FeTPP-N 1s-Signals mit STM-Aufnahmen [112] (ML_{STM}), Mittelwert ($\bar{\text{ML}}$) und der Metallierungsgrad Θ_{FeTPP} .

Den Standardfehlern wurde eine mit der aufgedampften Eisenmenge linear verlaufende Metallierung zu Grunde gelegt (zumindest bis die Metallierung nicht mehr weiter zunimmt, also bis $\approx 76\%$). Alle Bedeckungsbestimmungen zeigen einen relativ großen Standardfehler von 0.005ML bzw. 0.006ML ; der Fehler der Metallierung beläuft sich auf $\pm 11\%$. Da die Zahl der Messwerte klein ist und gerade bei kleinen Aufdampfzeiten die bestimmten Eisenmengen vermutlich einem großen Fehler unterliegen, wurde ein Gauß-Test zur Güte der Werte durchgeführt [143]. Dieser gibt die Wahrscheinlichkeit an, mit der ein Messwert außerhalb der Standardabweichung liegt, also eine Fehlmessung darstellt. Um die Messwerte bei verschiedenen Aufdampfzeiten¹⁷ vergleichen zu können wurde der Koeffizient aus Metallierungsgrad Θ_{FeTPP} und Aufdampfzeit t gebildet (Tab. 7.2, siehe auch Abb. 7.12).

¹⁷Aufdampfparameter siehe Kap. 4.4

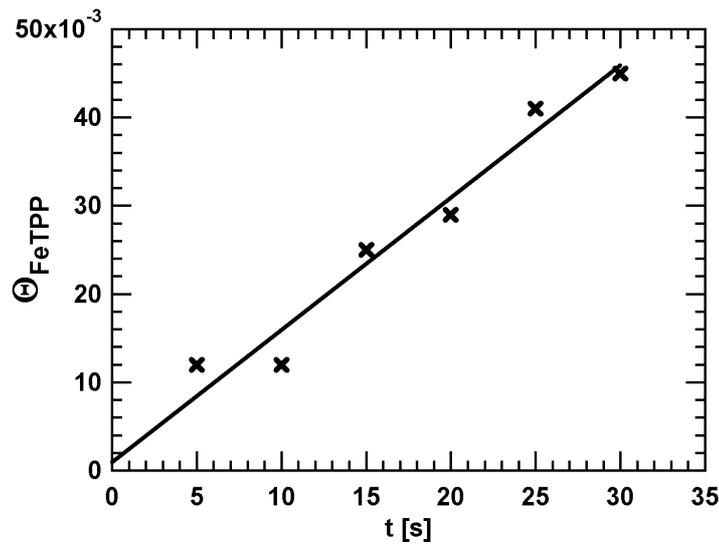


Abbildung 7.12: Auftragung des Metallierungsgrades von 2H-TPP mit Eisen gegen die Aufdampfzeit an Eisen.

Aufdampfzeit t in s	$\bar{\Theta}$	Fehl-messung	Met _{FeTPP} in %	Met _{FeTPP} / t	Fehl-messung
5	0.012 ± 0.006	100%	23 ± 11	0.046	99%
10	0.012 ± 0.006	0.5%	45 ± 11	0.045	96%
15	0.025 ± 0.006	58%	61 ± 11	0.041	67%
20	0.029 ± 0.006	10%	70 ± 11	0.035	7%
25	0.041 ± 0.006	46%	76 ± 11	0.030	0.2%
30	0.045 ± 0.006	21%	71 ± 11	—	—

Tabelle 7.2: Gauß-Test der Metallierung mit Eisen: Aufdampfzeit in Sekunden, Bedeckung $\bar{M}L$ und Wahrscheinlichkeit einer Fehlmessung, Metallierungsgrad, Koeffizient aus Metallierungsgrad und Aufdampfzeit und Wahrscheinlichkeit einer Fehlmessung

Hieraus kann man zwei Aussagen ableiten:

Erstens sind die berechneten Metallierungsgrade (Signalfläche FeTPP/Signalfläche freie Base) bei größeren Eisenmengen zuverlässiger, als bei kleineren. Dies leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass das N 1s-Signal des Eisenporphyrins mit steigender Eisenmenge auf Kosten der Signale der freien Base ebenfalls ansteigt und ein durch die Statistik der Spektren bedingter Fehler bei einer kleinen Signalfläche (kleiner Zähler) stärker wirkt, als bei großen (großer Zähler).

Zweitens sind die errechneten Mengen an aufgedampften Eisen relativ unsicher. So ist der Wert bei 10s mit nahezu 100%iger Wahrscheinlichkeit innerhalb der Standardabweichung, jedoch müsste für einen Komplexierungsgrad von 0.45 eine Eisenmenge von mindestens 0.016ML aufgedampft worden sein, was fast außerhalb des Standardfehlers liegt. Daher sind die Wertepaare der Gaußtests von Eisenmenge und Komplexierungsgrad zu betrachten. Hier erweist sich der Wert von

0.029ML mit 10% am sichersten. Dies ergäbe eine Eisenmenge von 0.0073ML pro fünf Sekunden Aufdampfzeit, also $0.036(5)\text{ML} \pm 0.006\text{ML}$ Eisen für einen Metallierungsgrad von 76%, was fast der stöchiometrischen Menge entspricht und mit den Ergebnissen von Buchner *et al.* [114] übereinstimmt.

Es wird betont, dass es sich bei dieser Betrachtung um Wahrscheinlichkeiten handelt, also die Messung selbst bei einer Chance für eine Fehlmessung von beispielsweise 95% trotzdem richtig sein kann. Daher sind auch sämtliche Eisenmengen mit den gemittelten experimentellen Werten \overline{ML} angegeben und nicht weiter korrigiert. Nichtsdestotrotz unterstützt diese Betrachtung, dass die indirekt berechneten Eisenmengen im Rahmen des Fehlers richtig sind.

Die Metallierung kommt also nach Zugabe von $0.041\text{ML} \pm 0.006\text{ML}$ Eisen und einem Metallierungsgrad von $(76 \pm 11)\%$ zum Stehen. Bei weiterer Zugabe von Fe ist keine weitere Metallierung zu beobachten, da die Inselbildung überhand nimmt, was vermutlich kinetische Gründe hat. Eine andere Möglichkeit wäre, dass durch im Verdampfungsprozess im Elektronenstrahlverdampfer erzeugte Metallionen die Porphyrinmoleküle chemisch verändern, wodurch diese nicht mehr metalliert werden können (siehe auch Kap. 7.4).

7.3.2 Metallierung einer Multilage

Nach den umfassenden Untersuchungen der Metallierung in der Monolage wurde auch ein Experiment zur Multilagenmetallierung durchgeführt um einen etwaigen Einfluß der Silberoberfläche abschätzen zu können. Hierzu wurden 20 ML 2H-TPP vorgelegt und anschließend sukzessiv zwei mal 0.12ML und ein mal 0.25ML Eisen aufgedampft, insgesamt 0.49ML. Eine für die Komplexierungsreaktion stöchiometrische Menge Eisen bezogen auf 20ML freie Base entspricht 0.74ML. Damit sollten bei 100%iger Ausbeute nacheinander 17%, 33% und 67% des Porphyrins komplexiert sein. Betrachtet man die N 1s-Spektren in Abbildung 7.13, so ergeben sich Komplexierungsgrade von 34% für 0.12ML Eisen, 45% für 0.25ML Eisen und 50% für 0.49ML Eisen¹⁸.

Dies zeigt zum einen, dass das Eisen nicht durch alle Porphyrinmonolagen hindurchwandert, da ansonsten der Metallierungsgrad nach Aufdampfen von 0.12ML Eisen maximal 17% betragen dürfte. Vermutlich wird eine große Menge Eisen von den oberen Porphyrinlagen abgefangen, bevor es die weiter unten liegenden Porphyrinschichten erreicht¹⁹. Zum anderen ist auch in der Multilage, wie schon für

¹⁸Die Eisenmengen wurden durch Vergleich der Aufdampfzeiten mit denen der Metallierung der Monolage bestimmt.

¹⁹Eine andere Möglichkeit wäre, dass das Eisen bevorzugt in die unteren Lagen wandert, um dort das Porphyrin zu komplexieren. Die oberen unkomplexierten Porphyrinschichten würden dann die komplexierten Schichten dämpfen. Jedoch wäre dann weniger Eisen in den im Verlauf des Kapitels vorgestellten Fe 2p_{3/2}-Spektren zu sehen. Daher kann dieser Fall ausgeschlossen

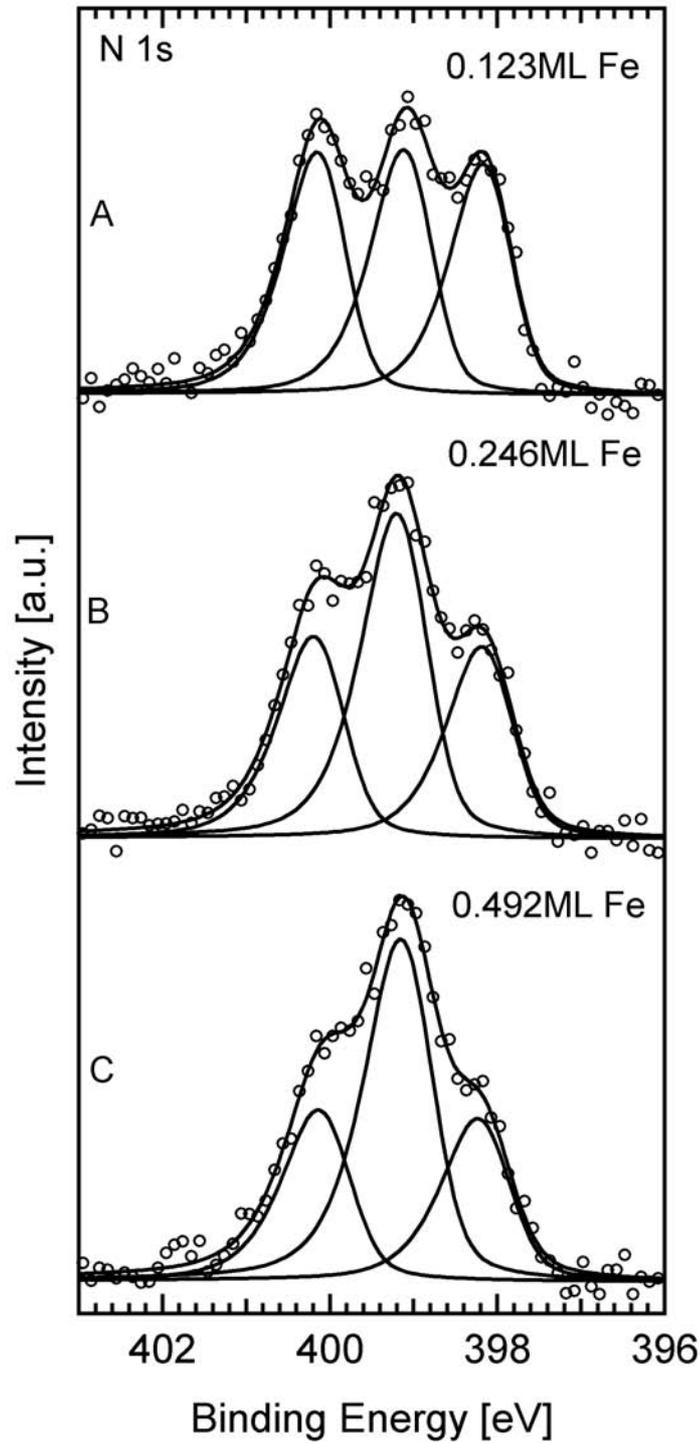


Abbildung 7.13: N 1s-Spektren der Metallierung mit Fe von 20 Monolagen 2H-TPP nach Aufdampfen von (A) 0.12ML Fe (B) 0.25ML Fe und (C) 0.49ML Fe.

die Monolage festgestellt, die Metallierung nicht vollständig, d.h. es liegt auch Fe(0) vor, da der berechnete Metallierungsgrad von 67% nicht erreicht wird, sondern nur 50%. Wieviel Fe(0) vorliegt kann mit den N 1s-Spektren nicht geklärt werden.

werden. Man erkennt jedoch, dass die Metallierung prinzipiell in der Multilage möglich und somit die Silberoberfläche nicht notwendig ist bzw. die Metallierung auch in der Gasphase funktioniert.

Vergleicht man die Ausbeute für die Multilage in Bezug auf Eisen²⁰ von 75% (0.5/0.67) mit der Ausbeute der Monolage von 68% (0.76/1.11), so ergibt sich ein geringer Unterschied. Der leicht höhere Metallierungsgrad der Multilage, bei der kein Einfluss der Silberoberfläche vorhanden ist, spricht dafür, dass die vermutete Inselbildung auf der Silberoberfläche (Kap. 7.3.2) die weitere Metallierung der Monolage verhindert. Hierbei muss man berücksichtigen, dass der Unterschied der Ausbeuten auch vom Fehler bei der Bestimmung des Metallierungsgrades herrühren kann. Aber auch ein gleich hoher Metallierungsgrad von Multi- und Monolage würde einen unwesentlichen Einfluss der Silberoberfläche nahe legen.

Abbildung 7.14 zeigt die korrespondierenden Fe 2p_{3/2}-Spektren der Metallierung der Multilage. Spektrum 7.14B ist geeignet um die Struktur des Gesamtsignals zu analysieren. Man erkennt ein Hauptsignal bei 707.4eV und eine Satellitenstruktur zu höheren Bindungsenergien mit vier Schultern bei 708.4 (sehr schwach), 709.6, 711.0 und 713.4eV. Hieraus ergeben sich bei einer Linienprofilanpassung Signalpositionen bei 707.3, 708.6, 710.0, 711.5 und 713.6eV.

Diese Positionen verschieben bei den Spektren 7.14A und 7.14C leicht, die prinzipielle Signalstruktur bleibt jedoch erhalten. Die Zuordnung der Signale gestaltet sich schwierig, da keine Referenz vorhanden ist. Nimmt man das Multilagenspektrum von CoTPP als Vorbild, so kann die Multiplettaufspaltung durch verschiedene Endzustände und damit verbundene Spinkopplungen begründet sein. Zwar besitzt Fe(II) eine d⁶-Konfiguration und hätte in der Ligandenfeldbetrachtung (Kap. 3.5.3) zunächst eine geschlossene Schale, jedoch sind in der Literatur DFT-Rechnungen und Experimente beschrieben, welche zwei ungepaarte Elektronen im 1e_g-Orbital (³A_{2g}) [61, 68] angeben. FeTPP liegt also als *high-spin*-Komplex vor und würde demnach wie das Cobaltporphyrin in zwei Endzustände aufspalten. Zusätzlich kann davon ausgegangen werden, dass bei FeTPP analog zu CoTPP das Signal der ersten Porphyrinlage der Multilage von den darunter befindlichen Lagen energetisch abweicht. Dies würde zumindest vier der fünf Signale erklären, wobei anzumerken ist, dass, wie schon in Kapitel 6.2.2 beschrieben, das Gesamtsignal vermutlich aus noch mehr Einzelsignalen besteht. Das fünfte und größte Signal bei 707.3eV liegt bei einer Energie, welche typisch für Fe(0) ist [122]²¹. Da man aus den N 1s-Spektren weiß, dass auch nicht komplexiertes Eisen vorliegen muss, ist dieses Signal zunächst zumindest anteilig einer unkomplexierten Fe(0)-

²⁰= (gemessener Metallierungsgrad) / (durch die angebotene Menge an Eisen theoretisch erreichbarer Metallierungsgrad).

²¹Pulverproben

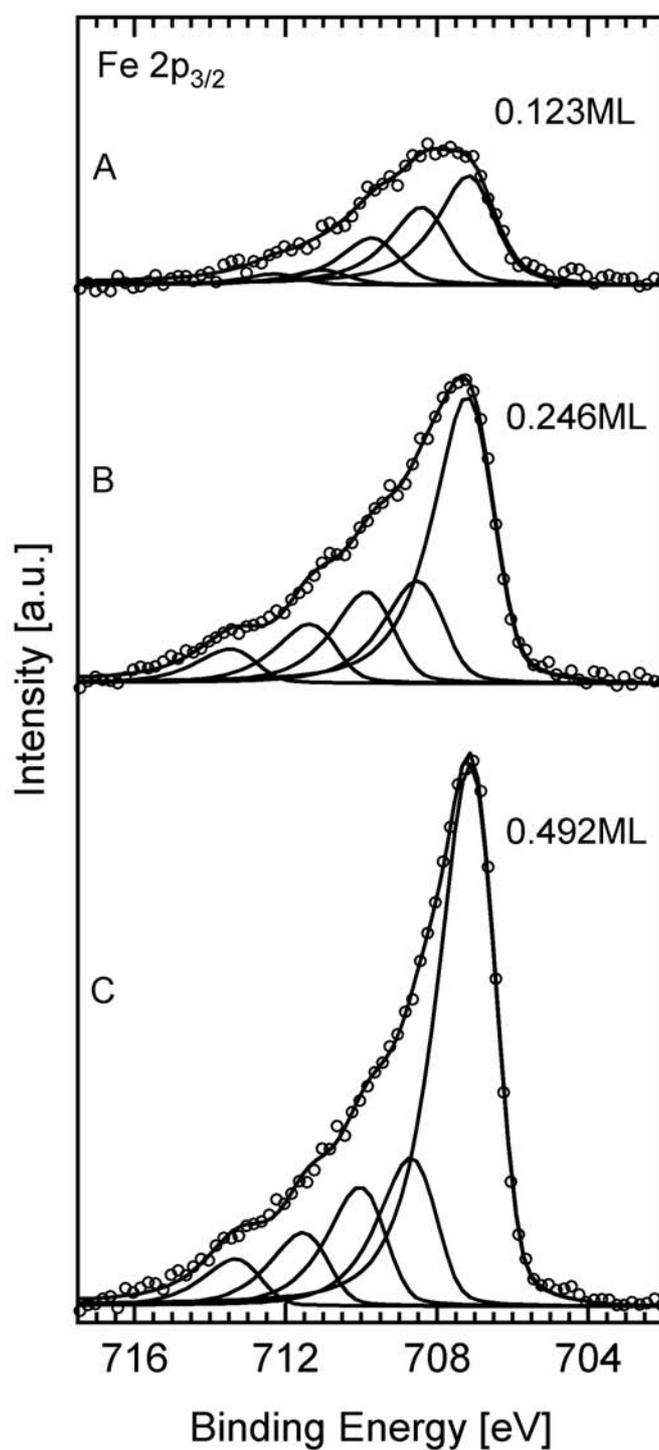


Abbildung 7.14: Fe 2p_{3/2}-Spektren der Metallierung mit Fe von 20 Monolagen 2H-TPP nach Aufdampfen von (A) 0.12ML Fe (B) 0.25ML Fe und (C) 0.49ML Fe.

Spezies zuzuordnen, welche wahrscheinlich auf der Porphyrinschicht aufwächst²².

²²Eine weitere Möglichkeit wäre, dass das Eisen auf der Silberoberfläche zum liegen kommt. Angesichts der 20ML an freier Base müsste das Eisensignal dann aber extrem stark gedämpft sein bzw. wäre wahrscheinlich nicht mehr nachweisbar.

Vergleicht man nun die Signalflächen der Fe $2p_{3/2}$ -Spektren mit denen der N 1s-Spektren unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren nach Briggs [28], so ergeben sich Verhältnisse wie in Tabelle 7.3. Dabei sind die Koeffizienten des Gesamtsignals (*Fe $2p_{3/2}$ Gesamt*), der Differenz aus Gesamtsignal und dem Signal bei 707.3eV (*Fe $2p_{3/2}$ ohne Fe(0)*) und des aus dem Metallierungsgrad der N 1s-Spektren zu erwartenden Signals (*FeTPP-Menge aus N 1s*) bezüglich der vier Stickstoffatome des Porphyrins angegeben.

Fe-Menge in ML	Fe $2p_{3/2}$ Gesamt	Fe $2p_{3/2}$ ohne Fe(0)	Fe erwartet	N 1s
0.123	1.57	0.90	0.34	4
0.246	2.35	1.17	0.45	4
0.492	3.02	1.32	0.50	4

Tabelle 7.3: Intensitätsverhältnisse der Fe $2p_{3/2}$ -Spektren mit, ohne Fe(0)-Signal (Abb. 7.12), erwartetes Verhältnis (aus N1s-Spektren) und N 1s-Spektren (Abb. 7.11) unter Berücksichtigung der Sensitivitätsfaktoren nach Briggs [28].

Das Fe $2p_{3/2}$ -Gesamtsignal zeigt bei allen drei Eisenmengen zu große Verhältnisse von Fe : N mit 1.57 : 4, 2.35 : 4 und 3.02 : 4. Zieht man nun testweise das vermeintliche Fe(0)-Signal bei 707.3eV ab (vgl. Kap. 6.2.3), ergeben sich bessere, aber immer noch nicht mit den N 1s-Spektren konforme Verhältnisse von 0.90 : 4, 1.17 : 4 und 1.32 : 4. Es ist daher davon auszugehen, dass in den verbleibenden vier Eisensignalen noch Anteile anderer Eisenspezies vorhanden sind, welche weder dem FeTPP zugeordnet werden können, noch einem unkomplexierten bzw. metallischen Fe(0). Denkbar sind hier Eisenatome, welche an die Phenylringe der Porphyrine koordiniert sind oder an das Eisenion von FeTPP angelagert sind. In beiden Fällen sollte sich eine Verschiebung zu höheren Bindungsenergien ergeben, also in den Bereich der FeTPP-Multiplettstruktur und einen Beitrag zu den Signalen leisten. Jedoch sind auch unzählige andere Möglichkeiten gegeben, die Signale verschiedenen Eisenspezies zuzuordnen, weswegen die angegebenen Vorschläge, wenn auch plausibel, als spekulativ zu betrachten sind. Nichtsdestotrotz kann der Abzug des Signals bei 707.3eV einen ersten Eindruck vermitteln, wie das Multilagenspektrum des Eisenporphyrins vermutlich aussieht (Abb. 6.12B, Kap. 6.2.3). Hier könnte eine Multilagenmetallierung mit Cobalt hilfreich sein, da dann eine Referenz vorhanden wäre.

Vergleicht man die Gesamtintensitäten der drei aufgedampften Eisenmengen, so ergibt sich ein Verhältnis von $I_{0.123\text{ML}} : I_{0.246\text{ML}} : I_{0.492\text{ML}} = 1 : 2.09 : 2.85$. Während für die ersten beiden Eisenmengen die Verdopplung auch in den Intensitäten der Spektren widerspiegelt wird, entspricht die Intensität des letzten Spektrums nicht der aufgedampften Eisenmenge. Dies rührt wahrscheinlich daher, dass durch

die relativ große Menge an Eisen, welches vorwiegend als Fe(0) vorliegt, die darunterliegenden Schichten gedämpft werden. Alternativ könnte das Eisen auch teilweise in tiefer liegende Porphyrinlagen wandern, welche aufgrund des flachen Emissionswinkels nicht mehr detektiert werden können.

7.4 Vergleich der Metallierungen mit Cobalt, Zink und Eisen

Prinzipiell ist die Metallierung einer Porphyrinmonolage mit allen drei Metallen, Co, Zn und Fe, möglich, wobei die Ausbeuten unterschiedlich sind. So erreicht man Ausbeuten von 78% für Cobalt, 70% für Zink und 69% für Eisen bezogen auf die aufgedampfte Menge Metall. Die erreichbaren Metallierungsgrade ergeben sich zu 84% für Cobalt, 81% für Zink und 76% für Eisen. Für Zink und Cobalt ist zu beachten, dass die mit den XP-Spektren bestimmten Metallierungsgrade der Referenzen, also direkt aufgedampftes CoTPP und ZnTPP, 88%, respektive 90% betragen. Dies entspricht auch den durch NMR bestimmten Metallierungsgraden [108]. Somit ergeben sich relative Ausbeuten von 95% (CoTPP) bzw. 90% (ZnTPP). Alle Ausbeuten und Metallierungsgrade sind wahrscheinlich noch mit einem systematischen Fehler behaftet, welcher sich durch die Untergrundkorrektur der N 1s-Spektren ergibt. Dieser sollte aber die Metallierungsgrade eher erniedrigen, als erhöhen, da durch den Abzug eines linearen Untergrunds vermutlich noch eine Restintensität der Plasmonsatelliten [105] im Spektrum verbleibt, welche sich in einem vermeintlich größeren Anteil an freier Base niederschlägt. Man kann also davon ausgehen, dass die Metallierung größer ist, als es die quantitative Auswertung der XP-Spektren angibt. Bei FeTPP ist kein Vergleich mit einer Referenz möglich.

Somit zeigen alle drei Metalle ein relativ gutes Komplexierungsvermögen. Nichtsdestotrotz ergeben sich kleinere Unterschiede, die einer genaueren Betrachtung bedürfen.

Da auf Oberflächen aufgedampfte Metalle zur Inselbildung neigen und es dafür auch Hinweise bei der Porphyrinmetallierung gibt [114], ist es sehr wahrscheinlich, dass alle drei Metalle Inselbildung anstreben. Nimmt ab einem bestimmten Metallierungsgrad der Prozess der Inselbildung überhand, da nur noch wenige nicht metallierte Porphyrinmoleküle vorhanden sind, könnte dies die unvollständigen Metallierungen erklären. Der Unterschied der Metallierungsgrade zwischen den verschiedenen Metallen muss dann seinen Ursprung in der unterschiedlichen Natur dieser haben, wie der Bindungsstärken der Metalle innerhalb der Inseln. So ist die Zn-Zn-Bindung mit 110kJ/mol (*26kcal/mol*) [144] relativ schwach und so-

mit ein Aufbrechen der Inseln durch Heizen auf 550K möglich, wie in Kapitel 7.2.2 beschrieben. Die dennoch unvollständige Metallierung des Porphyrins kann hierbei durch Abwandern geringer Zinkmengen in das Volumen des Silberkristalls erklärt werden (Legierungsbildung), welche dann nicht mehr einer Komplexierung zur Verfügung stehen.

Die Aufnahme der Metallatome von der Silberoberfläche durch die Porphyrinmoleküle ist nach eingehender Diskussion in den letzten Kapiteln auch für Eisen und Cobalt anzunehmen. Während aber für die fast vollständige Metallierung mit Cobalt kein Heizen notwendig ist, führt bei Eisen selbst eine Temperaturerhöhung auf 550K zu keiner weiteren Erhöhung des Metallierungsgrades. Eine Erklärung wäre, dass die thermische Energie nicht ausreicht die Eisenatome aus den Inseln auf der Silberoberfläche herauszulösen. Da die Bindungsenergie der Eisenatome innerhalb der Eiseninseln nicht bekannt ist, kann jedoch keine genaue Aussage über die notwendige thermische Energie zur Auflösung der Eiseninseln getroffen werden. Betrachtet man als grobe Richtwerte die Sublimationsenergien von Eisen (363.4kJ/mol (86.7kcal/mol)) und Zink (122.6kJ/mol (29.3kcal/mol)) [60], ist für die Auflösung der Eiseninseln wahrscheinlich eine sehr viele höhere Temperatur notwendig im Vergleich zu Zink. Zwar ist die Abschätzung unsicher, da das Metallatom zur Metallierung des Porphyrins nicht vollständig in die Gasphase übergehen muss²³, jedoch zeigt dies, dass mit 550K bei weitem nicht die nötige Energie erreicht ist, die benötigt würde um die Eiseninseln aufzulösen.

Hier stellt sich die Frage, warum Cobalt eine effizientere Metallierung zeigt, obwohl dessen Sublimationsenergie mit 392.7kJ/mol [60] ähnlich der von Eisen ist. Dies könnte einerseits bedeuten, dass Cobalt aufgrund nicht näher bekannter Gründe eine geringere Tendenz zur Inselbildung zeigt, oder dass die Abschätzung über die Sublimationsenergie zu unsicher ist, also die Silberoberfläche doch eine stärkere Rolle bei der Metallierung spielt. Der Einfluß der Silberoberfläche kann andererseits nicht so stark sein, dass die Metallierung nur durch die Oberfläche ermöglicht wird, da ansonsten keine Metallierung der Multilage möglich wäre (Kap. 7.3.2).

Eine weitere Möglichkeit, warum das Porphyrin sich nicht vollständig metallieren lässt, wäre, dass ein Teil der Porphyrinmoleküle in veränderter Form vorliegen, d.h. eine chemisch veränderte Struktur besitzen. Dies könnte z.B. durch beim Verdampfungsprozess im Elektronenstrahlverdampfer entstehende Metallionen geschehen.

Abschliessend sei noch auf die Energieschemata der Metallierung von T. Shubi-

²³Vermutlich bewirkt die Silberoberfläche einen günstigeren Reaktionspfad, erniedrigt also die Aktivierungsenergie. Somit wäre die vollständige Sublimation, also die vollständige Desorption von der Silberoberfläche der Grenzfall.

na [134, 140] eingegangen:

Diese zeigen die Metallierungen mit Fe (Abb. 7.15), Co (Abb. 7.16), Ni, Cu (Abb. 7.17) und Zn (Abb. 7.18). Während Zink, Nickel und Kupfer einen Übergangszustand (TS5 (Zn), TS7 (Ni), TS9 (Cu)) zeigen, also einen aktivierten Prozess darstellen, ist für Cobalt und Eisen keine bzw. nur eine sehr geringe Aktivierung notwendig (TS1 (Co), TS3 (Fe)). Durch die notwendige Aktivierung bei den ersten drei Metallen, sollte das erste Intermediat spektroskopisch nachweisbar sein, was bisher für Zink geschehen ist (vgl. Kap. 7.2) [134]. Für Cobalt und Eisen hingegen ist dies aufgrund der kaum vorhandenen Aktivierungsbarriere nicht möglich.

Der zweite Übergangszustand fehlt oder ist nur schwach aktiviert; somit ist das zweite Intermediat nicht nachweisbar.

Die Reaktionsenergien der Gesamtreaktion betragen nach den DFT-Rechnungen

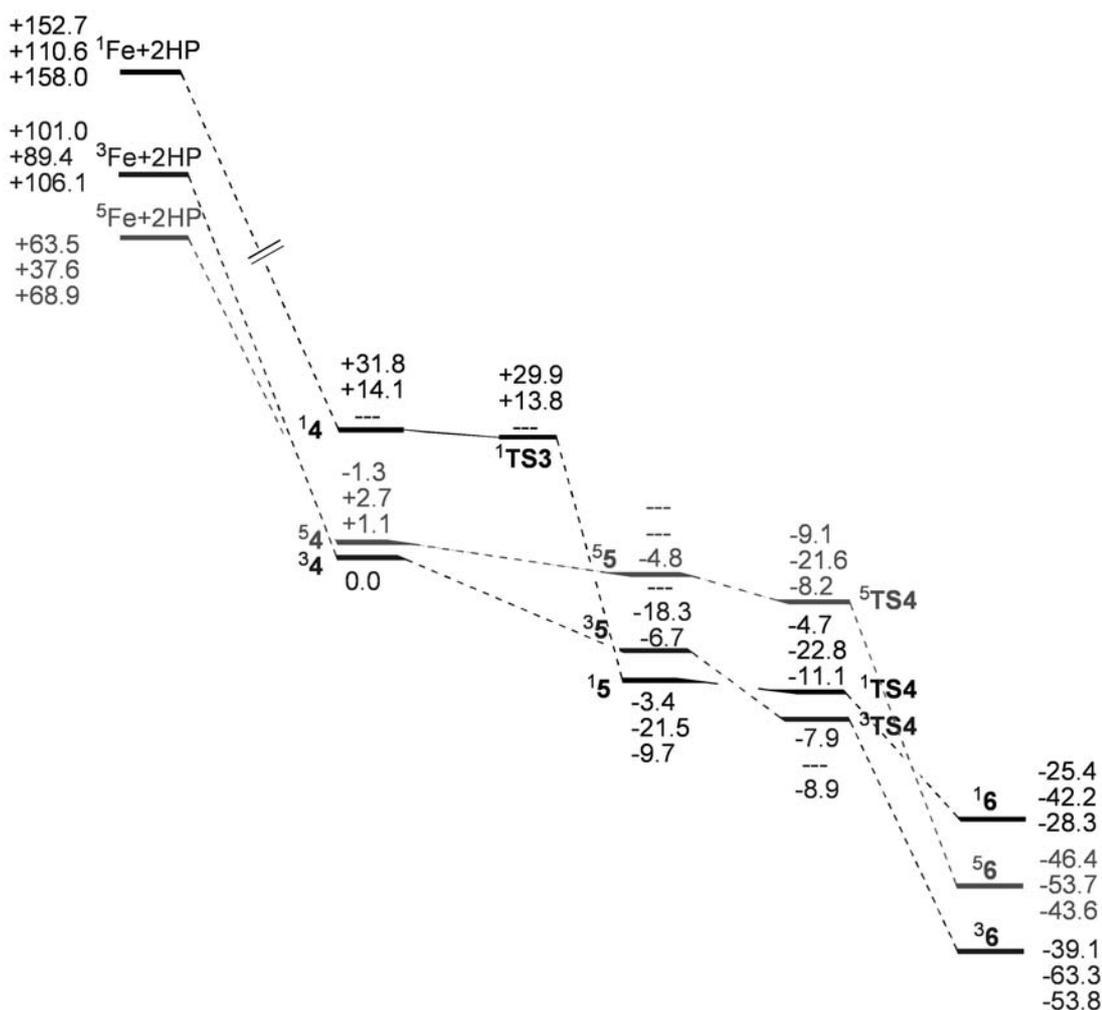


Abbildung 7.15: Energieschema der Metallierung [134] von FeTPP mit verschiedenen Spinzuständen (Singulett, Triplet und Quintett). Energien in kcal/mol. Dichtefunktionale und Basissätze (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ und B3LYP*/6-31G(d).

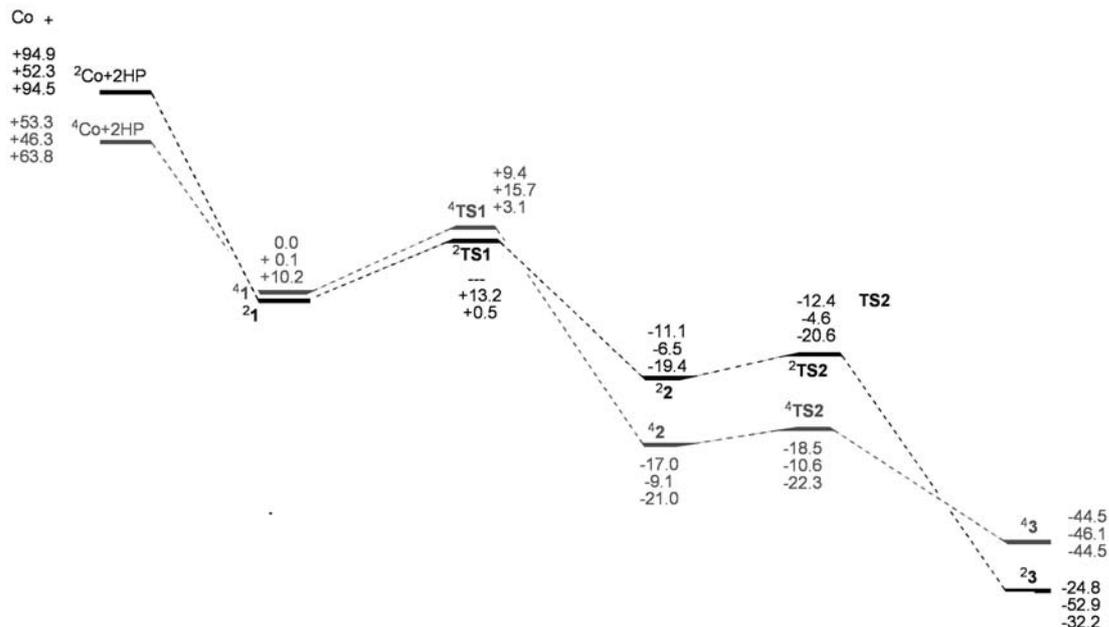


Abbildung 7.16: Energieschema der Metallierung [134] von CoTPP mit verschiedenen Spinzuständen (Dublett und Quartett). Energien in kcal/mol. Dichtefunktionale und Basissätze (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ und B3LYP*/6-31G(d).

[134] (jeweils grösster Basissatz) 780.6kJ/mol (*186kcal/mol*) (Fe^1TPP), 670.0kJ/mol (*160kcal/mol*) (Fe^3TPP), 471.4kJ/mol (*113kcal/mol*) (Fe^5TPP), 530.9kJ/mol (*127kcal/mol*) (Co^2TPP), 453.8kJ/mol (*108kcal/mol*) (Co^4TPP), 830.9kJ/mol (*198kcal/mol*) (Ni^1TPP), 519.6kJ/mol (*124kcal/mol*) (Ni^3TPP), 561.5kJ/mol (*134kcal/mol*) (CuTPP) und 208.2kJ/mol (*50kcal/mol*) (ZnTPP). Alle Reaktionsenergien sind größer als die zur Abschätzung verwendeten Sublimationsenergien. Eine thermodynamische Betrachtung würde also eine vollständige Metallierung vorhersagen. Jedoch müssen zur Auflösung der Metallinseln auch genug unmetallierte Porphyrinmoleküle für die Reaktion zur Verfügung stehen, also in direkter Nachbarschaft zu den Metallinseln sein. Dies bedeutet, dass die Komplexierung unter Umständen auch aus kinetischen Gründen nicht vollständig ist, was ein weiterer Hinweis auf einen Einfluss der Silberoberfläche wäre. Dies sollte nachweisbar sein, indem man nach Deponierung des Metalls entsprechend lange wartet.

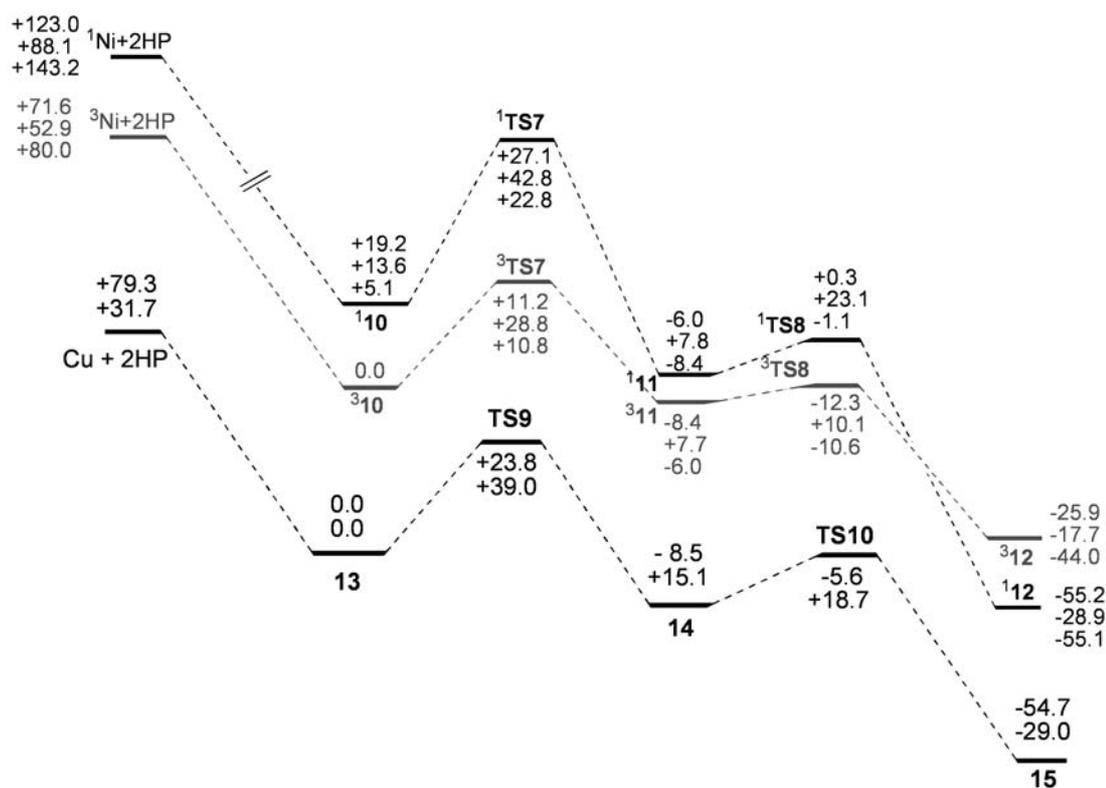


Abbildung 7.17: Energieschema der Metallierung [134] von NiTPP und CuTPP. Energien in kcal/mol. Dichtefunktionale und Basissätze für NiTPP (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d), B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ und B3LYP*/6-31G(d). Dichtefunktionale und Basissätze für CuTPP (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ.

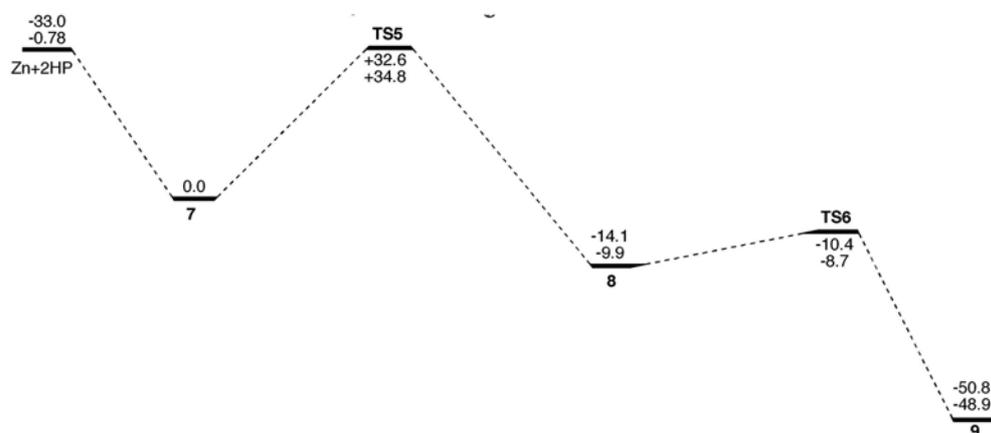


Abbildung 7.18: Energieschema der Metallierung [134] von ZnTPP. Energien in kcal/mol. Dichtefunktionale und Basissätze (von oben nach unten): B3LYP/6-31G(d) und B3LYP/6-31G(d,p)+LANL2DZ.

8. Koordinationsverhalten kleiner Moleküle

Einer der wichtigsten Reaktionen von Metalloporphyrinen bezüglich ihrer biologischen Funktion in Proteinen ist die Koordination kleiner Moleküle, wie z.B. O_2 oder NO . Prominentestes Beispiel ist hier der Sauerstofftransport des Hämoglobins. Aber auch in anderen biologischen Systemen, wie der Geruchswahrnehmung, spielen Komplexbildungsreaktionen von Metalloporphyrinen eine Rolle [8]. Während die bisherigen Untersuchungen sich nahezu ausschließlich auf Reaktionen in Lösungsmitteln bzw. unter Atmosphärendruck erstrecken, wurden kaum Untersuchungen in einer definierten, lösungsmittelfreien, also störungsfreien Umgebung wie dem Ultrahochvakuum angestellt [145]. Der Vorteil von UHV-Experimenten ergibt sich dadurch, dass einerseits die elektronische Struktur der Moleküle analysiert werden kann und andererseits keine störenden Lösungsmittelmoleküle Messungen zu den Bindungsstärken beeinflussen. Weiterhin muss nicht die Lücke zwischen Festkörperuntersuchungen und Molekülen in Lösung in Kauf genommen werden. Denn häufig werden für Reaktionsmechanismen aus kristallographischen Aufnahmen abgeleitete Molekülgeometrien angenommen, welche sich nur bedingt auf Moleküle in Lösung übertragen lassen. So kann man an geordneten Porphyrinmonolagen sowohl die Struktur (LEED, STM) als auch die Reaktivität untersuchen (XPS, UPS, TPD).

In den folgenden Kapiteln werden zunächst die ersten Versuche zur Adsorption an CoTPP vorgestellt. Anschliessend werden die erfolgreichen Adsorptionssysteme $NH_3/ZnTPP$, $NO/CoTPP$ und $NO/FeTPP$ diskutiert.

8.1 CO , H_2O und NH_3 auf CoTPP

CO

Zunächst wurden mehrere Experimente zur Adsorption von CO auf CoTPP durchgeführt. Da CO leicht zu handhaben, gut verfügbar und normalerweise gutes Koordinationsverhalten an Cobaltkomplexen zeigt, fiel die Wahl auf dieses System. Ein weiterer Vorteil ist, dass CO erst bei Temperaturen unterhalb 80K auf Ag(111) haftet. Somit könnte im Falle eines Signals in der O 1s-Region eine Adsorption auf der Silberoberfläche ausgeschlossen werden.

Die Dosierung erfolgte bei eingekühlter Probe zwischen 120K und 200K, sowohl

an Monolagen, als auch an Multilagen. Dabei wurden Dosen zwischen 170 und 7000L verwendet¹. Die O 1s-Spektren zeigten jedoch zu keiner Zeit ein Signal, welches im Falle einer Adsorption vorhanden sein müsste. Abbildung 8.1 zeigt beispielhaft ein Spektrum, bei dem 7000L CO einer Multilage CoTPP bei 200K angeboten wurde. In Tabelle 8.1. sind die Kombinationen der Parameter Dosis, Temperatur und Mono/Multilage der Experimente zusammengefasst.

Da keine Adsorption von CO beobachtet wurde, wurden keine weiteren Expe-

Dosis CO in <i>L</i>	Probentemperatur in <i>K</i>	Mono- bzw. Multilage
300	220	Multi
2800	220	Multi
7000	185	Multi
7000	200	Multi
200	202	Multi
170	170	Multi
260	170	Mono
350	120	Mono

Tabelle 8.1: Parameter Dosis, Temperatur und Mono/Multilage zur CO-Adsorption an CoTPP.

¹Die hohen Dosen wurden durch Positionierung der Probe vor den Doser zur Gasdosierung erreicht. Der lokale Druck ist hier im Mittel für alle Gase 40 mal größer als der Hintergrunddruck [146].

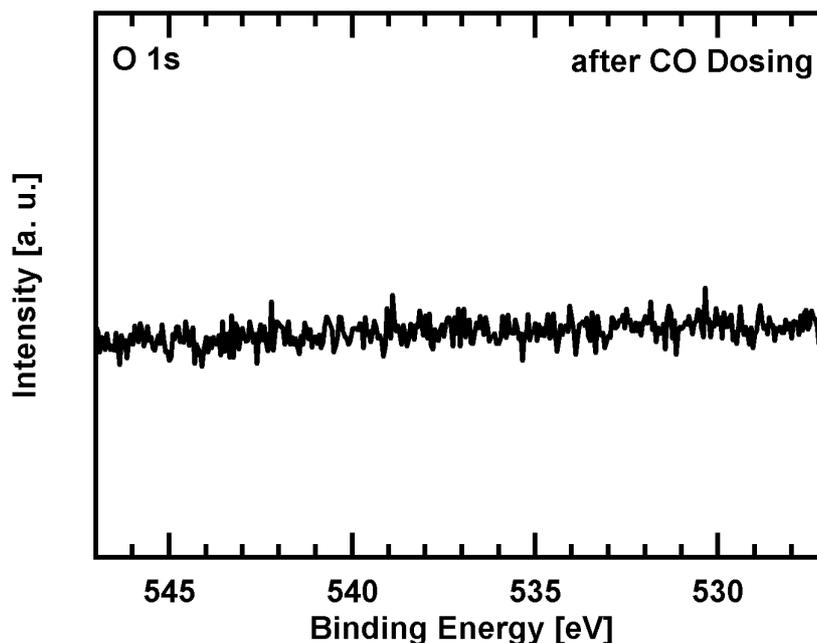


Abbildung 8.1: O 1s-Spektren CO/CoTPP/Ag(111); CO-Dosis: ≈ 7000 L, Temperatur 200K.

perimente zur CO-Adsorption auf CoTPP durchgeführt. Neuere Untersuchungen lassen aber vermuten, dass die CO-Adsorption bzw. -Koordination an CoTPP ein aktivierter Prozess ist [147]. Dies würde erklären warum, trotz normalerweise gutem Koordinationsverhalten des CO-Moleküls, dieses in den genannten Experimenten nicht an das Cobaltzentrum anlagert, da vermutlich die Proben temperatur zu niedrig war. Demnach sollte die Koordination von CO bei Raumtemperatur und entsprechender Dosis erfolgreich sein, wobei DFT-Rechnungen eine Bindungsenergie von 50kJ/mol vorhersagen [140].

Co 2p_{3/2}-Spektren zeigen keine Veränderung. Die C 1s-Region ist aufgrund des sehr intensiven Porphyrinsignals wenig interessant, da dieses ein mögliches CO-Signal überdecken würde.

H₂O

Da nach theoretischen Berechnungen die Adsorption von Wasser möglich erschien (Bindungsenergie 43kJ/mol [140]) wurde das System H₂O/CoTPP ebenfalls getestet. Abbildung 8.2 zeigt die O 1s-Region vor der Wasserdosierung (8.2A), nach der Dosierung bei 130K (8.2B) und bei 135K (8.2C). Die Dosis beträgt etwa 100L.

Bei 130K ist ein sehr starkes Signal bei 533.8eV auszumachen, welches bei 135K vollständig verschwindet. Die Intensität des Signals ist um ein Vielfaches größer als für eine Koordination von Wasser an das Metallzentrum notwendig. Vergleicht man diese mit der Intensität der Porphyrinstickstoffe mit Hilfe von Sensitivitätsfaktoren [28], kommen 12.1 Wassermoleküle auf ein Porphyrinmolekül, was 0.44ML Wasser bezogen auf die Silberoberfläche entspricht. Es ist also davon auszugehen, dass unterhalb 135K H₂O kondensiert. Eine etwaige Anlagerung an das Cobaltion des Porphyrins ist hierbei nicht auszuschließen, kann aber aufgrund des starken Signals des kondensierten Wassers, welches das Signal des eventuell koordinierten Wassers wahrscheinlich überdecken würde, spektroskopisch nicht beobachtet werden. Das System wurde daher nicht weiter untersucht.

NH₃

Die Koordination von Ammoniak an CoTPP wird ebenfalls von DFT-Rechnungen vorhergesagt (Bindungsenergie 51kJ/mol), weswegen auch dieses System getestet wurde. Abbildung 8.3 zeigt die N 1s-Region von vier verschiedenen Experimenten mit unterschiedlichen Temperaturen und Dosen. So adsorbiert bei 150K kein Ammoniak. In Spektrum 8.3A ist daher nur das Porphyrinsignal bei 398.8eV zu erkennen. Das zusätzliche Signal bei 400.5eV ist hierbei der nach Abzug des linearen Untergrunds verbleibenden Intensität des Plasmonsatellits zuzuschreiben [105] (vgl. Kap. 4.10). Bietet man viel Ammoniak bei niedrigerer Tempera-

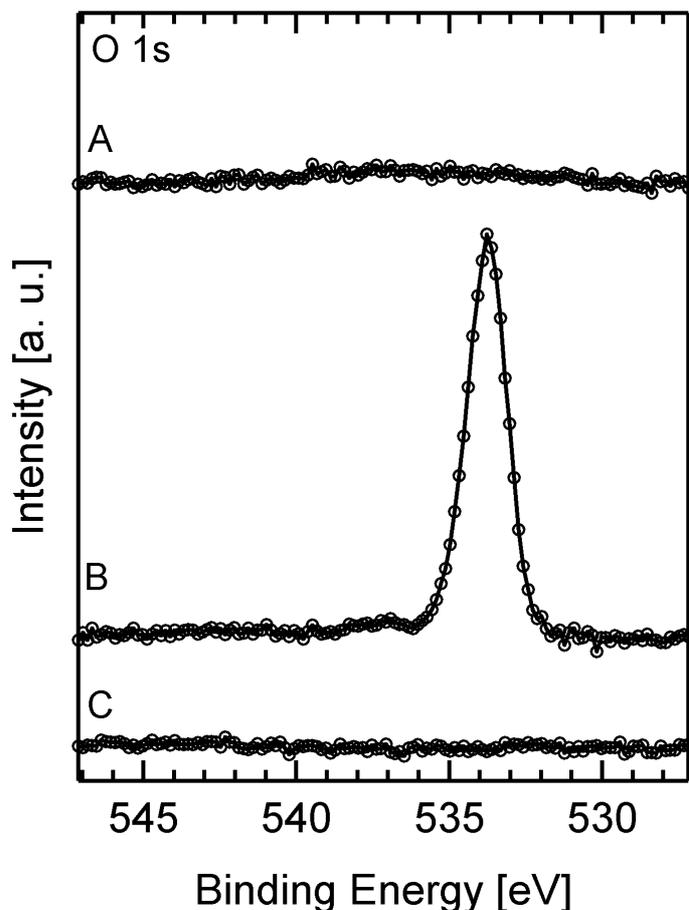


Abbildung 8.2: O 1s-Spektren $\text{H}_2\text{O}/\text{CoTPP}/\text{Ag}(111)$: (A) vor H_2O -Dosierung, (B) H_2O -Dosierung bei 130K und (C) bei 135K; Dosis: $\approx 100\text{L}$.

tur an (102K) so bildet sich ein starkes Signal bei 400.5eV, welches kondensiertem Ammoniak zuzuordnen ist. Vergleicht man die Intensitäten, so kommen 7.1 Ammoniakmoleküle auf ein Porphyrinmolekül; dies entspricht 0.26ML NH_3 . Erhöht man die Temperatur anschliessend auf 150K, so ist selbst bei sehr hoher Dosis (810L) kein Ammoniaksignal auszumachen². Erneutes Abkühlen auf 120K erzeugt wiederum ein zusätzliches Signal bei 400.4eV mit einem Intensitätsverhältnis von $I_{\text{NH}_3} : I_{4\text{N}_{\text{Porphyrin}}} = 0.64 : 1$. Dies könnte eine partielle Adsorption von Ammoniak am Cobaltion bedeuten, zumal die Verschiebung des Ammoniaksignals um 0.1eV, die Annahme eines Wechsels vom kondensierten zum koordinierten Zustand unterstützt. Im Fall einer Komplexbindung sollte Elektronendichte vom Ammoniak in freie Orbitale des Cobaltions doniert werden und somit die Bindungsenergie des Ammoniaks sich erniedrigen, was mit einer Verschiebung von 400.5eV auf 400.4eV auch passiert.

²Das zweite Signal bei 400.5eV ist wiederum die Restintensität des Plasmonsatellits nach Abzug des linearen Untergrunds.

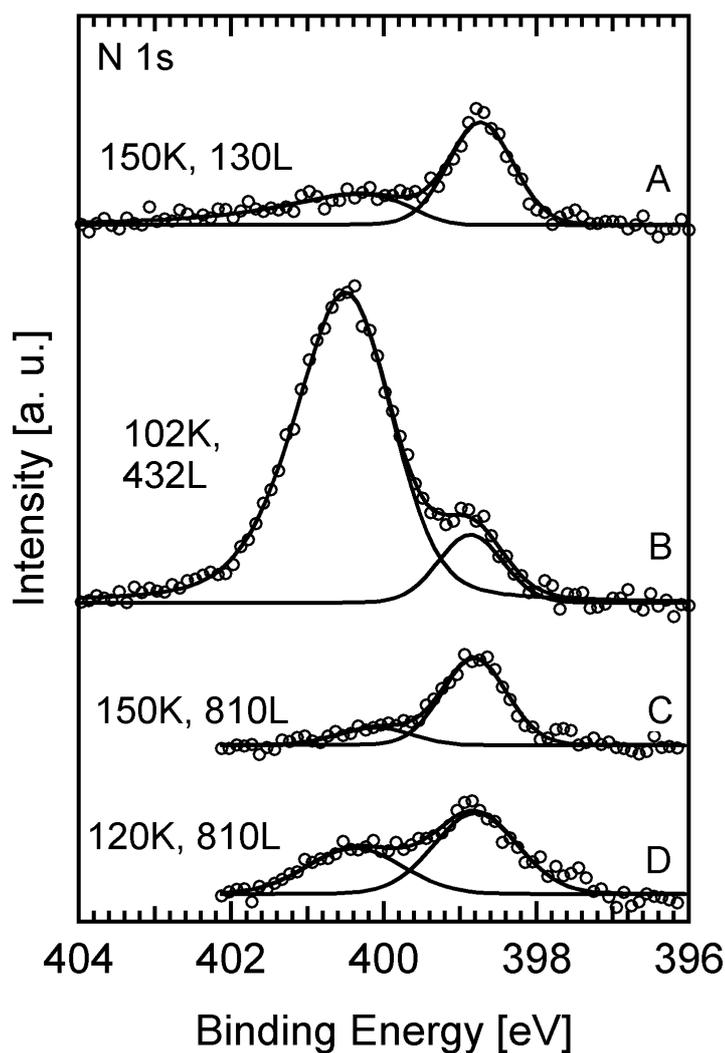


Abbildung 8.3: N 1s-Spektren NH₃/CoTPP/Ag(111). Temperatur und NH₃-Dosis: (A) 150K, 130L, (B) 102K, 432L, (C) 150K, 810L, (D) 810L bei 150K und nachfolgendes Kühlen auf 120K ohne NH₃ anzubieten.

Da aber durch das Experiment H₂O/CoTPP bekannt ist, dass Wasser unterhalb 130K kondensiert und im Restgas der UHV-Kammer auch Wasser enthalten ist, wurde parallel zur N 1s-Region auch die O 1s-Region betrachtet. Die Spektren mit den Proben temperaturen 102K (8.4A), 150K (8.4B) und 120K (8.4C) sind Abbildung 8.4 dargestellt.

So zeigt das Experiment bei 102K starke Kokondensation von Wasser durch ein Signal bei 533.7eV, mit 3.1 Wassermolekülen auf ein Ammoniakmolekül bzw. 22.4 Wassermoleküle auf ein Porphyrinmolekül, was 0.83ML Wasser entspricht. Bei 150K Proben temperature ist erwartungsgemäß kein Sauerstoffsignal mehr auszumachen. Erneutes Einkühlen auf 120K zeigt ein, im Vergleich zur Messung bei 102K, deutlich kleineres Signal bei 533.2eV. Die Intensität entspricht 3.6 Wasser-

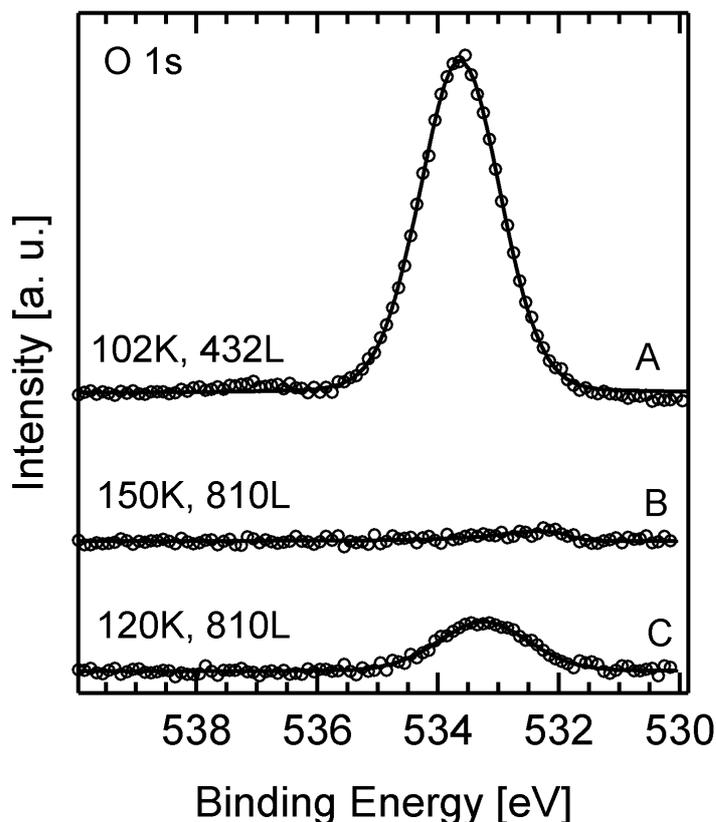


Abbildung 8.4: O 1s-Spektren $\text{NH}_3/\text{CoTPP}/\text{Ag}(111)$. Temperatur und NH_3 -Dosis: (A) 102K, 432L, (B) 150K, 810L, (D) 810L bei 150K und nachfolgendes Kühlen auf 120K ohne NH_3 anzubieten.

molekülen auf ein Porphyrinmoleküle oder 5.7 Wassermolekülen auf ein Ammoniakmolekül.

Sowohl die Kondensation von Ammoniak auf CoTPP, als auch eine eventuelle Adsorption an das Cobaltion sind von der Kokondensation von Wasser begleitet, wodurch keine eindeutige Interpretation der Spektren möglich ist. Zwar kann bei 120K eine Koordination des Ammoniaks vermutet werden, jedoch ist hier die Rolle des Wassers unklar. Da dieses System augenscheinlich immer von der Kokondensation von Wasser begleitet ist und zusätzlich die zur Koordination von Ammoniak notwendige Temperatur vermutlich unterhalb der Kondensationstemperatur des Ammoniaks liegt und somit auch die Bestimmung der Desorptionstemperatur von koordiniertem Ammoniak nicht möglich ist, wurde auch dieses System nicht weiter untersucht.

8.2 NH₃ auf ZnTPP – eine zweistufige Synthese im UHV

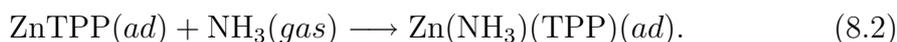
Zinkporphyrine bilden in Lösungsmitteln mit vielen Liganden (N-, O-, S- und P-Donorliganden) fünffach koordinierte, quadratisch-pyramidale Komplexe. Hierbei ergeben sich Bindungsstärken von beispielsweise 38.5kJ/mol für Zn(Py)(TPP) [148], wobei die Koordination des Pyridins an das Zinkporphyrin kinetisch labil ist, d.h. der Ligandenaustausch erfolgt sehr schnell [84].

Für die Gasphase wird von DFT-Rechnungen [134] eine Bindungsenergie Zn – NH₃ von 66.3kJ/mol vorhergesagt. Daher sollte auch eine Koordination im Ultrahochvakuum möglich sein, was auch erfolgreich nachgewiesen werden konnte. Zusätzlich wurde der Koordination von Ammoniak die Metallierung mit Zink vorgeschaltet, wodurch sich eine zweistufige Synthese im UHV ergibt, die, nach aktuellem Wissensstand, zum ersten Mal durchgeführt wurde. Dies soll auch zeigen, dass lösungsmittelfreie Komplexchemie betrieben werden kann, was ein Ziel des Teilprojektes A9 des SFB 583 darstellt [19].

Der erste Schritt der zweistufigen Synthese besteht aus der Metallierung der adsorbierten freien Base mit co-adsorbiertem Zink nach folgender Gleichung:



Anschließend wird im zweiten Schritt Ammoniak in axialer Position koordiniert:



Die Metallierung erfolgte hierbei, wie in Kapitel 7.2.1 beschrieben: Nach Präparation der 2H-TPP-Monolage (Abb. 8.5A) wurden 0.037ML Zink aufgedampft und die Probe anschließend, aufgrund der Aktivierungsbarriere der Reaktion (vgl. Kap. 7.2.3), zur vollständigen Komplexierung auf 550K geheizt. Hierbei werden die unterschiedlichen Stickstoffe der freien Base (iminisch: 398.2eV, pyrrolisch: 400.1eV) äquivalent. Ein Vergleich des N 1s-Spektrums der Metallierung (Abb. 8.5B) mit einer Monolage ZnTPP zeigt, dass diese Reaktion mit guter Ausbeute durchgeführt werden kann.

Die Zn 2p_{3/2}-Spektren (Abb. 8.6) bestätigen die erfolgreiche Metallierung. So verschiebt das Signal des Zinks bei Komplexierung zu höheren Bindungsenergien (Abb. 8.6B) und wird identisch mit dem Referenzsignal (Abb. 8.6C).

Für die zweite Stufe der Synthese wurde die Probe auf 140K gekühlt und Ammoniak mit einem Hintergrunddruck von $p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar dosiert. Dies führt zu einem neuen Signal im N 1s-Spektrum bei 401.5eV (Abb. 8.5D), welches dem koordinierten Ammoniak zugeordnet werden kann.

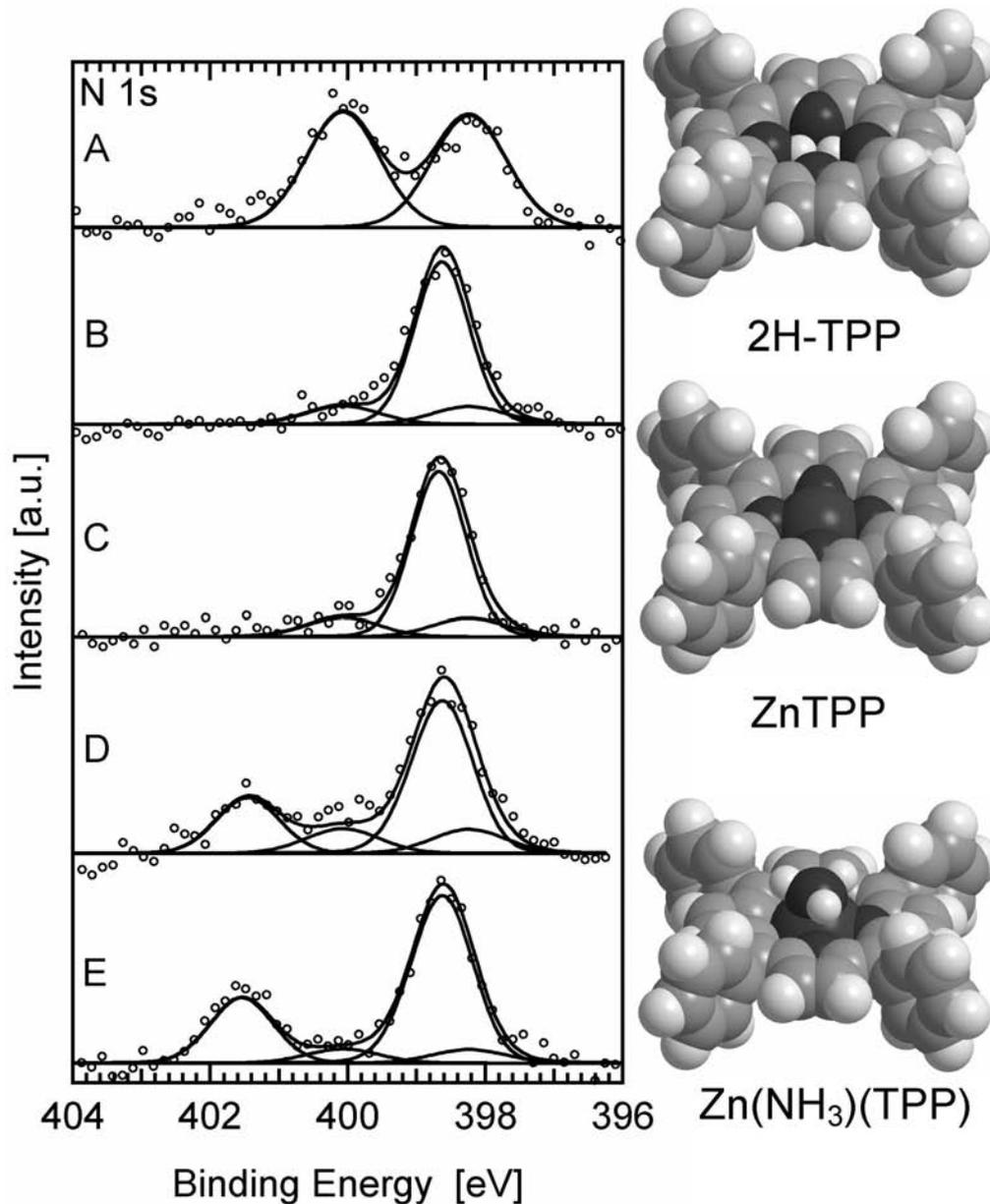


Abbildung 8.5: N 1s-Spektren von einer Monolage (A) 2H-TPP, (B) ZnTPP, hergestellt durch direkte Metallierung (Kap. 7.2.1) (C) der Referenz ZnTPP, (D) ZnTPP + NH₃-Hintergrunddruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 140K und (E) der Referenz ZnTPP + NH₃-Hintergrunddruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 140K

nieren Ammoniak zugeordnet werden kann. Die Intensität des Ammoniaksignals steigt durch Erhöhung des NH₃-Hintergrunddrucks auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar nicht an. Dies lässt vermuten, dass die Koordinationsstelle bereits abgesättigt ist. Das Spektrum ist weitestgehend mit der Referenzmessung von Ammoniak auf einer nicht *In Situ* hergestellten ZnTPP-Monolage (Abb. 8.5E) identisch. Die leicht erhöhte Intensität bei 400eV stammt wahrscheinlich von Ammoniak, welcher an unmetallierten Porphyrinmolekülen gebunden ist. Da die Metallierung nie vollständig ist (siehe Kap. 7.4) ist immer ein kleiner Anteil 2H-TPP $\approx 10\%$ vorhanden. Um

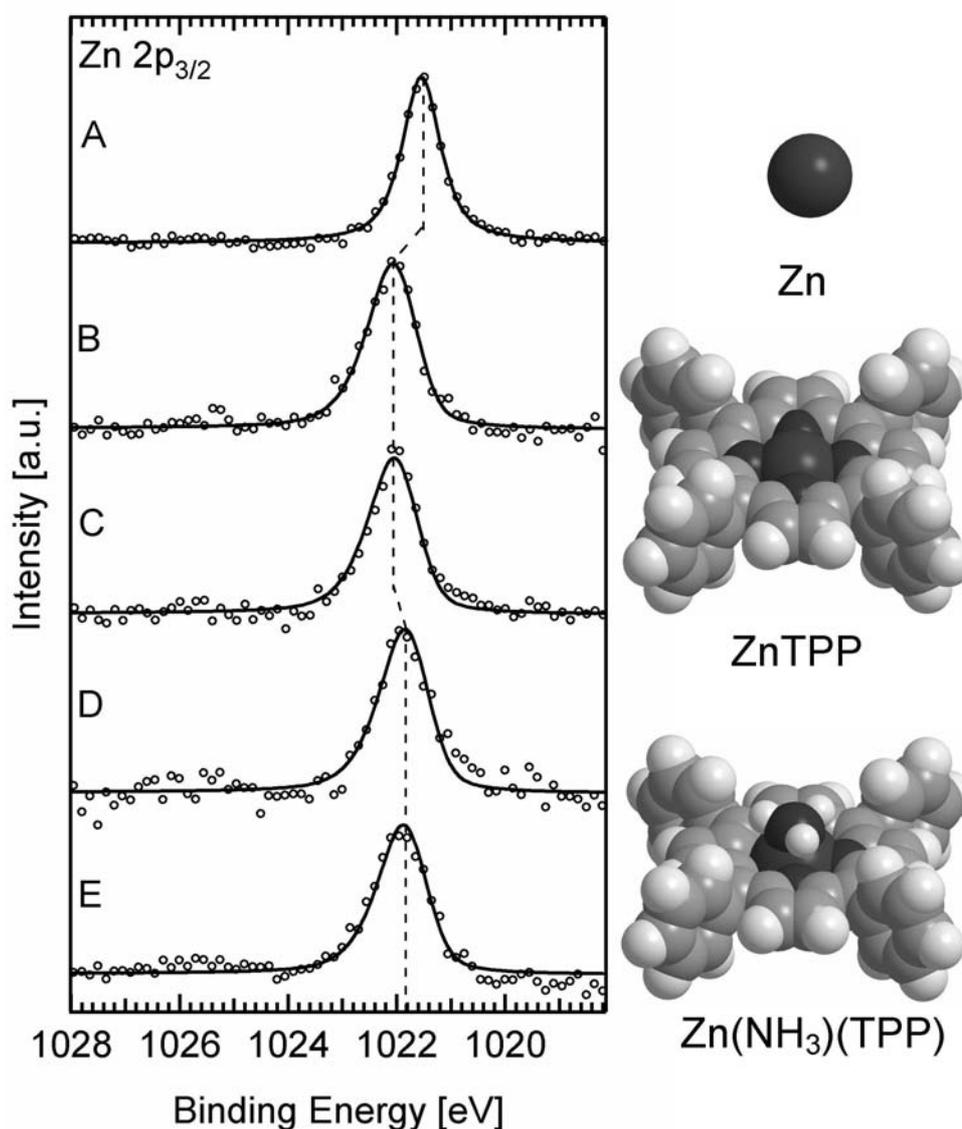


Abbildung 8.6: Zn $2p_{3/2}$ -Spektren von (A) 0.037ML Zn/Ag(111), einer Monolage (B) ZnTPP, hergestellt durch direkte Metallierung (Kap. 7.2.1) (C) der Referenz ZnTPP, (D) ZnTPP + NH₃-Hintergrunddruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 140K und (E) der Referenz ZnTPP + NH₃-Hintergrunddruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar bei 140K.

eine Adsorption an unmetallisierte Porphyrinmoleküle zu bestätigen, wurde eine 2H-TPP-Multilage mit NH₃-Hintergrunddruck betrachtet (Abb. 8.7).

Die NH₃-Dosierung führt zu einem zusätzlichen Signal bei 399.9eV, also an der Position, an der auch die zusätzliche Intensität in Spektrum 8.5D beobachtet wird. Die Wechselwirkung zwischen dem Porphyrin und dem Ammoniak, die in Ermangelung eines Metallions anderen Ursprungs sein muss, könnte hierbei zwischen dem Wasserstoff des pyrrolischen Stickstoffs des Porphyrins und dem Stickstoff des Ammoniaks sein. Alternativ ergibt sich auch eine mögliche Wechselwirkung zwischen dem iminischen Stickstoff des Porphyrins und einem Wasserstoff des

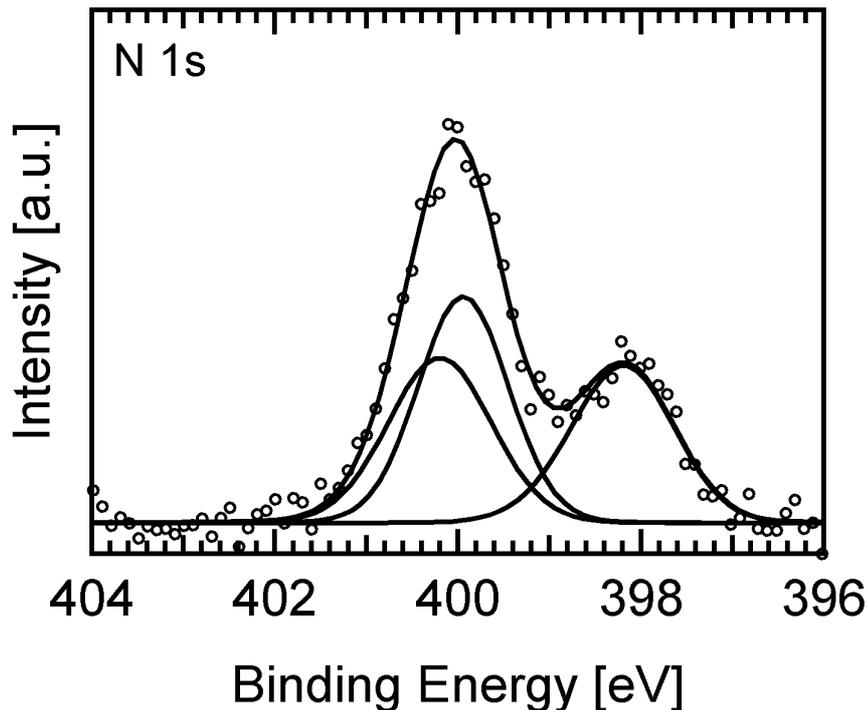


Abbildung 8.7: N 1s-Spektrum von 2H-TPP + NH_3 -Hintergrunddruck $1 \cdot 10^{-8}$ mbar.

Ammoniaks. In beiden Fällen würde man eine entsprechende Verschiebung des Signals im N 1s-Spektrum erwarten, was jedoch nicht beobachtet wird. Daher ist auch in Betracht zu ziehen, dass der Ammoniak mit der Peripherie des Porphyrins wechselwirkt. Dies sollte aus C 1s-Spektren ersichtlich sein, in denen aber keine signifikante Verschiebung des Porphyrinsignals auszumachen ist. Somit kann hier keine endgültige Aussage getroffen werden, wie der Ammoniak mit dem unmetallierten Porphyrin wechselwirkt.

Unabhängig hiervon zeigt das Stickstoffsignal des Zinkporphyrins bei Ammoniakkoordination keine signifikante Verschiebung (Abb. 8.5B-E), während das Zn $2p_{3/2}$ -Signal eine leichte Verschiebung um 0.2eV zu niedrigeren Bindungsenergien erfährt (Abb. 8.6B-E). Dies ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass der koordinierte Ammoniak Elektronendichte in die freien Orbitale des Zinks doniert.

Zwar ist $\text{Zn}(\text{NH}_3)(\text{TPP})$ bei 120K zumindest für einige Stunden ohne Hintergrunddruck stabil, die höhere Temperatur von 140K stellt jedoch sicher, dass während der Messdauer ($\approx 2\text{h}$) kein Wasser aus dem Restgas adsorbiert, wobei während der Messung der NH_3 -Hintergrunddruck aufrechterhalten wurde.

Die Desorptionsenergie zwischen ZnTPP und NH_3 wurde durch thermische Desorptionsspektroskopie (TPD) bestimmt. Hierzu wurde Ammoniak bei 110K 100s do-

siert und anschliessend mit einer Heizrate von 1K/s ein TPD-Spektrum der Masse $m/z = 17$ (NH₃) aufgenommen. Das zugehörige Spektrum zeigt ein Signalmaximum bei 145K (Abb. 8.8).

Außerdem wurde auch eine Blindmessung durchgeführt, um auszuschliessen, dass der Ammoniak von der Silberoberfläche desorbiert und ebenfalls eine Messung mit der Masse für Wasser ($m/z = 18$) aufgenommen, um eine Koadsorption und damit einen Einfluss des Wassers auszuschließen.

Die Desorptionsenergie ergibt sich nach der Redhead-Gleichung (Gl. 2.46) zu 40kJ/mol mit einem präexponentiellen Faktor von $3 \cdot 10^{13} \text{s}^{-1}$ aus der Anstiegsflankenanalyse (Gl. 2.49), welche die gleiche Desorptionsenergie liefert (Abb. 8.9). Im Fall einer nicht aktivierten Koordination des Ammoniaks an das ZnTPP entspricht die Desorptionsenergie E_{des} der Bindungsenergie E_{bond} (Theorie: 49kJ/mol [149]). Dies ist die erste Bestimmung einer Bindungsenergie einer Komplexbindung ohne störenden Einfluss durch Lösungsmittelmoleküle.

Eine quantitative Auswertung der N 1s-Spektren (8.5D-E) ergibt eine Intensitätsverhältnis von NH₃ : TPP = 1.36 : 4 für Abbildung 8.5D und 1.39 : 4 für Abbildung 8.5E. Dies ist in Übereinstimmung mit dem theoretisch zu erwartenden Verhältnis von 1 : 4. Der augenscheinliche Überschuss von Ammoniak ist vermutlich durch den Emissionswinkel von 80° bedingt. Hierdurch wird das Signal der Stickstoffe des Porphyrins durch die Porphyrinmonolage selbst gedämpft, während das Signal des Ammoniaks aufgrund der exponierten Stellung oberhalb

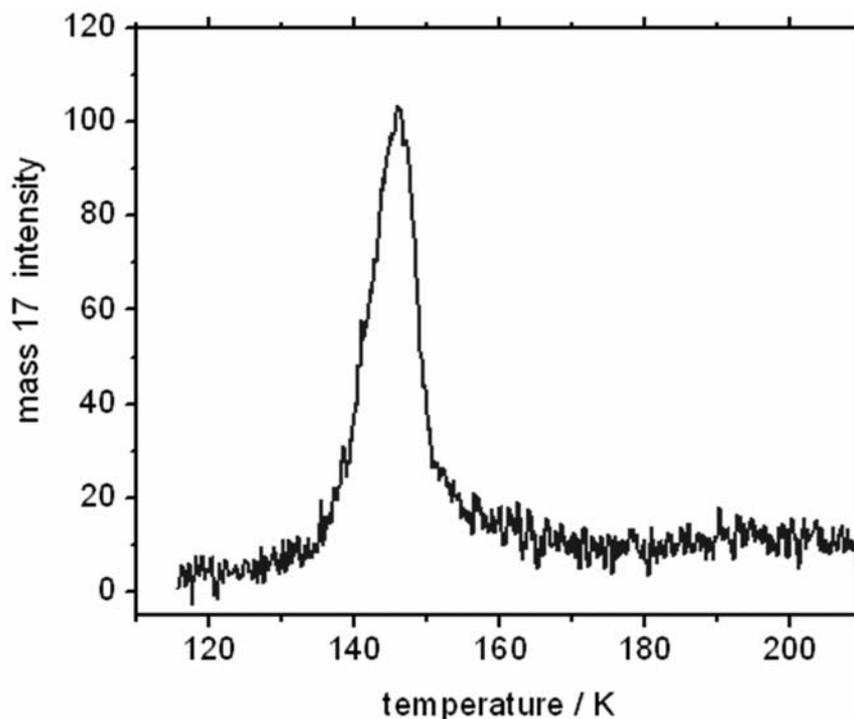


Abbildung 8.8: TPD von NH₃ ($m/z = 17$) während der Dekomplexierung von NH₃.

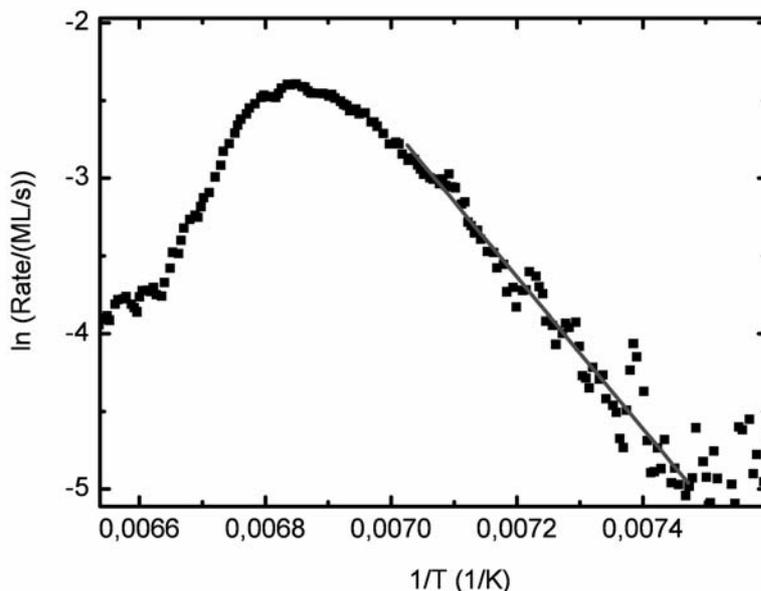


Abbildung 8.9: Anstiegsflankenanalyse des NH_3 -TPD-Spektrums.

des Porphyrins ungedämpft bleibt. Für eine Messung mit Normalemission (0°) sollte sich daher ein Intensitätsverhältnis von 1 : 4 ergeben, jedoch führt in diesem Fall das Signal-Rausch-Verhältnis zu einem so großen Fehler im Intensitätsverhältnis, dass ein sinnvoller Vergleich nicht möglich ist. Die zusätzliche Intensität kommt weiterhin auch nicht von Ammoniak, welcher eventuell auf der Silberoberfläche direkt adsorbieren könnte, was ebenfalls überprüft wurde.

Zusammengefasst zeigen die Erläuterungen, dass das zusätzliche Signal von am Zink koordiniertem Ammoniak stammt und nicht von Ammoniak, welcher an anderen Stellen des Porphyrins oder auf der Silberoberfläche adsorbiert sein könnte. Die Natur der NH_3 – Zn-Bindung scheint eine schwache Komplexbindung mit einem partiellen ionischen Anteil zu sein. Diese Interpretation folgt aus der Bindungsenergie von 401.5eV, welche eher einer Ammoniumverbindung entspricht ($\approx 402\text{eV}$ [150]) als einem aminischen Stickstoff ($\approx 400\text{eV}$ [151–153]). Diese Annahme wird zusätzlich von der leichten Verschiebung zu kleineren Bindungsenergien des Zn $2p_{3/2}$ -Signals unterstützt, welche sich bei der Ammoniakkoordination ergibt. Eine alternative Erklärung der für Amine untypischen Bindungsenergie ist ein *final state*-Effekt: Da der koordinierte Ammoniak weiter von der Metalloberfläche entfernt ist und über keinerlei Nachbarmoleküle verfügt, wie das Porphyrin, kann dies zu einer schwächeren Abschirmung des Endzustandes führen, was in einer größeren Bindungsenergie im N 1s-Spektrum resultieren würde.

Zusammengefasst konnte gezeigt werden, dass eine Metalloporphyrinmonolage mit einem Axialliganden in einer Zweistufensynthese im UHV hergestellt werden kann. Hierbei konnte auch, nach aktuellem Stand, zum ersten Mal die Bin-

dungsenergie einer Komplexbindung ohne störenden Einfluss von Lösungsmitteln bestimmt werden.

8.3 NO auf CoTPP – Die Wechselwirkung zwischen Monolage und Substrat kontrollieren

Eine weitere erfolgreiche Anlagerung eines kleinen Moleküls an ein Metalloporphyrin ist mit dem System NO/CoTPP gelungen. Das System wurde gewählt, da das NO in seiner Eigenschaft als Radikal mit einem einsamen Elektron im π^* -Orbital als 1- oder 3-Elektronenligand wirken kann, je nachdem ob es bei der Komplexierung formal ein Elektron aufnimmt oder abgibt (vgl. Kap. 3.9). Da dies eine Redoxreaktion darstellt, fügt sich die Untersuchung an diesem System in das Themengebiet des SFB 583 ein („Redoxaktive Metallkomplexe: Steuerung der Reaktivität durch molekulare Architektur“). Schließlich werden auch durch DFT-Rechnungen starke Komplexbindungen mit 115.7kJ/mol [134] bzw. 145kJ/mol [149] vorhergesagt, welche wahrscheinlich die Bildung eines geschlossenschaligen Systems aus zwei offenschaligen Systemen als Triebkraft besitzt.

Zur Präparation von Co(NO)(TPP) wurde eine Monolage CoTPP bei einer Proben temperatur von 140K einem NO-Hintergrunddruck von $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt, der während der gesamten Messdauer ($\approx 4\text{h} \hat{=} 575L$) aufrechterhalten wurde. Für die Multilage wurde der Präparation der Monolage Co(NO)(TPP) folgend unter Aufrechterhaltung des NO-Hintergrunddrucks weiteres CoTPP aufgedampft ($\approx 2ML$) und NO noch ca. zwei Stunden angeboten (863L).

Abbildung 8.10 zeigt in der Co $2p_{3/2}$ -Region sowohl die Monolage, als auch die Multilage in einem Vorher-Nachher-Vergleich. So ist die Monolage vor (Abb. 8.10A) und nach der NO-Adsorption (Abb. 8.10B) dargestellt.

Auffällig ist die starke Veränderung des Spektrums. So verschiebt das Hauptsignal nach NO-Adsorption von 778.2eV auf 780.4eV um 2.2eV! Dies ist bereits ein entscheidender Hinweis auf die erfolgreiche Anlagerung des NOs an das Cobaltion. Zusätzlich verschwindet die Satellitenstruktur des Cobaltsignals und es ist nur noch ein einzelnes Signal zu sehen. Dies ist dem Übergang von einem offenschaligen in ein geschlossenschaliges System zuzuschreiben, d.h. es gibt nur noch einen Endzustand (vgl. Kap. 6.2.1), was die Koordination des NOs an das Cobaltion anzeigt und eine Anlagerung in der Peripherie (Porphyrinring, Phenylringe) ausschließt³. Dies entspricht außerdem einem formalen Wechsel der Oxidationstufe des Cobalts von +II zu +III, wie bereits mit NEXAFS beobachtet [154]. Eine

³Außerdem ist keine Veränderung in den C 1s-Spektren auszumachen.

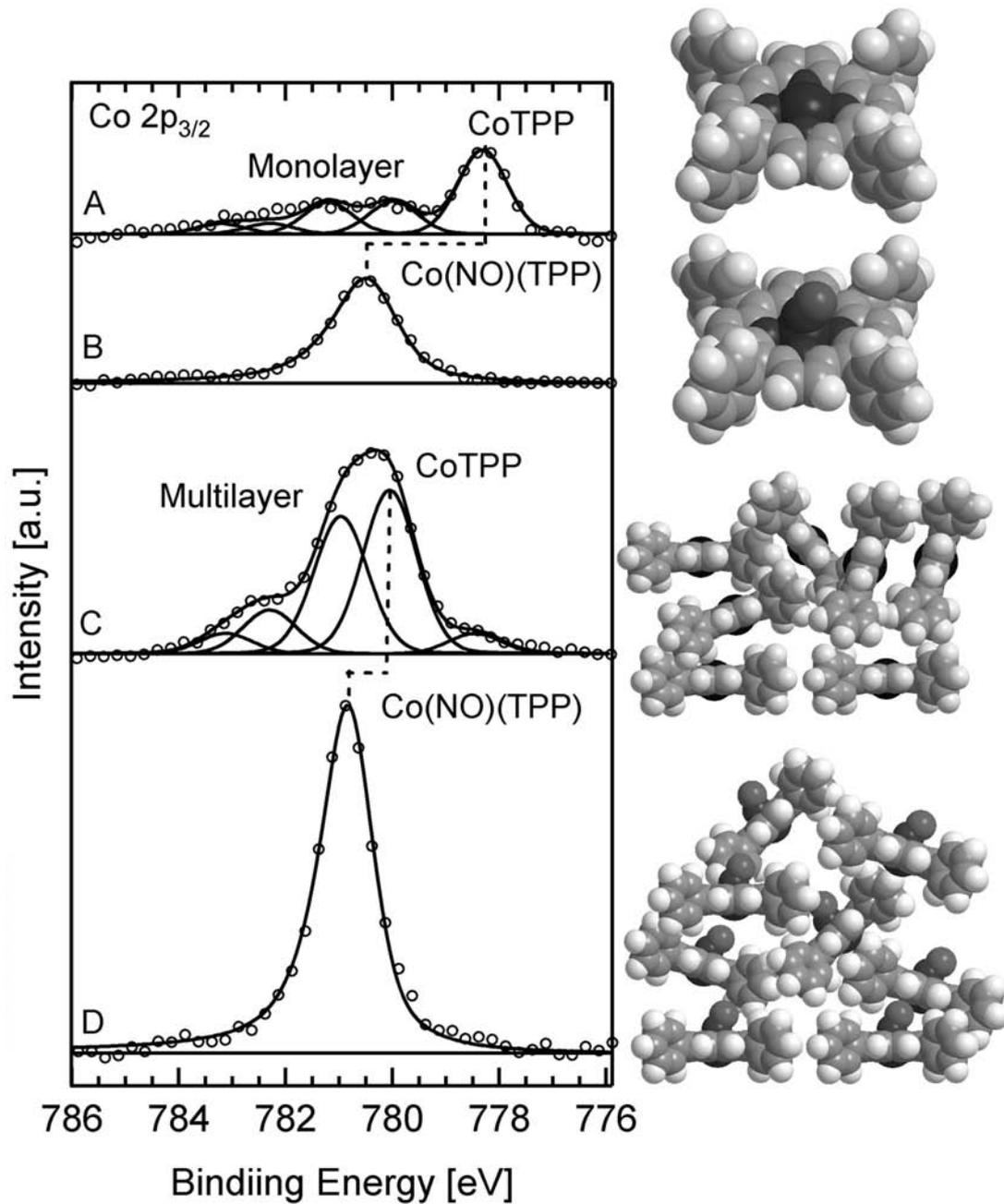


Abbildung 8.10: Co $2p_{3/2}$ -Spektren bei 140K von (A) einer Monolage CoTPP, (B) CoTPP + $3 \cdot 10^{-8}$ mbar NO-Hintergrunddruck und (C) einer Multilage CoTPP und (D) CoTPP + $3 \cdot 10^{-8}$ mbar NO-Hintergrunddruck.

Oxidation um eine Stufe sollte im XP-Spektrum jedoch keine größere Verschiebung als ca. 1eV zur Folge haben, d.h. es muss einen weiteren Grund geben, der die Verschiebung verursacht.

Wie bereits berichtet, ist die Verschiebung des Cobaltsignals der Monolage im Vergleich zur Multilage durch die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche bedingt (Kap. 6.2.1). Eine Möglichkeit wäre somit, dass das koordinierte NO die Wechselwirkung mit der Oberfläche ausschaltet, wodurch das Signal auf die Po-

sition des Multilagensignals (780.0eV, Abb. 8.10C⁴) zurückgehen sollte. Da das Signal sogar um 0.4eV über diese Position hinausgeht, ist eine zumindest partielle Oxidation des Cobaltions wahrscheinlich.

Um die Annahme der Oxidation und der aufgehobenen Wechselwirkung mit der Oberfläche zu bestätigen, wurde auch eine Multilage Co(NO)(TPP) präpariert. Diese sollte für die Oxidation als reine Ursache für die Verschiebung im Monolagenexperiment ebenfalls eine Verschiebung von mehr als 2eV zeigen (Grenzfall 1) oder für die aufgehobene Wechselwirkung als alleinige Ursache für die Multilage keine Verschiebung beobachtet werden (Grenzfall 2). Tatsächlich verschiebt das Signal von 780.0eV um 0.8eV zu höheren Bindungsenergien auf 780.8eV, was als Oxidationsstufenwechsel von +II auf +III interpretiert werden kann. Die Verschiebung des Monolagensignals (Abb. 8.10A-B) ist also eine Kombination aus beiden Ursachen, dem Oxidationsstufenwechsel und dem Ausschalten der Wechselwirkung zur Oberfläche.

Die Koordination von NO sollte ebenfalls in der N 1s-Region und in der O 1s-Region zu sehen sein. Betrachtet man die N 1s-Spektren in Abbildung 8.11, welche analog zu Abbildung 8.10 einen Vorher-Nachher-Vergleich der Monolage (Abb. 8.11A-B) und der Multilage (Abb. 8.11C-D) zeigt, so ist neben dem Porphyrinsignal eine schwache Schulter bei höheren Bindungsenergien auszumachen (Abb. 8.11B), welche einem Signal bei 399.3eV entspricht. Das Porphyrinsignal verschiebt nach der NO-Koordination um 0.1eV von 398.8eV auf 398.7eV.

Die Multilage zeigt keine Schulter, jedoch verschiebt das Signal von 399.1eV um 0.1eV zu höheren Bindungsenergien (399.2eV). Dies ist gegenläufig zur Verschiebung der Monolage. Dies könnte an intermolekularen Wechselwirkungen liegen, die in der Monolage aufgrund der Ordnung der Porphyrinmoleküle nicht entstehen können, wie beispielsweise ein Einfluss des NO-Sauerstoffs eines Co(NO)(TPP)-Komplexes auf ein benachbartes Molekül. Die Verschiebung zu höheren Bindungsenergien führt weiterhin dazu, dass das NO-Signal bei 399.3 fast vollständig vom Porphyrinsignal verdeckt wird und dieses noch schwieriger auszumachen ist, als in der Monolage.

Eine sehr hohe Dosis von NO bei Raumtemperatur führt zu zwei neuen Signalen bei 400.6eV und 402.4eV (Abb. 8.11E). Das Porphyrinsignal ist hier im Vergleich zu CoTPP (Abb. 8.11A) um 0.4eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Das Signal bei 402.4eV ist vermutlich koadsorbiertes NO auf der Silberoberfläche⁵, während über die Herkunft des Signals bei 400.6eV nur spekuliert werden kann⁶. Die Interpretation der Natur der NO-Bindung ist in der Literatur

⁴Für die Erklärung der Multiplettstruktur siehe Kapitel 6.2.1.

⁵NO/Al: 402.9 [155], NO/Ag: 401.6eV [156]

⁶So könnte man eine Anlagerung des NOs in der Peripherie des Porphyrinrings vermuten, jedoch zeigen die C 1s-Spektren keine Veränderung, was aber auch daran liegen kann, dass

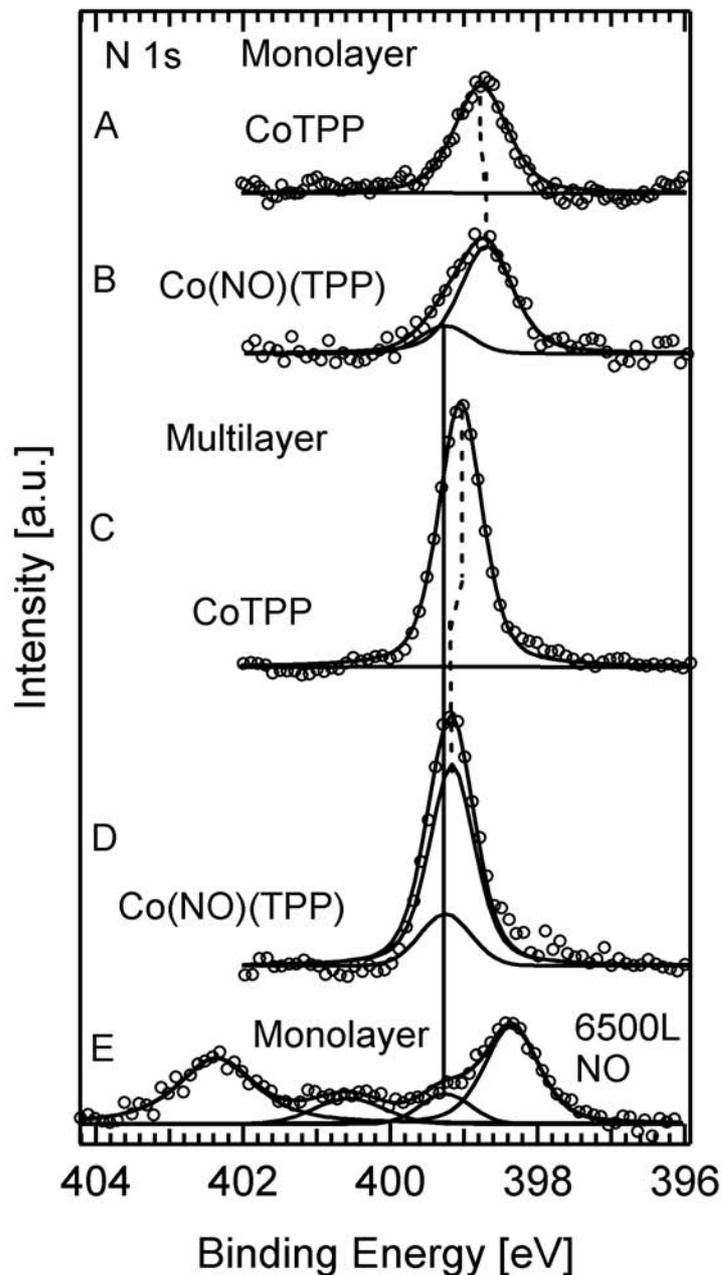


Abbildung 8.11: N 1s-Spektren bei 140K von (A) einer Monolage CoTPP ohne NO, (B) mit NO ($\approx 160\text{L}$) und (C) einer Multilage CoTPP ohne NO (D) mit NO ($\approx 160\text{L}$) und (E) einer Monolage mit erhöhtem NO-Druck ($p = 9.7 \cdot 10^{-7}\text{mbar}$ für vier Stunden bei Raumtemperatur (6500L)).

sehr unsicher [151, 157, 158], weswegen mit Hilfe der in dieser Arbeit gemachten Beobachtungen eine Neuinterpretation versucht wird:

eine etwaige Anlagerung nur partiell stattfindet und diese durch das dominierende Signal der insgesamt 44 Kohlenstoffatome des Porphyrins nicht auszumachen ist. Desweiteren könnte das Signal auch durch andere Spezies aus der Verunreinigung des NOs durch z.B. NO_2 entstehen, einem Zerfall von NO zu atomaren Stickstoff und Sauerstoff entsprechen oder eine Kombination aus beidem sein.

Die Bindungsenergie des NO-Signals von 399.3eV ist um 1.4 bzw. 2.7eV niedriger im Vergleich zu anderen NO-Metall-Komplexen (Pulveraufnahmen) aus der Fachliteratur. So geben Hendrickson *et al.* [151] eine Bindungsenergie von 402.0eV an und vermuten einen anionischen Charakter für NO, also ein Nitroxyl-Anion, merken jedoch an, dass der Co-N-O-Bindungswinkel 180° beträgt, was für das NO einen kationischen Charakter bedeutet (Nitrosyl-Kation). Finn *et al.* [157] finden eine Bindungsenergie von $400.7\text{eV} \pm 1.3\text{eV}$. Der untersuchte Komplex ist $\text{Co}[(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{Cl}_2$ und somit der gleiche, wie von Hendrickson, jedoch merken Finn *et al.* an, dass das Stickstoffsignal des Ammoniaks und das Stickstoffsignal des NOs eine gemeinsames, sehr breites Signal ergeben, wodurch sich der große Fehler von 1.3eV ergibt. Dies lässt die Bindungsenergie von 402.0eV von Hendrickson *et al.* als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Weiterhin machen Finn *et al.* keine Aussage über die Natur der Co-NO-Bindung. Lunsford *et al.* [158] bestätigen die 400.7eV von Finn *et al.* und schreiben dem NO anionischen Charakter zu, wobei sie sich auf Finn *et al.* beziehen, die aber, wie bereits erwähnt, keine Aussage über die Natur der Bindung machen.

Es stellt sich die Frage, wie die gefundene Bindungsenergie von 399.3eV für $\text{Co}(\text{NO})(\text{TPP})$ zu interpretieren ist? Da die in der Literatur beschriebenen Werte nun sowohl einem Nitrosyl-Kation, als auch einem Nitroxyl-Anion zugeordnet werden, können diese den gefundenen Wert von 399.3eV weder bestätigen noch widerlegen. Eine plausible Annahme ist jedoch, dass die Bindungsenergie für NO nach Hendrickson *et al.* aufgrund des Bindungswinkels von 180° einem Nitrosyl-Kation entspricht in dem sich der Stickstoff in der Oxidationsstufe +III befindet. Für $\text{Co}(\text{NO})(\text{TPP})$ hingegen liegt ein Nitroxyl-Anion vor, wie man dem $\text{Co}2p_{3/2}$ -Spektrum entnehmen kann. Dieses zeigt eine Oxidation des Cobaltions von +II auf +III und somit eine Reduktion des NOs (Abb. 8.10). Stickstoff besitzt im Nitroxyl-Anion die Oxidationsstufe +I. Vergleicht man die Bindungsenergien des Nitrosyl-Kations (400.7eV) und des Nitroxyl-Anions (399.3), so liegen diese 1.4eV auseinander, was gut mit einem Oxidationsstufenwechsel über zwei Stufen erklärt werden kann. Natürlich müssen hierbei die formalen Oxidationsstufen nicht exakt erreicht werden und es sind auch partielle Ladungsverschiebungen vorstellbar, welche gebrochenzahligen Oxidationsstufen entsprechen würden.

Ein weiterer Hinweis für den anionischen Charakter des NOs im $\text{Co}(\text{NO})(\text{TPP})$ findet sich wiederum bei Hendrickson *et al.* [151], welche neben den XP-Messungen auch partielle Ladungen für Stickstoffverbindungen berechnet haben. Verbindungen mit partiellen negativen Ladungen zeigen dabei tendenziell niedrigere Bindungsenergien (bis 398eV), also solche mit einer positiven, partiellen Ladung. Zuletzt ist zu beachten, dass das Signal durch *final state*-Effekte auch zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben werden kann. Inwieweit dies der Fall ist, kann

mit den vorliegenden Daten nicht abgeschätzt werden.

Insgesamt erweist sich die Interpretation der Daten als schwierig, da für komplexchemische Reaktionen im Ultrahochvakuum keine Vergleichsdaten aus der Fachliteratur vorliegen. So kann durch Vergleich mit den Pulveraufnahmen von Hendrickson *et al.* und Finn *et al.* keine Aussage über den Einfluss der Silberoberfläche getroffen werden. So könnte es auch *final* oder *initial state*-Effekte geben, welche zu einer Verschiebung der Bindungsenergie führen würden. Hier ist die Forschung noch wenig vorangeschritten und die hier vorgestellten Daten und deren Interpretation stellen einen ersten Schritt dar.

Ein Vergleich der Signalflächen ergibt für die Monolage ein Verhältnis von $N_{\text{NO}} : N_{\text{TPP}} = 1.04 : 4.0$, für die Multilage $1.03 : 4.0$, was sehr gut mit dem zu erwartenden Wert von $1 : 4$ übereinstimmt. Durch die enge Nachbarschaft der Signale im N 1s-Spektrum ist jedoch eine gewisse Variabilität für die Linienprofilanpassung gegeben, weshalb auch ein Verhältnis größer oder kleiner $1 : 4$ möglich ist. Die Verhältnisse in Abb. 8.11E ergeben sich zu $N_{\text{NO}} : N_{\text{TPP}} : N_{400.6\text{eV}} : N_{402.3\text{eV}} = 1.04 : 4.0 : 1.2 : 4.0$, d.h. auf ein Porphyrin koadsorbieren vier NO-Moleküle und 1.2 Teilchen einer unbekanntes Spezies.

Eine Betrachtung der O 1s-Region zur weiteren Charakterisierung des Co(NO)-(TPP)-Komplexes ergibt zwei Signale für die Monolage (Abb. 8.12A) bei 533.8eV und 531.6eV. Nun erwartet man für einen einfachen Nitrosokomplex, wie dem Nitrosoporphyrin-Cobalt(II)-Komplex lediglich ein Signal. Es scheint also neben dem komplexierten NO noch eine weitere Sauerstoffspezies zu geben.

Dieses Signal bei 531.6eV ist vermutlich koadsorbiertes NO [156] und wird bei hohen Dosen an NO (Abb. 8.12D) dominierend und leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben (531.3eV). Somit entspräche das Signal bei 533.8eV dem koordinierten NO am Cobaltporphyrin, was auch in der Multilage präsent ist (Abb. 8.12B-C). Das Verschwinden des Signals bei 531.6eV bei einer Messung unter Normalemission (0°) widerspricht der Annahme einer koadsorbierten Spezies (Abb. 8.12C), da diese auch unter Normalemission zu sehen sein sollte. Eine andere Erklärung wäre, dass bei niedrigen Dosen keine oder nur eine sehr geringe Koadsorption von NO stattfindet und das Signal bei 531.6eV durch das Einkühlen entsteht, da geringe Mengen Wasser adsorbieren. Diese könnten mit dem adsorbierten NO zu einer Hydroxylspezies⁷ reagieren, welche ebenfalls ein Signal im Bereich um 531.6eV erzeugen würde [160]. Geschieht dies dann lediglich bei sehr langer Messdauer, könnte dies hauptsächlich nur mit dem NO der

⁷Eine Hydroxylspezies ist nicht zwingend notwendig, so ist auch eine Sauerstoffspezies mit einer partiellen negativen Ladung möglich; wie z.B. in FeOOH (531.5eV [159])

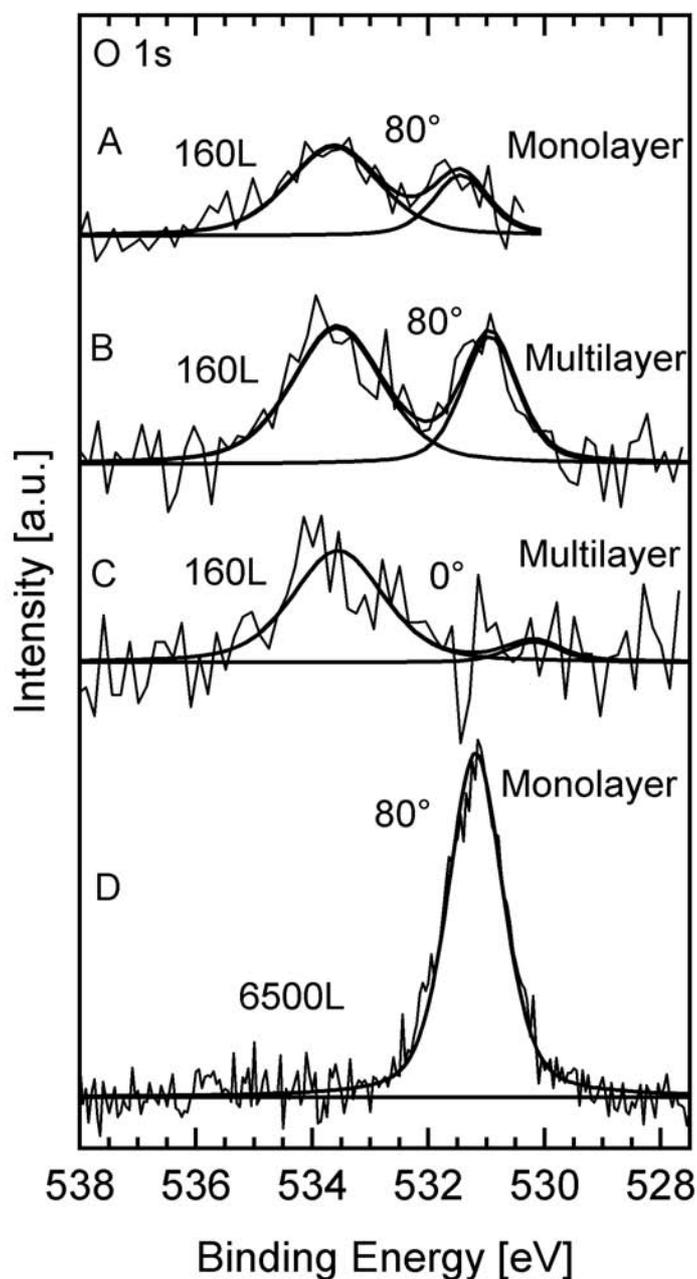


Abbildung 8.12: O 1s-Spektren von Co(NO)(TPP) bei 140K von (A) einer Monolage bei 80° Emissionswinkel, (B) einer Multilage bei 80° Emissionswinkel, (C) einer Multilage bei 0° Emissionswinkel und (D) einer Monolage mit erhöhtem NO-Druck ($p = 9.7 \cdot 10^{-7}$ mbar für vier Stunden bei Raumtemperatur (6500L) bei 80° Emissionswinkel.

obersten Schicht reagieren, was das Verschwinden bei Normalemission erklären würde.

Die Intensitäten der O 1s-Spektren ergeben sich zu $O_{NO} : O_{531.6eV} = 2.4 : 1$ (Abb. 8.12A) und $1.7 : 1$ (Abb. 8.12B). Ein Vergleich mit den N 1s-Signal des NO durch Sensitivitätsfaktoren [28] ergibt $N_{NO} : O_{NO} = 1 : 1.42$ (Abb. 8.12A) bzw. $1 : 0.7$

(Abb. 8.12B). Die erhöhte Sauerstoffintensität ist wahrscheinlich durch einen statistischen Fehler bei der Linienprofilanpassung bedingt. Die im Verhältnis zum Stickstoff kleinere Menge Sauerstoff in der Multilage deutet eine unvollständige Adsorption an, d.h. es ist wahrscheinlich noch ein Anteil an unkomplexiertem CoTPP vorhanden.

Wie bereits erwähnt, weisen die Veränderungen in den XP-Spektren neben einer Oxidation des Cobaltions darauf hin, dass die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche aufgehoben wird. Um dies zu bestätigen, wurde die NO-Adsorption zusätzlich mit UP-Spektroskopie untersucht. Abbildung 8.13 zeigt eine saubere Silberoberfläche (Abb. 8.13A), eine CoTPP Monolage mit den zwei typischen Signalen bei 1.8 und 0.6 eV (vgl. Kap. 6.1), Co(NO)(TPP), also nach der NO-Adsorption (Abb. 8.13C) und nach Heizen auf 550K (Abb. 8.13D).

Das Signal der Wechselwirkung zwischen Cobaltion und Silberoberfläche verschwindet bei NO-Adsorption, was als eindeutiger Hinweis gewertet werden kann, dass diese Wechselwirkung durch NO-Adsorption aufgehoben wird und umgekehrt ein weiterer Nachweis für die NO-Adsorption darstellt. Zusätzlich verschiebt das SOMO zu höheren Bindungsenergien. Durch Heizen auf 550K erhält man das Spektrum von CoTPP zurück, was Reversibilität für die Komplexbildungsreaktion anzeigt.

Die Veränderungen in den XP- und UP-Spektren können mit der MO-Theorie gedeutet werden. Abbildung 8.14 basiert hier in Anlehnung an Abb. 6.5 in Kapitel 6.1.1 auf dem Newns-Anderson-Modell [115–118].

Die linke Seite zeigt die Orbitalaufspaltung von 1.2 eV aufgrund der Wechselwirkung mit der Silberoberfläche. Da sich der antibindende Zustand unterhalb der Fermikante befindet, kann dieser mit Elektronen besetzt werden, was zu einem neuen Wechselwirkungssignal bei 0.6 eV führt (Abb. 8.13A) und ebenfalls zu einer Signalverschiebung des Co $2p_{3/2}$ -Signals zu Bindungsenergien, welche typisch für eine Co(0)-Spezies sind (vgl. Kap. 6). Die rechte Seite zeigt den vermuteten Zustand bei NO-Adsorption. Hier wechselwirken das d_{z^2} -artige Orbital des CoTPP mit dem π^* -Orbital des NO (beide einfach besetzt) und bilden aus zwei offenschaligen Systemen ein geschlossenschaliges System, was im Co $2p_{3/2}$ -Spektrum (Abb. 8.10) durch das Verschwinden der Satellitenstruktur angezeigt wird, da keine unterschiedlichen Endzustände mehr auftreten.

Da die Co-NO-Bindung als Komplexbindung stärker sein dürfte als die Wechselwirkung mit der Oberfläche, ist auch die Aufspaltung der Orbitale stärker. Dies könnte dazu führen, dass sich das antibindende MO oberhalb der Fermikante befindet, wodurch es photoelektronenspektroskopisch nicht mehr beobach-

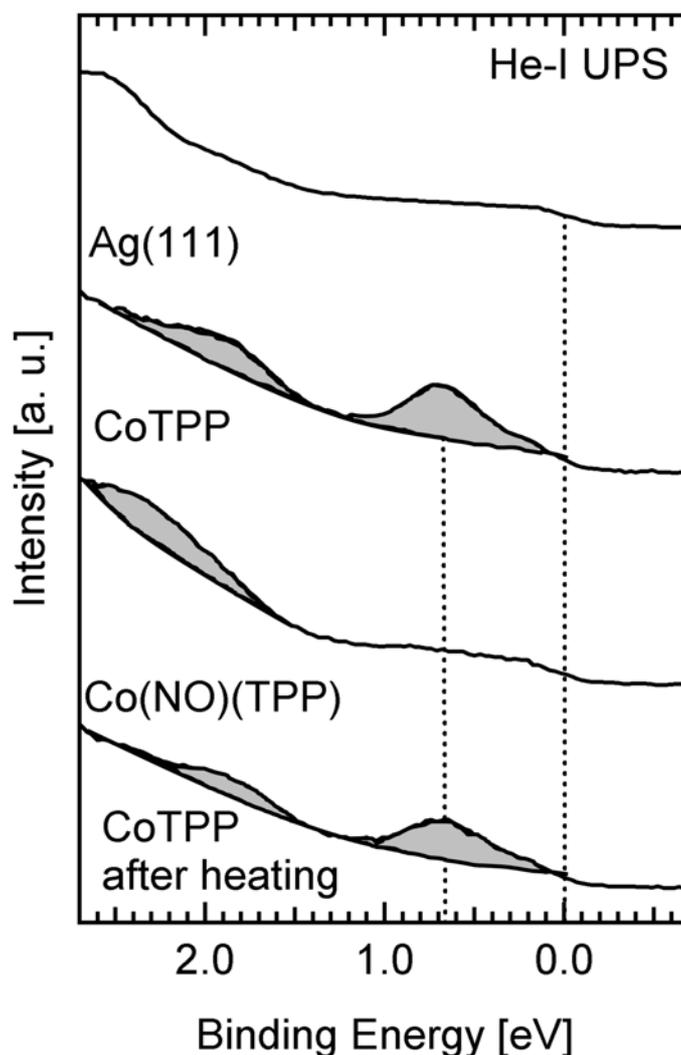


Abbildung 8.13: UP-Spektren von (A) einer sauberen Ag(111)-Oberfläche (B) einer Monolage CoTPP ohne NO, (C) mit NO und (D) nach Heizen auf 550K (30s).

tet werden kann, da es unbesetzt bleibt. Das bindende Orbital hingegen müsste durch die stärkere Wechselwirkung weiter abgesenkt werden, als der bindende Zustand der Cobaltion-Oberflächen-Wechselwirkung. Die Annahmen sind konform mit den UP-Spektren (Abb. 8.13B-C). Weiterhin wird auch die Wechselwirkung mit der Oberfläche offensichtlich vollkommen ausgeschaltet, wodurch diese im MO-Schema von Co(NO)(TPP) nicht berücksichtigt werden muss.

Aus Sicht der Komplexchemie entspricht das Ausschalten der Wechselwirkung mit der Oberfläche durch Anlagerung eines axialen Liganden dem trans-Effekt [56–58]. Dieser beschreibt in einem Metallkomplex bei zwei gegenüberliegenden Liganden eine Elektronendichteverchiebung zum stärkeren Liganden hin und somit eine Schwächung der Bindung des schwächeren Liganden. Letzterer kann

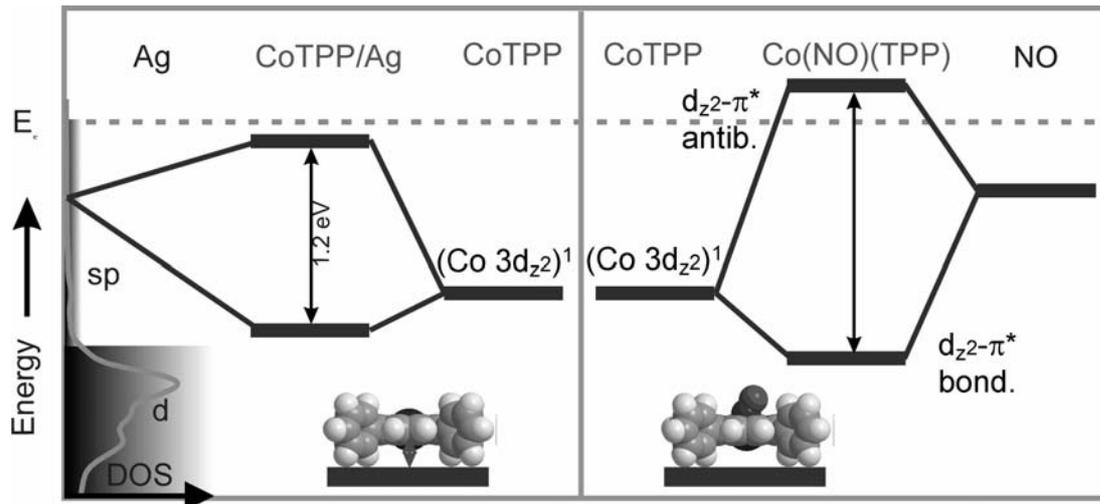


Abbildung 8.14: MO-Modell der NO-Adsorption an CoTPP im Vergleich zur Wechselwirkung von CoTPP mit der Silberoberfläche.

dann in einer Substitutionsreaktion leichter ausgetauscht werden. Für das System NO/CoTPP/Ag kann man die Silberoberfläche als schwachen axialen Liganden betrachten, dessen Wechselwirkung mit den Cobaltion durch gegenüberliegende Anlagerung des starken NO-Liganden vollkommen ausgeschaltet wird. Eine anschließende Substitution ist hierbei natürlich nicht möglich, da die restlichen Wechselwirkungen zwischen Porphyrin und Silberoberfläche keine Desorption zulassen (vgl. Kapitel 5).

Zusammengefasst ist die Koordination von NO an CoTPP sowohl in der Monolage als auch in der Multilage möglich, was die Co 2p_{3/2}-Spektren eindeutig belegen. Die N 1s- und UP-Spektren zeigen ebenfalls Komplexierung von NO, während die O 1s-Region ein kompliziertes System mit einer oder mehreren koadsorbierten Spezies vermuten lässt. Weiterhin ist die NO-Komplexierung reversibel.

8.4 NO auf FeTPP

Nach der erfolgreichen Koordination von NO an CoTPP wurde als weiteres System NO/FeTPP gewählt. FeTPP ist eines der interessantesten Porphyrine aufgrund seiner biologischen Bedeutung (vgl. Kap. 3.5.3.3). Die Möglichkeit, Modellsysteme im lösungsmittelfreien Zustand zu untersuchen, war die treibende Motivation, eine Komplexierungsreaktion mit FeTPP durchzuführen. Als Adsorbat wurde analog zu CoTPP Stickstoffmonoxid gewählt, da dies einerseits bereits erfolgreich am Cobaltporphyrin getestet wurde, andererseits theoretische Berechnungen eine hohe Komplexbindungsenergie vorhersagen (167kJ/mol

(Fe¹(NO)(TPP)), 51kJ/mol (Fe³(NO)(TPP)) [140]).

Genau betrachtet entspricht die NO-Komplexierung an FeTPP im UHV einer zweistufigen Synthese, da zunächst das Eisenporphyrin *In Situ* innerhalb der UHV-Kammer hergestellt werden muss. Die Metallierung von 2H-TPP mit Eisen wurde bereits in Kapitel 7.3 ausführlich beschrieben, weswegen an dieser Stelle auf eine nochmalige Diskussion verzichtet wird und nur die zweite Stufe, die NO-Koordination, besprochen wird.

Für die NO-Adsorption wurde wie bei CoTPP (Kap. 8.3) verfahren. Nach der Präparation der Monolage (Kap. 7.3.1) wurde bei einer Proben temperatur von 140K ein NO-Hintergrunddruck von $\approx 3 \cdot 10^{-8}$ mbar eingestellt, der während der gesamten Messdauer ($\approx 4\text{h} \hat{=} 575L$) aufrechterhalten wurde.

In Abbildung 8.15 ist die Fe 2p_{3/2}-Region zu sehen. Spektrum 8.15A zeigt die FeTPP-Monolage vor der NO-Dosierung. Das Hauptsignal liegt bei 706.7eV, wie schon in anderen Kapiteln diskutiert (Kap. 6.2.3 und 7.3.1). Die weiteren Signale zwischen 708eV und 714eV wurden ebenfalls an anderer Stelle diskutiert (6.2.3, 7.3.1).

Nach bzw. während der NO-Dosierung ergibt sich eine dramatische Veränderung des Eisensignals (Abb. 8.15B) bei dem das Hauptsignal um 2.7eV auf 709.4eV verschiebt. Dies weist eindeutig darauf hin, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat aufgehoben wird, wie schon für Cobalt beobachtet (Kap. 8.3). Weiterhin wird vermutlich auch das Eisen oxidiert und somit das NO reduziert und als Nitroxyl-Anion gebunden. Im Gegensatz zu NO/CoTPP (Kap. 8.3) ist weiterhin ein Satellitenstruktur zu sehen mit Signalen bei 707.4eV, 710.8eV und 713.3eV. Durch die Anlagerung des NOs wechselt das Eisen von seinem Triplettzustand als vorrangigen Zustand⁸ aufgrund des einzelnen Elektrons des NOs in einen Dublettzustand bzw. Quartettzustand. Welchen Zustand es genau hat, kann mit den XP-Daten nicht beurteilt werden. In jedem Fall würden beide mögliche Elektronenkonfigurationen, also Dublett oder Quartett, ein Multiplett im Fe 2p_{3/2}-Spektrum bewirken, was auch beobachtet wird. Das Spektrum zeigt gute Übereinstimmung mit anderen Fe(III)-Komplexen [122]

Heizen auf 550K ergibt ein Spektrum, welches fast mit dem vor der NO-Dosierung übereinstimmt (Abb. 8.15C). Einzig die Satellitenform ist leicht verändert. Vermutlich ist NO noch nicht vollständig desorbiert, was auch durch die O 1s- und die UP-Spektren bestätigt wird, welche später in diesem Kapitel diskutiert werden.

⁸Wahrscheinlich befindet sich aufgrund des Spingleichgewichts (Kap. 3.4 und 3.5.3.3) auch ein Teil des FeTPPs im Singulettzustand, evtl. auch in einem Quintettzustand [134]

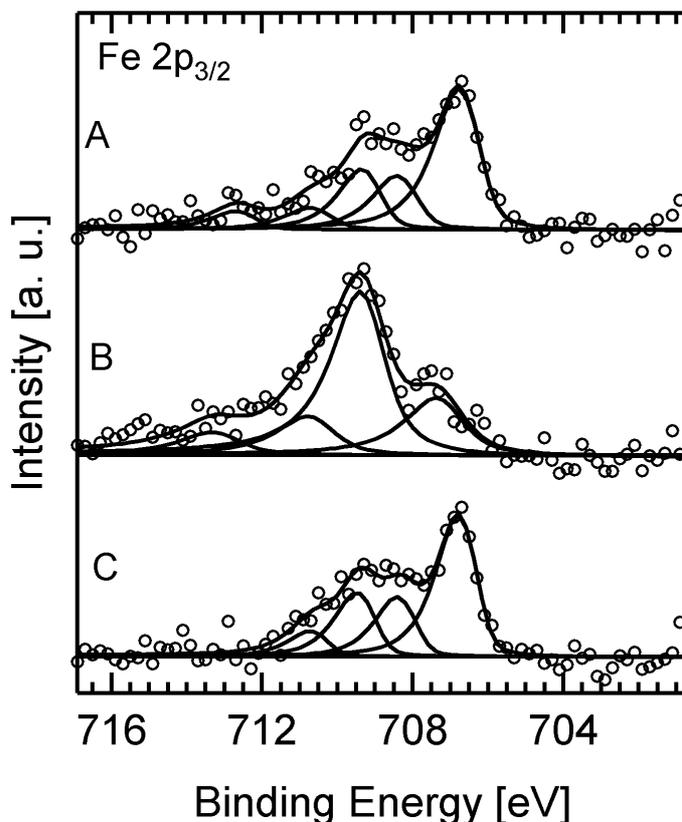


Abbildung 8.15: Fe $2p_{3/2}$ -Spektren bei 140K von (A) einer Monolage FeTPP (B) FeTPP + $1 \cdot 10^{-8}$ mbar und (C) nach Heizen auf 600K (30s).

Ebenfalls analog zu NO/CoTPP ist auch in der N 1s-Region die Komplexbildung zu erkennen (Abb. 8.16). So verschiebt das Porphyrinsignal von Spektrum 8.16A zu Spektrum 8.16B um 0.1eV zu niedrigeren Bindungsenergien und das NO-Signal erscheint bei 399.1eV, eine Position, die bereits in Kapitel 8.3 einem Nitroxyl-Anion zugeschrieben wurde.

Das Verhältnis ergibt $N_{NO} : N_{TPP} = 1.06 : 4.0$ und entspricht damit der Erwartung von 1: 4. Abbildung 8.16C zeigt das N 1s-Spektrum nach Heizen auf 550K, bei dem das Porphyrinsignal auf die ursprüngliche Position zurückkehrt und kein NO-Signal mehr zu sehen ist.

Große Ähnlichkeit zum Co(NO)(TPP) zeigt auch das O 1s-Spektrum (Abb. 8.17A).

So sind auch hier zwei Signale zu sehen (531.3eV, 533.5eV), welche im Vergleich zum Co(NO)(TPP) (Kap. 8.3, Abb. 8.12A) um 0.3eV zu kleineren Bindungsenergien verschoben sind. Weitere Aussagen können in Anlehnung an den Cobaltkomplex getroffen werden. Das Signal bei 533.5eV entspricht dann vermutlich dem koordinierten NO, während das Signal bei 531.3eV entweder koadsorbiertem NO zuzuschreiben ist, oder eine Hydroxylspezies entsprechen könnte [159, 160]. Anscheinend reicht auch das Tempern auf 550K nicht aus, um das NO vollständig

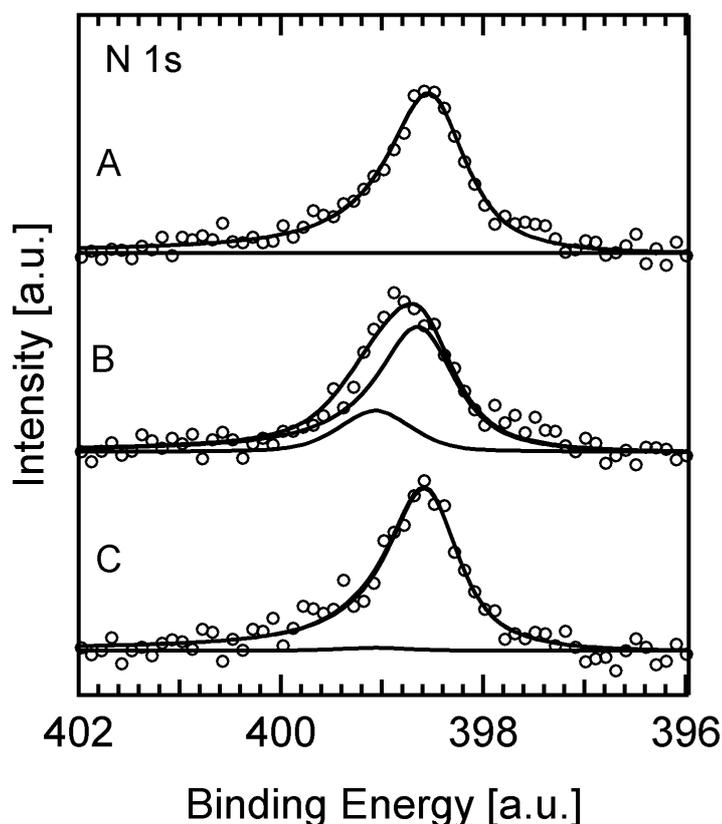


Abbildung 8.16: N 1s-Spektren bei 140K von (A) einer Monolage FeTPP ohne NO, (B) FeTPP + $3 \cdot 10^{-8}$ mbar und (C) nach Heizen auf 550K (30s) gemessen bei Raumtemperatur.

zu desorbieren, da immer noch eine Restintensität beider Signale im Spektrum zu sehen ist (Abb. 8.17B).

Schließlich wurde UP-Spektroskopie eingesetzt, um die vermutete Analogie zu NO/CoTPP endgültig zu bestätigen. Abbildung 8.18 zeigt die Spektren einer FeTPP-Monolage (8.18A), den hergestellten Fe(NO)(TPP)-Komplex und Spektren nach Heizen auf 550K (8.18C) und 600K (8.18D).

Wieder ergeben sich Analogien zu NO/CoTPP. Nach NO-Dosierung verschwindet das Wechselwirkungssignal bei 0.23eV nahezu vollständig. Das HOMO verschiebt zu höheren Bindungsenergien, wobei die Lage aufgrund der großen Ausdehnung nicht bestimmt werden kann. Heizen auf 550K zeigt Reversibilität der Komplexbildungsreaktion. Diese vollständige Rückbildung zum FeTPP wird wahrscheinlich aber erst oberhalb 600K erreicht. Eine unvollständige Reversibilität wird durch die sehr schwache Intensität des HOMOs nach dem Tempern angedeutet, welches nicht die ursprüngliche Intensität, wie vor der Dosierung, erreicht.

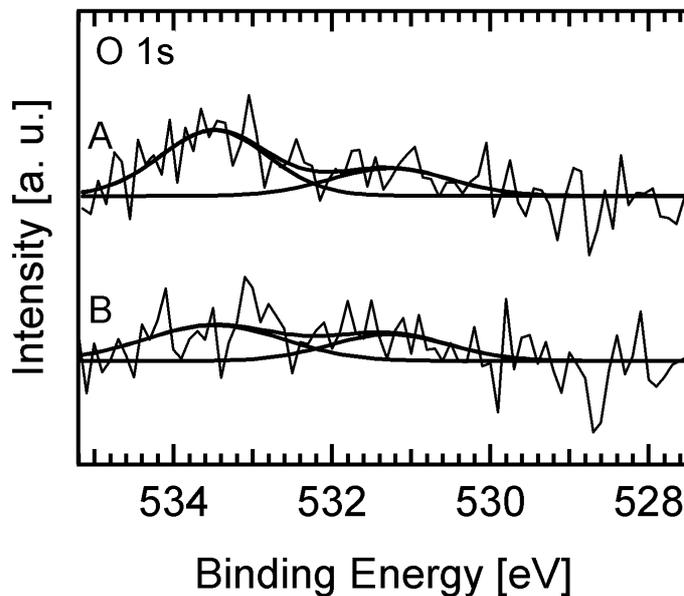


Abbildung 8.17: O 1s-Spektren bei 140K von (A) einer Monolage FeTPP bei $3 \cdot 10^{-8}$ mbar und (B) nach Heizen auf 550K (30s) gemessen bei Raumtemperatur.

Die Deutung der UP-Spektren gelingt wiederum mit dem in Kapitel 8.3 beschriebenen MO-Modell (siehe Abb. 8.14) basierend auf dem Newns-Anderson-Modell [115–118]. So scheint auch beim Fe(NO)(TPP) der antibindende Zustand oberhalb der Fermikante zu liegen und ist daher mit UPS nicht zu sehen. Der bindende Zustand wiederum wird erwartungsgemäß zu höheren Bindungsenergien verschoben.

NO zeigt das gleiche Komplexierungsverhalten an FeTPP, wie an CoTPP. N 1s-, O 1s- und UP-Spektren können auf gleiche Weise interpretiert werden. Die XP-Metallspektren unterscheiden sich, wie zu erwarten, aufgrund der unterschiedlichen Elektronenkonfigurationen (d^6 für Eisen und d^7 für Co). Beachtet man die zu Anfang des Kapitels erwähnte notwendige *In Situ* Metallierung, so ist die NO-Komplexierung an FeTPP nach der Synthese von $Zn(NH_3)(TPP)$ die zweite erfolgreich durchgeführte, mehrstufige Synthese im UHV.

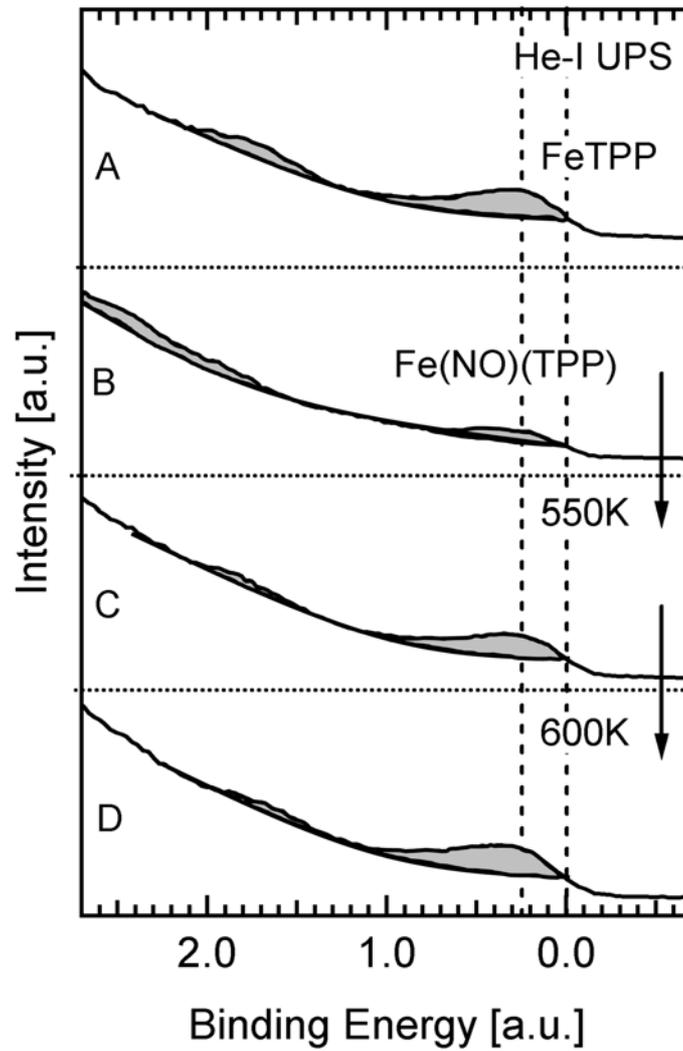


Abbildung 8.18: UP-Spektren von (A) einer Monolage FeTPP ohne NO, (B) mit NO, (C) nach Heizen auf 550K (30s) bzw. (D) 600K (30s).

9. Ausblick

Alle vier Aufgabenstellungen dieser Arbeit (vgl. Kap. 1.2) konnten erfolgreich bearbeitet werden und wurden bereits teilweise in renommierten Fachzeitschriften veröffentlicht [90, 131, 161, 162] bzw. sind als Fachartikel oder als Teile solcher in Vorbereitung [134, 163].

Die maßgeblichen Beiträge zur Präparation und Ordnung der Porphyrinmonolagen im UHV (Kap. 5) waren die ausführlichen Untersuchungen zur Stabilität der Porphyrene, die Bestimmung der notwendigen Temperaturen zu vollständigen Desorption der Multilage, der Nachweis der wohlgeordneten Porphyrinschichten und die Verwendung mehrerer Methoden (XPS, UPS, LEED) zur Absicherung der Ergebnisse. So hat sich die, aus anfänglichen Untersuchungen an Cobaltporphyrinschichten, entwickelte Präparationsmethode durch Multilagendesorption auch für andere Porphyrine (2H-TPP, ZnTPP) als anwendbar erwiesen. Wahrscheinlich ist sie auch für Porphyrine mit anderen Zentralmetallatomen bzw. anderen Substituenten verwendbar, was aber bisher nicht getestet wurde. Hierzu müsste lediglich die Temperatur zur vollständigen Desorption der Multilage bestimmt werden. Die Methode kann vermutlich auch auf die Präparation von Monolagen anderer Metallkomplexe übertragen werden, soweit ausreichende thermische Stabilität gewährleistet ist. Dies könnte ein weites Feld an Untersuchungen von metallorganischen Komplexen im lösungsmittelfreien Zustand eröffnen. Die in dieser Arbeit beschriebene Monolagenpräparation wurde auch bereits von anderen Forschungsgruppen aufgegriffen [164].

Die gefundene Wechselwirkung des Zentralmetallatoms mit der Silberoberfläche, insbesondere für Cobalt- und Eisenporphyrine (Kap. 6), zeigt, dass die als nahezu inert eingestufte Edelmetalloberflächen trotzdem Adsorbate stark beeinflussen können. Eine interessante Fortführung an dieser Stelle wäre ein Wechsel des Substrates zu anderen Edelmetallen, wie Gold, oder auch eine systematische Untersuchung verschiedener Oberflächen, welche unterschiedlich starke Wechselwirkung mit den Porphyrinen zeigen. Weiterhin wäre der absolute Abstand zwischen dem Zentralion des Porphyrins und der Silberoberfläche von großem Interesse, nicht zuletzt um die in dieser Arbeit beschriebene MO-Interpretation zu

bestätigen. Dies wird auch aktuell mit *Normal-Incidence X-Ray Standing Waves* (NIXSW [105]) untersucht [165] und soll zusätzlich mit STM-Ergebnissen [112] verglichen werden.

Die *In Situ* Metallierung der Porphyrine, sowohl in der Mono- als auch in der Multilage (Kap. 7), eröffnet eine völlig neue Möglichkeit, oxidationsempfindliche Porphyrine wie FeTPP oder auch temperaturempfindliche Porphyrine zu untersuchen. Andererseits ergibt sich erstmals die Möglichkeit, die Experimente mit Molekülrechnungen zu vergleichen, bei denen kein Lösungsmittel berücksichtigt werden muss. Hierfür können erstmalig Ergebnisse aus Gasphasenrechnungen ohne sonderliche Einschränkungen auf das Experiment übertragen werden, insbesondere auf Multilagenexperimente. Ein Vorteil der *In Situ* Metallierung oxidationsempfindlicher Porphyrine ist, dass im Gegensatz zur Nasschemie keine voluminösen Substituenten notwendig sind, welche das reaktive Metallzentrum schützen („*picket fence porphyrins*“ [166]). Somit können Komplexierungsreaktionen ohne Lösungsmittel und ohne sperrige Substituenten, welche die Koordination kleiner Moleküle beeinflussen können, untersucht werden.

Die erfolgreiche Koordination von Axialliganden (NH_3 , NO) an verschiedenen Metalloporphyrinen (CoTPP, ZnTPP, FeTPP) und die Bestimmung der Komplexbindungsenergien (NH_3/ZnTPP ; Kap. 8) können wertvolle Informationen für künftige Anwendungen dünner Organometallschichten liefern, wie z.B. Katalysatoren oder Sensoren. Der nächste Schritt wäre die spektroskopische Charakterisierung einer Verdrängungsreaktion, beispielweise von O_2 in $\text{Fe}(\text{O}_2)(\text{TPP})$ durch CO oder CO_2 . Denkbar ist auch die Annäherung an biologische Systeme, wie dem Cytochrom P450, welches im Organismus die Oxidation mit Sauerstoff katalysiert. So könnte eine mit Schwefel vorbelegte Oberfläche den axialen Schwefelliganden simulieren, auf den man anschliessend das Eisenporphyrin herstellt, um dann dessen Reaktivität zu untersuchen.

Zuletzt wäre auch ein molekulares Baukastensystem denkbar, bei dem man den entsprechenden Komplex gezielt aus einer Auswahl an planaren Liganden (Porphyrine, Phtalocyanine), Metallen und Axialliganden herstellt.

Alle Ergebnisse dieser Arbeit sind ein erster Schritt hin zu den genannten weiterführenden Vorschlägen und geben den Weg frei in ein weitläufiges Forschungsgebiet über Metalloporphyrinschichten und deren Reaktivität.

10. Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Metalloporphyrinschichten im Ultrahochvakuum auf Ag(111) bezüglich der Wechselwirkung mit der Silberoberfläche, der *In Situ* Herstellung solcher Metalloporphyrinschichten und der Koordination kleiner Moleküle in Axialposition untersucht. Das Ultrahochvakuum eröffnet dabei die Möglichkeit, die Eigenschaften, wie Reaktivität oder elektronische Struktur der Metalloporphyrine im lösungsmittelfreien Zustand zu studieren, d.h. störungsfrei zu charakterisieren. Hierzu kamen verschiedene oberflächensensitive Methoden zum Einsatz: Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS bzw. ESCA), UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS), Beugung langsamer Elektronen (LEED) und Thermische Desorptionsspektroskopie (TPD bzw. TDS).

Präparation der Porphyrinschichten

Initiale Untersuchungen mit XPS haben gezeigt, dass Porphyrine über eine thermische Stabilität verfügen, die es erlaubt, diese im Ultrahochvakuum zu sublimieren und auf diesem Weg auf die Silberoberfläche aufzubringen. Weiterhin können wohlgeordnete Monoschichten aller in dieser Arbeit untersuchten Porphyrine durch Desorption der Multilage reproduzierbar präpariert werden. Hierfür sind Temperaturen zwischen 530 und 600K nötig. Die Porphyrinmoleküle der Monolage liegen dabei flach auf der Silberoberfläche, was durch LEED-Experimente und Vergleich mit STM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte. Während die Silberoberfläche eine dreizählige Symmetrie aufweist, zeigen die Porphyrinschichten eine sechszählige Symmetrie, welche durch Domänenbildung bedingt ist. Die Porphyrine in den Domänen richten sich tetragonal aus, was den Schluß zulässt, dass die intermolekularen Wechselwirkungen stärker sind, als die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche.

Wechselwirkung mit der Silberoberfläche – Valenzorbitale (UPS)

Genaue Betrachtungen der Valenzorbitale von Cobaltporphyrinen zeigen eine Wechselwirkung des SOMOs mit der Silberoberfläche, welche als neues Signal in UP-Spektren nahe der Fermikante in Erscheinung tritt (0.62eV für CoTPP und 0.72eV für CoTTBPP). Diese Wechselwirkung besteht vermutlich zwischen

sp-Zuständen des Silberbandes und dem d_{z^2} -artigen Molekülorbital des Zentralions des Porphyrinkomplexes. Sie kann durch Änderung des Abstandes zwischen Oberfläche und Metallion manipuliert werden, was mit Hilfe unterschiedlicher Substituenten am Porphyrinliganden geschieht (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP) bzw. 5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-di-*tert.*-butyl)-phenylporphyrin (TTBPP)). Dabei ist der Abstand für das CoTTBPP aufgrund der voluminöseren Substituenten größer als für das CoTPP. Eine schlüssige Interpretation der Co–Ag-Wechselwirkung ist mit einem MO-Modell möglich, welches die Größe der Aufspaltung der Orbitale durch den Abstand zwischen Zentralmetallion und Silberoberfläche erklärt. Ein größerer Abstand verursacht demzufolge eine kleinere Aufspaltung, ein kleinerer Abstand eine größere. FeTPP zeigt ebenfalls ein Wechselwirkungssignal in den UP-Spektren knapp unterhalb der Fermikante (0.23eV). Die stärkere Verschiebung in Richtung Fermikante kann durch die höher liegenden 3d-Orbitale beim Eisen im Vergleich zu Cobalt oder durch eine stärkere Wechselwirkung mit der Silberoberfläche erklärt werden. ZnTPP zeigt kein Wechselwirkungssignal. Dieses könnte einerseits vom Substratsignal verdeckt werden, andererseits kann hierfür auch ein schlechter Überlapp des HOMOs mit dem Ag sp-Band die Ursache sein. ZnTPP besitzt eine d^{10} -Konfiguration, somit stellt das parallel zur Silberoberfläche liegende d_{z^2} -artige Molekülorbitale das HOMO dar.

Wechselwirkung mit der Silberoberfläche – Rumpforbitale (XPS)

Die Wechselwirkung wirkt sich außerdem auf die Rumpforbitale der Metallionen (Co und Fe) aus, welche in einem Porphyrinkomplex ohne weiteren Axialligand die Oxidationsstufe +II besitzen, in XP-Spektren von Porphyrinmonolagen jedoch Signale bei Bindungsenergien erzeugen, welche typisch für eine M(0)-Spezies sind (CoTPP: 778.2eV, CoTTBPP: 778.1, FeTPP: 706.7eV). Dies ist aber nicht mit einer realen Oxidation zu M(0) gleichzusetzen, sondern ist ein durch die Oberfläche induzierter *final* oder *initial state*-Effekt oder eine Kombination aus beiden, welcher in der Multilage nicht beobachtet wird. Im Fall des *final state*-Effekts nach Gunnarson und Schönhammer relaxiert das System nach dem Herausschlagen des Elektrons bei der Photoionisation, wodurch unbesetzte Orbitale unter die Fermikante gelangen können und teilweise oder vollständig mit Elektronen besetzt werden. Erfolgt der Photoprozess auf der gleichen Zeitskala wie die Relaxation, so ändert sich das Potential am Ort des herausgeschlagenen Elektrons und somit dessen kinetische Energie, welche schließlich gemessen wird. Hiermit kann auch die ausgeprägte Satellitenstruktur zu höheren Bindungsenergien erklärt werden, welche die Folge einer besseren oder schlechteren Abschirmung des Metallions ist. Die beste Abschirmung führt hierbei zum Hauptsignal. Im Fall des *initial state*-Effekts bewirkt das Potential der Silberoberfläche bereits eine

entsprechende Absenkung unbesetzter Orbitale des Porphyrinmoleküls und damit einen *charge transfer* von der Silberoberfläche zum Porphyrinkomplex vor der Ionisation durch den Photoeffekt. ZnTPP zeigt dieses Verhalten nicht, was mit dem Befund der UP-Spektren übereinstimmt, dass das Zinkporphyrin keine Wechselwirkung mit der Silberoberfläche zeigt.

Struktur der Metall-XP-Spektren

Metall-XP-Spektren von Multilagen weisen bei Cobalt- und Eisenporphyrinen eine komplexe Multiplettaufspaltung auf, welche in Ansätzen interpretiert werden kann. So führen bei offenschaligen Systemen, wie den Cobaltporphyrinen und dem Eisenporphyrin, Spinkopplungen zwischen einfach besetzten Valenzorbitalen und den Rumpforbitalen, aus denen die Elektronen beim Photoprozess herausgeschlagen werden, zumindest zu einer Dublettaufspaltung. Bei genauerer Betrachtung müssen aber auch Spin-Bahn-Kopplungen berücksichtigt werden, was zu einer Komplexität führt, welche durch die begrenzte Auflösung im Experiment nicht beobachtet wird. Bei ZnTPP als geschlossenschaligem System wird keine Multiplettstruktur in der Multilage beobachtet.

Desweiteren erzeugt die oberste Schicht der Multilage bei den Cobaltporphyrinen aufgrund der exponierten Stellung – weitere Porphyrinlagen befinden sich auf nur *einer* Seite der Porphyrinschicht – zusätzliche Signale bei höheren Bindungsenergien.

Direkte Synthese von Metalloporphyrinen – CoTPP, ZnTPP, Reaktionsmechanismus

Die *In Situ* Metallierung von Porphyrinmonolagen wurde mit Cobalt, Zink und Eisen erfolgreich durchgeführt und mit XPS verfolgt. Hierbei wurden ausführliche Untersuchungen zur Klärung des Reaktionsmechanismus angestellt. Nach dem ersten Nachweis einer erfolgreichen Metallierung mit Cobalt wurde die Metallierung mit Zink durchgeführt. Diese besitzt im Gegensatz zur Metallierung mit Cobalt eine Aktivierungsbarriere, wodurch das System erst durch Heizen vollständig in den Zink-Porphyrin-Komplex übergeht. Dies ist konform mit einem aus DFT-Rechnungen [134] postulierten Intermediat (SAT-Komplex), bei dem das Metall zwar schon an das Porphyrin koordiniert ist, die pyrrolischen Wasserstoffe aber noch nicht abgespalten sind. Der SAT-Komplex wurde bereits bei Reaktionen in Lösungsmitteln angenommen.

Ein weiterer Nachweis des SAT-Komplexes erfolgte durch ein Tieftemperaturexperiment, bei dem die Reaktion noch vor Bildung des Intermediats eingefroren und dann durch stufenweise Erwärmung induziert werden konnte. Somit ist gesichert, dass das im UHV verdampfte Zink zunächst auf der Silberoberfläche auftrifft

und anschließend von den darüberliegenden Porphyrinmolekülen aufgenommen wird.

Weiterhin findet bei der Metallierung neben der Komplexbildungsreaktion auch eine Redoxreaktion statt, in der das Metall (Oxidationsstufe 0) zum Metallion (Oxidationsstufe +II) oxidiert wird und die Wasserstoffe der pyrrolischen Stickstoffe zu molekularem Wasserstoff reduziert werden. Dieser wurde mittels TPD nachgewiesen und eine Aktivierungsenergie von $G^\ddagger = 134\text{kJ/mol}$ ermittelt in Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert von 137kJ/mol .

Aufgrund der ausführlichen Untersuchungen kann aus den Experimenten mit Hilfe der theoretischen Betrachtungen ein plausibler Reaktionsmechanismus formuliert werden: Die auftretenden Zinkatome diffundieren über die Oberfläche und reagieren mit dem Porphyrin zum SAT-Komplex. In einem aktivierten Prozess wandern die Wasserstoffe der pyrrolischen Stickstoffe zum Zinkion und rekombinieren dort, um als H_2 abzuspalten. Dieser Reaktionsmechanismus ist höchstwahrscheinlich auch für andere 3d-Metalle gültig, wobei bei Eisen und Cobalt die Aktivierungsbarrieren zwischen Intermediat und Produkt so klein sind, dass ein spektroskopischer Nachweis des SAT-Komplexes bei Raumtemperatur nicht möglich ist.

Direkte Synthese von Metalloporphyrinen – Fe(II)TPP und Vergleich mit CoTPP und ZnTPP

Schließlich wurde die Metallierung mit Eisen erprobt, welche den Weg zu Untersuchungen der Adsorption kleiner Moleküle an Eisenporphyrinen eröffnet, da durch die Oxidationsempfindlichkeit der Fe(II)-Porphyrine eine Herstellung in Lösung und anschließendes Einschleusen in die UHV-Kammer nicht möglich ist.

Die Metallierung funktioniert sowohl für die Mono- als auch für die Multilage. Letzteres lässt einen nur geringen Einfluss der Silberoberfläche vermuten. Betrachtet man die Metallierungsgrade für Co (84%), Zn (81%) und Fe (76%), so zeigt sich bei allen dreien eine ähnliche Effizienz. Die Unvollständigkeit der Metallierung ergibt sich wahrscheinlich aufgrund eines konkurrierenden Prozesses der Metallatome zur Inselbildung auf der Silberoberfläche. Dieser nimmt dann überhand und wird zur Hauptreaktion, wenn nur noch wenige Porphyrine zur Komplexbildung vorhanden sind und die Metallatome lange genug auf der Oberfläche verbleiben können um sich zu Inseln zu vereinen. Während bei der Metallierung mit Zink die Inseln durch Heizen aufgelöst werden können, d.h. die zugeführte thermische Energie übersteigt die Bindungskräfte innerhalb der Inseln, ist dies bei Cobalt und Eisen nicht möglich, da die notwendige Temperatur zu einer Zerstörung der Porphyrine führen würde. Da aber die Komplexbildungsenergie ohne weiteres ausreichen würde, ein Metallatom aus einer Insel herauszulösen, sind für die nicht

vollständige Metallierung wahrscheinlich auch kinetische Ursachen vorhanden. So müssen zur Auflösung der Metallinseln auch genügend unmetallierte Porphyrine in direkter Nachbarschaft zu diesen vorhanden sein.

Koordination kleiner Moleküle – Zn(NH₃)(TPP)

Die erste erfolgreiche Koordination kleiner Moleküle in Axialposition an Metalloporphyrine im Ultrahochvakuum konnte mit NH₃ an ZnTPP bewerkstelligt werden. Dies wurde mit der bereits genannten Metallierung zu einer zweistufigen Synthese im Ultrahochvakuum kombiniert. Nach aktuellem Wissensstand ist dies zum ersten Mal gelungen.

Hierzu wurde eine *In Situ* hergestellte ZnTPP-Monolage auf 140K gekühlt und einem Ammoniak-Hintergrunddruck von $p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar ausgesetzt. NH₃ konnte durch ein zusätzliches Signal im N 1s-Spektrum und einer Verschiebung des Zn 2p_{3/2}-Signals zu niedrigeren Bindungsenergien nachgewiesen werden. Letzteres ist in Übereinstimmung mit der Annahme, dass bei einer koordinativen Bindung der Ligand Elektronendichte in die freie Orbitale des Metallions doniert.

Das Intensitätsverhältnis im N 1s-Spektrum von $N_{\text{NH}_3} : N_{\text{Por}} \approx 1 : 4$, welches sich auch bei erhöhtem Ammoniak-Hintergrunddruck nicht verändert, unterstützt die Annahme der erfolgreichen Koordination. Zwar zeigt auch die freie Base bei Ammoniakangebot ein neues Signal im N 1s-Spektrum, jedoch ist dieses im Vergleich zum Ammoniaksignal bei ZnTPP um 1.5eV zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Zuletzt wurde auch die Bindungsenergie der Zn-NH₃-Bindung ohne störenden Einfluss von Lösungsmitteln mit TPD auf $E_{\text{des}} = 40$ kJ/mol bestimmt, was mit dem theoretischen Wert von $E_{\text{bond}} = 49$ kJ/mol überstimmt.

Koordination kleiner Moleküle – Co(NO)(TPP) und Fe(NO)(TPP)

Als zweiter Axialligand wurde NO gewählt, welches reversibel an CoTPP und FeTPP gebunden wurde. Hierdurch wird die schon erwähnte Wechselwirkung zur Silberoberfläche aufgehoben und gleichzeitig das Metallion oxidiert; NO bindet folglich als Nitroxyl-Anion. Dies ist vor allem am Co 2p_{3/2}-Signal zu erkennen, welches sowohl in der Mono- als auch in der Multilage zu höheren Bindungsenergien verschoben wird und nach NO-Adsorption keine Multiplettaufspaltung mehr zeigt. Das N 1s-Spektrum zeigt ebenfalls ein NO-Signal, welches auch im richtigen Intensitätsverhältnis zum Stickstoffsignal des Porphyrins steht (1.04 : 4). Betrachtungen der O 1s-Region lassen eine Koadsorption von NO, NO₂ (Restgas) oder atomarem Sauerstoff (Zerfall von NO₂) vermuten.

Die Aufhebung der Wechselwirkung mit der Silberoberfläche kann auch als Trans-Effekt interpretiert werden. Hierzu kann die Silberoberfläche als schwacher Ligand angesehen werden, dessen Wechselwirkung mit dem Cobaltion bei Anlagerung des

NOs vollkommen aufgehoben wird, d.h. Elektronendichte wird von der Ag-Co-„Bindung“ zur Co-NO-Bindung verschoben.

Die Koordination von NO an das vorher *In Situ* hergestellte FeTPP ist das zweite Beispiel für eine zweistufige Synthese im Ultrahochvakuum. Die Interpretation der Spektren ist weitestgehend analog zum System NO/CoTPP, mit der Ausnahme, dass die Anlagerung von NO nicht zu einem geschlossenschaligen System führt und das Fe $2p_{3/2}$ -Signal von Fe(NO)(TPP) eine Multiplettstruktur zeigt.

Die Frage, inwieweit die Aktivierung dieser kleinen Moleküle im UHV für Folgereaktionen genutzt werden kann, soll als Motivation für künftige Forschung dienen.

11. Summary

In this work, different metalloporphyrin layers were studied in ultrahigh vacuum regarding the interaction with the silver surface, the *in situ* metalation of porphyrin layers and the coordination of small molecules in axial position. Ultrahigh vacuum provides the opportunity to study the properties, the reactivity and the electronic structure of metalloporphyrins in a solvent-free environment. For this purpose different surface science techniques were used: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA), UV photoelectron spectroscopy (UPS), low energy electron diffraction (LEED), and thermal desorption spectroscopy (TDS or TPD).

Preparation of the porphyrin layers

Initial studies with XPS showed that porphyrins have a thermal stability, which allows for the sublimation in ultrahigh vacuum. In this manner, porphyrins were deposited at the silver surface. Furthermore, well ordered monolayers of porphyrins can be prepared reproducibly by desorption of the multilayer. For this purpose, temperatures between 530 and 600K are needed. The porphyrin molecules of the monolayer are lying parallel to the silver surface, as LEED experiments show in comparison with STM images. The porphyrin monolayers show a sixfold symmetry caused by the formation of different domains, while the silver surface has a threefold symmetry. Within the domains, the porphyrins have a square order. That allows the conclusion that the intermolecular interactions are stronger than the interaction with the silver surface.

Interaction with the silver surface – valence orbitals (UPS)

A close consideration of the valence orbitals from the cobalt porphyrin shows an interaction of the SOMO with the silver surface. This interaction is observed in UP Spectra as a new signal near the fermi edge (0.62eV for CoTPP and 0.72eV for CoTTBPP). Supposably, the interaction is created between the sp states of the silver band and the d_{z^2} -like orbital of the metal ion of the porphyrin complex. It can be manipulated by changing the space between the surface and the metal ion. This can be done by different spacer groups at the porphyrin ligand (5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (TPP) or 5,10,15,20-Tetrakis-(3,5-di-*tert.*-but-

yl)-phenylporphyrin (TTBPP)). Because of the bigger substituents, the distance is larger for the CoTTBPP than for the CoTPP. A conclusive interpretation of the Co–Ag interaction can be given with an MO model, which explains the size of the orbital splitting by the distance between the central metal ion and the silver surface. Hence a greater distance causes a smaller splitting, while a shorter distance causes a larger splitting. FeTPP shows an interaction signal close to the Fermi edge in the UP spectra too (0.23eV). The stronger shift towards the Fermi edge can be explained by the energetically higher lying 3d orbitals of iron compared to cobalt. Another possibility is a stronger interaction with the silver surface. ZnTPP does not show any interaction signal. On the one hand, a possible interaction signal can be hidden by the silver signal, on the other hand there may be a weak overlap of the HOMO with the Ag sp band. ZnTPP has a d^{10} configuration and therefore the d_{z^2} -like molecule orbital is the HOMO, which lies parallel to the silver surface.

Interaction with the silver surface – core levels (XPS)

The interaction also affects the core levels of the metal ions (Co and Fe). In a porphyrin complex without an axial ligand the metal ions are in the oxidation state +II. But in XP spectra they show signals at binding energies, which are typical for an M(0) species (CoTPP: 778.2eV, CoTTBPP: 778.1, FeTPP: 706.7eV). This is not a real oxidation to M(0) but rather a *final* or *initial state* effect or a combination of both induced by the surface, which is not observed for the multilayer. In the case of the *final state* effect according to Gunnarson and Schönhammer the system relaxes after the electron is kicked out by photoionization. When this happens, unoccupied orbitals can shift below the Fermi edge and then are partially or completely filled with electrons. If the photoemission process happens at the same timescale as the relaxation, the potential at the location of the emitted electron changes and therefore also its kinetic energy, which is measured. This effect can also explain the distinct satellite structure towards higher binding energies, which is a consequence of a more or less efficient screening of the metal ion. The best screening corresponds to the main signal. In the case of an *initial state* effect the potential of the silver surface causes a lowering of unoccupied orbitals of the porphyrin complex before ionization, i.e., there is a *charge transfer* from the silver surface to the porphyrin complex. ZnTPP does not show this behavior, which is in accordance with the findings of the UP spectra.

Structure of the metal XP spectra

Metal XP spectra of multilayers show a complex multiplet splitting for cobalt and iron porphyrins, which can be explained to some extent. That is, that in open

shell systems there is spin coupling between single occupied valence orbitals and the core orbitals, which are affected by photoionization. This leads at least to a doublet splitting. A closer look has to take into account spin-orbit interactions, which leads to a complexity that can not be resolved by the experiment. ZnTPP does not show a multiplet structure, because it is a closed shell system.

In addition, the highest layer of the multilayer causes additional signals at higher binding energies. These signals arise from the exposed position of this layer, because one side is directed towards the vacuum.

Direct synthesis of metalloporphyrins – CoTPP, ZnTPP and reaction mechanism

In-situ metalation of porphyrin monolayers was done successfully with cobalt, zinc, and iron, and detailed analysis was performed to clarify the reaction mechanism. Metalation with zinc shows an activation barrier in contrast to the metalation with cobalt. Therefore, heating of the system is needed to obtain the zinc porphyrin complex. This is consistent with DFT calculations [134], which predict an intermediate (SAT complex), where the metal atom is already coordinated by the porphyrin but the pyrrolic hydrogens are not separated. The SAT complex was already postulated in reactions in solution.

A further evidence of the SAT complex was obtained by a low temperature experiment, where the reaction was frozen even before the intermediate was formed. Afterwards, the reaction was induced by stepwise warming. Thus it is concluded that the evaporated zinc first hits the silver surface and is subsequently picked up by the overlying porphyrin molecules.

The metalation is also a redox reaction, in which the metal is oxidized and the hydrogen atoms are reduced to molecular hydrogen. This was evidenced by TPD and the activation energy was determined to $G^\ddagger = 134\text{kJ/mol}$, which is in agreement with the theoretical value of 137kJ/mol .

With this detailed analysis a feasible reaction mechanism can be proposed: The impinging zinc atoms diffuse over the surface and react with the porphyrin to form the SAT complex. Afterwards, the pyrrolic hydrogens move to the zinc atom in an activated process and recombine to be released as molecular hydrogen. This reaction mechanism should be valid for other 3d-transition metals. For iron and cobalt the activation barrier is too small for a spectroscopic evidence at room temperature.

Direct synthesis of metalloporphyrins – Fe(II)TPP and comparison to CoTPP and ZnTPP

Finally, the metalation was performed with iron. That opens up the way for

studies of the oxidation sensitive Fe(II) porphyrin, because it is not possible to introduce the iron porphyrin into the UHV chamber without irreversible oxidation.

The metalation works for monolayers and for multilayers. The latter shows a small influence of the silver surface. The the degree of metalation for Co (84%), Zn (81%) and Fe (76%) is similar. A complete metalation is probably prevented by a competing process of island formation of the metal atoms at the silver surface. This process becomes the main reaction, when there are only few porphyrin molecules left for complexation and the metal atoms have enough time to form islands. While zinc islands can be dissolved by heating, i.e., the thermal energy is sufficient to exceed the bond energies within the metal islands, it is not possible for iron and cobalt, because the porphyrins decompose before the necessary temperature is reached. In addition, there should be some kinetic reasons, too, because the energy of the complexation is big enough to pick up atoms bound in metal islands. For dissolution of the metal islands, there must be enough non-metalated porphyrins in direct neighbourhood.

Coordination of small molecules – Zn(NH₃)(TPP)

The first successful coordination of a small molecule in axial position in ultrahigh vacuum was achieved with NH₃ at ZnTPP. This was combined with the metalation to a two-step synthesis in ultrahigh vacuum.

For this purpose, the *in-situ* synthesized ZnTPP monolayer was cooled down to 140K and exposed to an ammonia background pressure of $p = 1 \cdot 10^{-8}$ mbar. NH₃ coordination was evidenced by an additional signal in the N 1s region and a shift in the Zn 2p_{3/2} spectrum. The latter is consistent with the assumption of a dative bond, where the ligand donates electron density into unoccupied orbitals of the metal ion.

The intensity ratio $N_{\text{NH}_3} : N_{\text{Por}}$ is $\approx 1 : 4$, which does not change by an even higher ammonia background pressure. This provides the proof of a successful coordination. The free base of the porphyrin also shows an additional signal when ammonia is dosed. But in comparison to the ammonia signal for Zn(NH₃)(TPP), the signal is shifted by 1.5eV to lower binding energies. At last, the bond energy of the Zn-NH₃ bond was determined without any disturbing solvent by mean of TPD to $E_{\text{des}} = 40$ kJ/mol. This value is in good agreement with the theoretical value of $E_{\text{bond}} = 49$ kJ/mol.

Coordination of small molecules – Co(NO)(TPP) and Fe(NO)(TPP)

The second axial ligand was NO, which was bound reversibly to CoTPP and FeTPP. Thereby this the interaction to the silver surface was lifted and the me-

tal ion was simultaneously oxidized. Hence NO binds as a nitroxyl anion. This can be seen in the Co 2p_{3/2} spectrum, where the signals of the monolayer and of the multilayer are shifted to higher binding energies. In addition, the multiplet structure vanishes. The N 1s spectrum also shows a NO signal with the right intensity ratio to the porphyrin nitrogens of 1.04 : 4. The O 1s region suggests co-adsorption of NO, NO₂ (residual gas) or atomic oxygen at the silver surface. The fact that the interaction with the silver surface is lifted, can be interpreted as a trans-effect. The silver surface can be treated as a weak ligand, whose interaction with the cobalt ion is canceled by the NO coordination, because electron density is shifted from the Ag-Co „bond” to the Co-NO bond. The coordination of NO to *in-situ* synthesized FeTPP is the second example of a two-step synthesis in ultrahigh vacuum. The interpretation is largely the same as for NO at CoTPP, except that the coordination of NO does not lead to a closed shell system and the Fe 2p_{3/2}-Signal of Fe(NO(TPP)) still shows a multiplet structure.

A. Signalpositionen und Fit-Parameter zu den Experimenten

Im Folgenden sind die Parameter FWHM (Halbwertsbreite), Mix (Gewichtungsfaktor m) und Asym (Asymmetrie α) aller Linienprofilanpassungen aufgelistet.

Temperaturserien	Region	Position [eV]	FWHM [eV]	Mix	Asym	
CoTPP	C 1s	285.0 - 284.5	1.04 - 1.39	0.1	0	
		Co 2p _{3/2}	778.2	1.05	0.5	0
			780.0	0.87	0.5	0
			780.9	1.24	0.5	0
	782.8	1.5	0.5	0		
N 1s	399.0 - 398.8	0.7 - 1.2	0.6	0.03		
CoTTBPP	C 1s	285.0 - 284.3	1.18 - 1.49	0.3	0.05 - 0.17	
ZnTPP		285.4 - 284.4	1.04 - 1.32	0.1	0	
FeTPP		285.2 - 284.4	1.04 - 1.40	0.1	0	
2H-TPP		285.2 - 284.4	1.05 - 1.49	0.2 - 0.3	0.01 - 0.22	
2H-TTBPP		285.3 - 284.5	1.30 - 1.50	0.2 - 0.3	0.02 - 0.21	

Tabelle A.1: Fitparameter Temperaturserie C 1s, alle Porphyrine

Metallspektren	Region	Position [eV]	FWHM [eV]	Mix	Asym
CoTPP Multilage 0° Multilage 80° Monolage	Co 2p _{3/2}	778.2	1.15	0.14	0
		780.0	1.15	0.14	0
		780.9	1.15	0.14	0
		782.6	1.15	0.14	0
		783.5	1.15	0.14	0
		778.2	1.18	0.14	0
		780.0	1.18	0.14	0
		780.9	1.18	0.14	0
		782.6	1.18	0.14	0
		783.5	1.18	0.14	0
		778.2	1.08	0.14	0
		780.0	1.08	0.14	0
		780.9	1.08	0.14	0
		782.6	1.08	0.14	0
		783.5	1.08	0.14	0
CoTTBPP Multilage 0° Monolage	Co 2p _{3/2}	778.6	1.14	0.18	0
		780.2	1.14	0.18	0
		781.1	1.14	0.18	0
		782.5	1.14	0.18	0
		783.8	1.14	0.18	0
		778.6	1.10	0.28	0
		780.2	1.10	0.28	0
		781.1	1.10	0.28	0
		782.5	1.10	0.28	0
		783.8	1.10	0.28	0
ZnTPP Multilage Monolage	Zn 2p _{3/2}	1022.6	0.96	0.64	0
		1022.25	1.24	0.64	0
FeTPP Multilage Monolage	Fe 2p _{3/2}	707.3	1.8 - 2.0	0.24	0.05
		708.9	1.8 - 2.0	0.24	0.05
		710.4	1.8 - 2.0	0.24	0.05
		712.2	1.8 - 2.0	0.18	0.05
		714.2	1.8 - 2.0	0.24	0.05
		706.7	1.2	0.24	0.05
		708.6	1.2	0.24	0.05
		709.0	1.2	0.24	0.05
		710.0	1.2	0.24	0.05

Tabelle A.2: Fitparameter XP-Mertallspekren Co 2p_{3/2}, Zn 2p_{3/2} und Fe 2p_{3/2}

Metallierung	Region	Position [eV]	FWHM [eV]	Mix	Asym	
Co	N 1s	398.1	1.03 - 1.1	0.1	0	
		398.8	1.03 - 1.1	0.1	0	
		400.1	0.72 - 0.74	0.1	0	
Zn	N 1s	398.2	0.99	0.1	0	
		398.4	0.8	0.1	0	
		398.7	0.96	0.1	0	
		400.0	0.8	0.1	0	
		400.1	0.99	0.1	0	
	Zn 2p _{3/2}	1021.6	0.87	0.58	0	
		1021.9	0.96	0.58	0	
		1022.2	1.09	0.58	0	
	Fe Monolage	N 1s	398.2	1.18	0.1	0.1
398.7			0.92 - 1.02	0.1	0.1	
400.1			1.18	0.1	0.1	
Fe 2p _{3/2}		706.7	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		708.1	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		709.0	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		710.0	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		712.3	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
Multilage		N 1s	398.2	0.94 - 0.97	0.30 - 0.46	0.04 - 0.1
			400.1	0.94 - 0.97	0.30 - 0.46	0.04 - 0.1
			398.2	0.94 - 0.97	0.30 - 0.46	0.04 - 0.1
	Fe 2p _{3/2}	706.7	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		708.1	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		709.0	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		710.0	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
		712.3	1.42 - 2.0	0.1 - 0.5	0.16	
	Fe(0)	Fe 2p _{3/2}	707.2	2.0	0.4	0.16

Tabelle A.3: Fitparameter Metallierung Co, Zn und Fe (Mono- und Multilage)

M(X)(TPP)	Region	Position [eV]	FWHM [eV]	Mix	Asym
NH₃/CoTPP	N 1s	398.7	1.0 - 1.3	0.1	0
		400.5 - 400.4	1.13 - 2.17	0.1 - 0.38	0 - 0.3
	O 1s	533.2 - 533.7	1.78	0.24	0
Zn(NH₃)(TPP)	N 1s	398.2	1.27	0.1	0
		398.7	1.26	0.1	0
		400.1	1.27	0.1	0
		401.5	1.0	0.1	0
	Zn 2p _{3/2}	1021.6 - 1022.2	1.1	0.5	0.09
NH₃/2H-TPP Multilage	N 1s	398.2	1.34	0.1	0
		399.9	1.17	0.1	0
		400.1	1.34	0.1	0
Co(NO)(TPP) Monol. Multilage	Co 2p _{3/2}	780.4	1.56	0.14	0
		780.8	1.56	0.14	0
Monolage Multilage NO-Überschuß	N 1s	398.7	0.83	0.51	0
		399.3	0.82	0.1	0
		399.2	0.65	0.51	0
		399.3	0.82	0.1	0
		398.7	0.87	0.51	0
		399.3	0.82	0.1	0
		400.6	1.12	0.1	0
		402.3	1.26	0.78	0
Monolage Multilage 80° Multilage 0° NO-Überschuß	O 1s	531.6	1.12	0.5	0
		533.8	1.12	0.5	0
		531.3	1.12	0.5	0
		533.8	1.12	0.5	0
		533.8	1.12	0.5	0
Fe(NO)(TPP) Monolage	Fe 2p _{3/2}	709.4	1.76	0.80	0.16
		707.4	1.89	0.80	0.16
		710.8	1.89	0.80	0.16
		713.3	2.05	0.80	0.16
	N 1s	398.7	0.95	0.9	0.15
		399.1	0.85	0.5	0.15
	O 1s	531.3	1.8	0.1	0
		533.5	1.8	0.1	0

Tabelle A.4: Fitparameter M(X)(TPP). NH₃/CoTPP, Zn(NH₃)(TPP), NH₃/2H-TPP, Co(NO)(TPP) und Fe(NO)(TPP)

B. Technische Daten des Porphyrintverdampfers

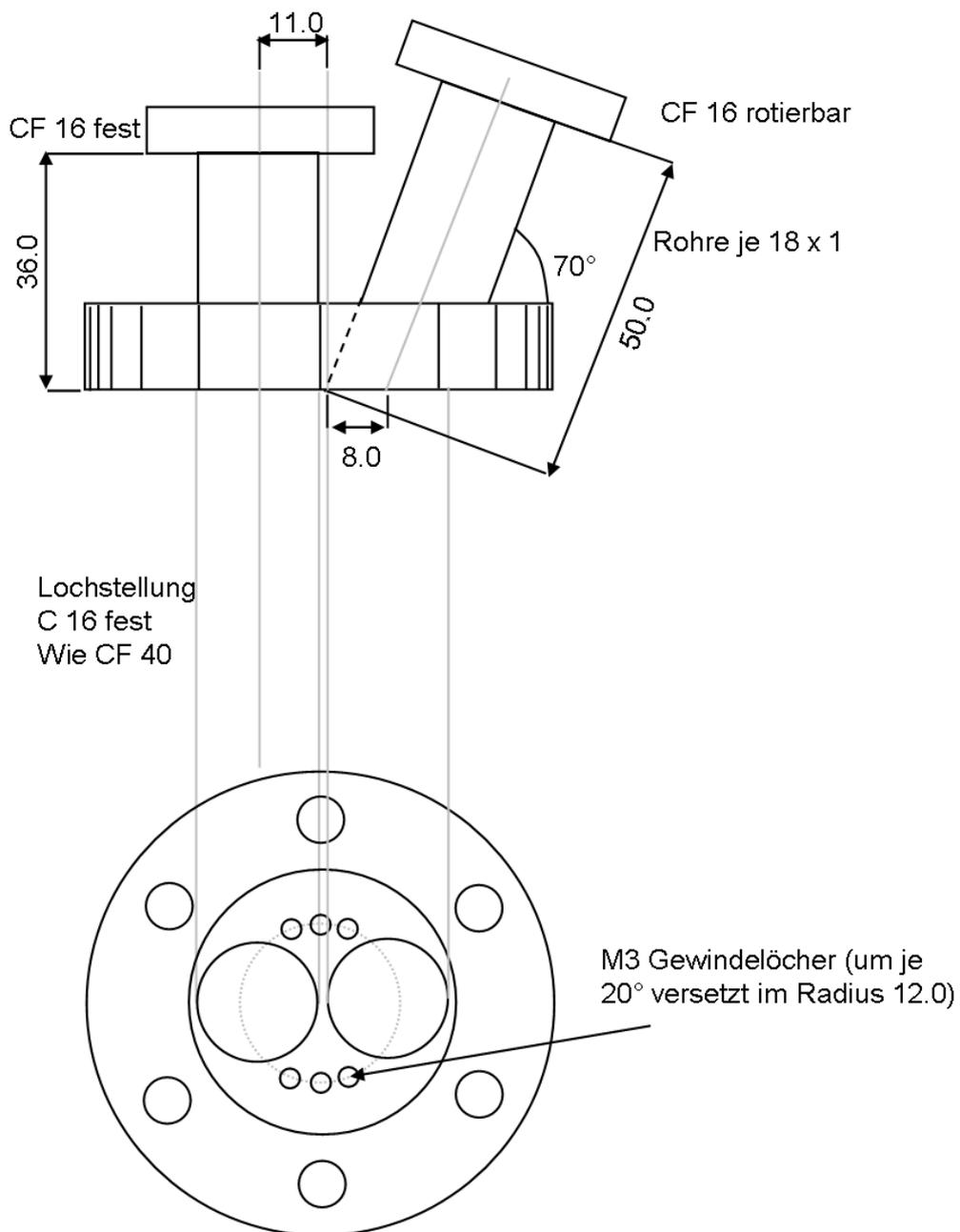


Abbildung B.1: Zeichnung der Durchführung. Alle Längenangaben in mm.

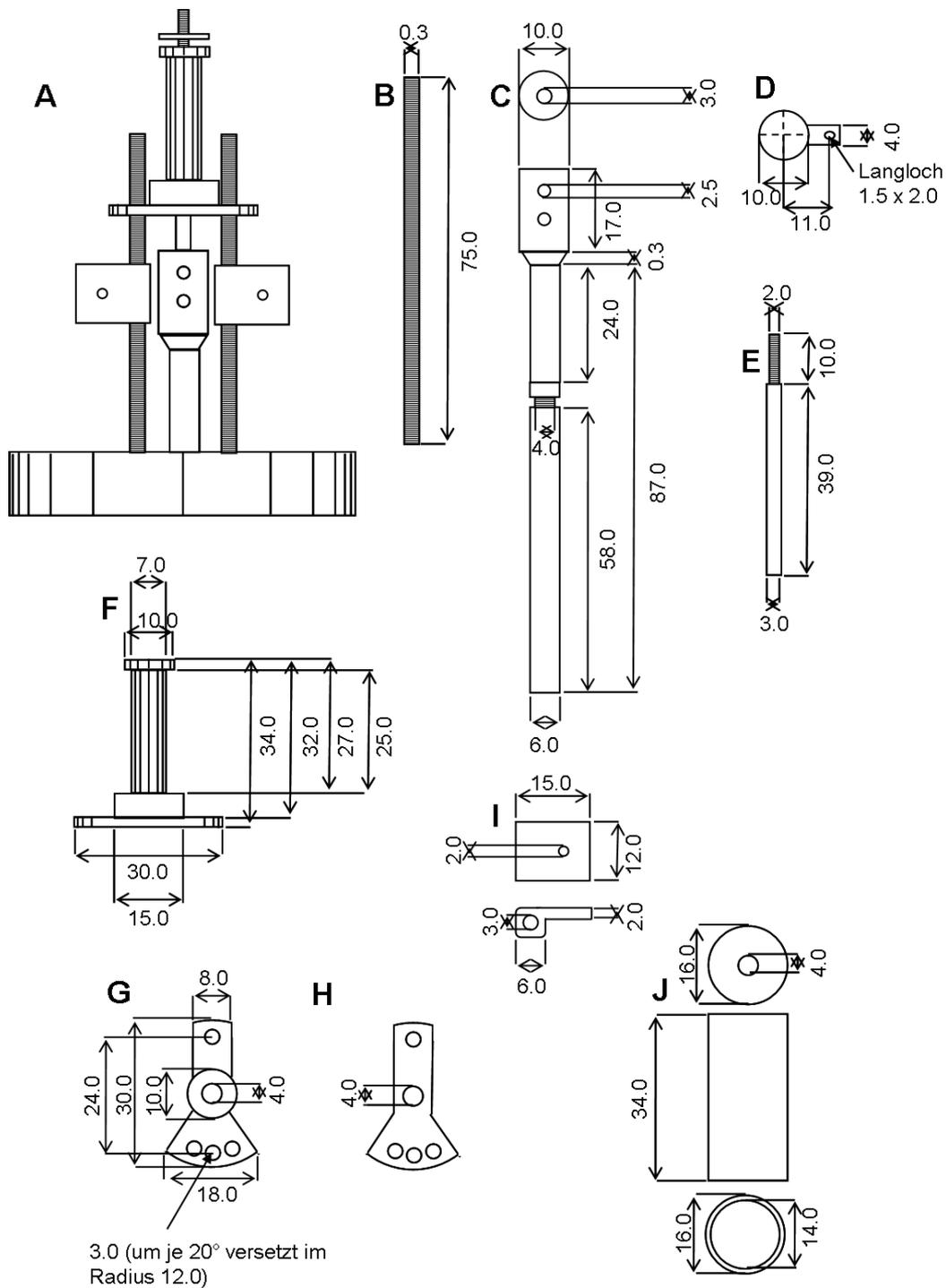


Abbildung B.2: Zeichnung der Verdampferzelle. A zusammengebaute Zelle ohne Hitzeschild, B Gewindestange, C Shutterstange unten, D Shutter, E Shutterstange oben, F Käfig, G Käfig von oben, H Käfig von unten, I Keramik und J Hitzeschild. Alle Längenangaben in mm.

Literaturverzeichnis

- [1] D. Voet, J. G. Voet, *Biochemistry*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, 2004.
- [2] A. Streiwieser, C. Heathcock, E. Kosower, *Organische Chemie*, 2. Aufl., VCH, 1994.
- [3] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic Chemistry*, University Press, 2001.
- [4] L. Cheng, G. B. Richter-Addo, Binding and activation of nitric oxide by metalloporphyrins and heme, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook, Biochemistry and Binding: Activation of Small Molecules*, Vol. 7 of *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000, p. 1.
- [5] K. S. Suslick, Shape-selective oxidation by metalloporphyrins, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook, Biochemistry and Binding, Activation of Small Molecules*, Vol. 4 of *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000, p. 41.
- [6] J.-H. Chou, M. Kosal, H. Nalwa, N. Rakow, K. Suslick, Applications of porphyrins and metalloporphyrins to material chemistry, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook, Applications: Past, Present and Future*, Vol. 6 of *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000, p. 43.
- [7] A. Vaughan, M. Baron, R. Narayanaswamy, *Anal. Comm.* 33 (1996) 393.
- [8] N. Rakow, K. Suslick, *Nature* 406 (2000) 710.
- [9] C. H. M. Maree, S. J. Rosendaal, T. J. Savenije, R. E. I. Schropp, T. J. Schaafsma, F. H. P. M. Habraken, *J. Appl. Phys.* 80 (1996) 3381.
- [10] L. Scudiero, D. E. Barlow, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 4073.
- [11] L. Scudiero, D. E. Barlow, U. Mazur, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 11899.
- [12] T. A. Jung, R. R. Schlittler, J. K. Gimzewski, *Nature* 386 (1997) 696.
- [13] J. K. Gimzewski, T. A. Jung, M. T. Cuberes, R. R. Schlittler, *Surf. Sci.* 386 (1997) 101.
- [14] M. D. Upward, P. H. Beton, P. Moriatry, *Surf. Sci.* 441 (1999) 21.

- [15] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, J. Ping, H. Tang, C. Joachim, Surf. Sci. 499 (2002) 94.
- [16] F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, H. Tang, A. Gourdon, C. Joachim, Phys. Rev. Lett. 86 (2001) 672.
- [17] W. Deng, D. Fujita, T. Ohgi, S. Yokoyama, K. Kamikado, S. Mashiko, J. Chem. Phys. 117 (2002) 4995.
- [18] D. Fujita, T. Ohgi, W.-L. Deng, H. Nejo, T. Okamoto, S. Yokoyama, K. Kamikado, S. Mashiko, Surf. Sci. 454 (2000) 1021.
- [19] Antragsschrift, SFB 583, Teilprojekt A9, *Adsorption und Reaktivität redox-aktiver Metalloporphyrine*, Uni Erlangen (2004).
- [20] H. Hertz, Ann. Physik 267 (1887) 983.
- [21] A. Einstein, Ann. Physik 322 (1905) 132.
- [22] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy, 2. Auflage, Springer Verlag, 1995.
- [23] M. Henzler, W. Göpel, Oberflächenphysik des Festkörpers, 2. Auflage, Teubner Studienbücher, 1994.
- [24] J. F. Watts, J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, 1. Auflage, John Wiley & Sons Inc., 2003.
- [25] P. Hofmann, <http://whome.phys.au.dk/philip/q1.05/surflec/node11.html>, Department of Physics and Astronomy, Aarhus University, Dänemark, 09.06.06.
- [26] A. Zangwill, Physics at Surfaces, Cambridge University Press, 1988.
- [27] D. P. Woodruff, T. P. Delchar, Modern techniques of surface sciences, Cambridge University Press, 1986.
- [28] D. Briggs, M. P. Seah, Practical Surface Analysis, John Wiley & Sons, 1983.
- [29] D. Briggs, V. A. Gibson, Chem. Phys. Lett. 25 (4) (1974) 493.
- [30] P. W. Atkins, R. S. Friedmann, Molecular Quantum Mechanics, Oxford University Press, 1997.
- [31] P. A. M. Dirac, Nature 139 (1937) 323.
- [32] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. A 165 (1938) 199.
- [33] T. Fliessbach, Lehrbuch zur theoretischen Physik II, Elsevier, 2005.
- [34] J. D. Jackson, Klassische Elektrodynamik, 3. Auflage, Berlin, 2002.
- [35] H.-P. Steinrück, Vacuum 45 (1994) 715.
- [36] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 54 (1932) 2798.

- [37] J. Topping, Proc. Roy. Soc. London 67 (1927) A114.
- [38] R. W. Gurney, Phys. Rev. 47 (1935) 479.
- [39] I. Langmuir, Phys. Rev. 8 (1916) 149.
- [40] D. A. King, Surf. Sci. 47 (1975) 384.
- [41] L. A. Petermann, Thermal desorption kinetics of chemisorbed gases, in: Progress in Surface Science, Vol. 1, Pergamon Press, Oxford, 1972, p. 1.
- [42] D. Menzel, Thermal desorption, in: R. Vanselow, R. Howe (Eds.), Chemistry and Physics of Solid Surfaces, Vol. 4, Springer Verlag, Berlin, 1982, p. 389.
- [43] H. J. Kreuzer, S. H. Payne, Thermal desorption kinetics, in: C. Rettner, M. Ashfold (Eds.), Dynamics of Gas-Surface Reactions, Cambridge, 1991, p. 220.
- [44] K. Christmann, Introduction to Surface Physical Chemistry, Steinkopf and Springer, 1991.
- [45] K. W. Kosalinski, Surface Science, John Wiley & Sons, 2002.
- [46] T. W. Hickmott, G. Ehrlich, J. Phys. Chem. Solids 5 (1958) 47.
- [47] P. A. Redhead, Vacuum 12 (1962) 203.
- [48] E. Bauer, F. Bonzcek, H. Popp, G. Todd, Surf. Sci. 53 (1975) 87.
- [49] C. M. Chan, R. Aris, W. H. Weinberg, Appl. Surf. Sci. 1 (1978) 360.
- [50] J. L. Taylor, W. H. Weinberg, Surf. Sci. 78 (1978) 259.
- [51] V. P. Zhdanov, Elementary Physicochemical Process on Solid Surfaces, Plenum Press, 1991.
- [52] E. Habenschaden, J. Küppers, Surface Science 138 (1984) L147.
- [53] G. Ertl, J. Küppers, Low Energy Electrons and Surface Chemistry, 2nd Edition, VCH, 1985.
- [54] E. A. Wood, J. Appl. Phys. 35 (1964) 1306.
- [55] R. L. Park, H. H. Madden, Surf. Sci. 11 (1968) 188.
- [56] A. F. Hollemann, N. Wiberg, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 101. Auflage, Walter de Gruyter, 1995.
- [57] E. Riedel, Anorganische Chemie, 6. Aufl., de Gruyter, 2004.
- [58] E. Riedel, J. Christoph, H.-J. Meyer, T. M. Klapötke, Moderne Anorganische Chemie, 2. Aufl., de Gruyter, 2003.
- [59] C. Elschenbroich, Organometallchemie, 5. Aufl., Teubner, 2003.

- [60] H. Römpps, J. Falbe, M. Regitz, Römpp Chemie Lexikon, 10. Aufl., Thieme, 1996.
- [61] C. Lecomte, M.-M. Rohmer, M. Benard, Models of the electronic structure of metalloporphyrins from high-resolution x-ray diffraction and ab initio calculations, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), The Porphyrin Handbook, Theoretical and Physical Characterization, Vol. 7 of The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego, 2000, p. 39.
- [62] I. Mochida, K. Suetsugu, H. Fujitsu, K. Takeshita, J. Phys. Chem. 87 (1983) 1524.
- [63] R. Paolesse, C. DiNatale, V. C. Dall'Orto, A. Macagnano, A. Anelaccio, N. Motta, A. Sgarlata, J. Hurst, I. Rezzano, M. Mascini, A. D'Amico, Thin Solid Films 354 (1999) 245.
- [64] T. Malinska, Z. Taha, Nature 358 (1992) 676.
- [65] C.-Y. Liu, H.-I. Pan, M. A. Fox, A. J. Bard, Science 261 (1993) 897.
- [66] K. M. Smith, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier, 1975.
- [67] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, Moderne Anorganische Chemie, 1. Auflage, Walter de Gruyter, 1999.
- [68] M. S. Liao, S. Scheider, J. Chem. Phys. 117 (2002) 205.
- [69] W. Hieringer, persönliche Mitteilung (2007).
- [70] W. C. Lin, Inorg. Chem. 15 (1976) 1114.
- [71] M. S. Liao, J. D. Watts, J. M. Huang, J. Phys. Chem. A 109 (2005) 11996.
- [72] J. Subramanian, Porphyrins and Metalloporphyrins, Elsevier Scientific, 1975, p. 568.
- [73] G. I. Cardenas-Jiron, Int. J. Quant. Chem. 91 (2003) 389.
- [74] S. S. Eaton, G. R. Eaton, J. Am. Chem. Soc. 97 (1975) 3660.
- [75] J. W. Dirks, G. Underwood, J. C. Matheson, D. Gust, J. Org. Chem 44 (1979) 2551.
- [76] R. A. Freitag, D. G. Whitten, J. Phys. Chem. 87 (1983) 3918.
- [77] M. J. Crossley, L. D. Forster, M. M. Harding, S. Sternhell, J. Am. Chem. Soc. 109 (1987) 341.
- [78] W. R. Scheidt, Axial coordination chemistry of metalloporphyrins, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), The Porphyrin Handbook, Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry, Vol. 3 of The Porphyrin Handbook, Academic Press, San Diego, 2000, p. 49.
- [79] R. G. Little, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 96 (1974) 4440.

- [80] R. Bonnett, M. J. Dimsdale, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* (1972) 2540.
- [81] J. W. Buchler, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Smith, K.M. Ed., Elsevier, 1975.
- [82] J. W. Buchler, *The Porphyrins*, Dolphin, D. Ed, Academic Press, 1978.
- [83] A. D. Adler, F. R. Longo, F. Kampas, J. Kim, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32 (1970) 2443.
- [84] J. K. M. Sanders, N. Bampos, Z. Clyde-Watson, S. L. Darling, J. C. Hawley, H.-J. Kim, C. C. Mak, S. J. Webb, Axial coordination chemistry of metalloporphyrins, in: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard (Eds.), *The Porphyrin Handbook, Inorganic, Organometallic and Coordination Chemistry*, Vol. 3 of *The Porphyrin Handbook*, Academic Press, San Diego, 2000, p. 1.
- [85] T. Mincey, T. G. Traylor, *Bioinorg. Chem.* 9 (1978) 409.
- [86] J. P. Colman, J. L. Hoard, N. Kim, G. Lang, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2676.
- [87] D. Dolphin, J. R. Sams, T. B. Tsin, K. L. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6970.
- [88] W. R. Scheidt, D. K. Geiger, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1208.
- [89] C. Goulon-Ginet, J. Goulon, J. P. Battoni, D. Mansuy, J. C. Chottard, *Springer Ser. Chem. Phys.* 27 (1983) 349.
- [90] K. Flechtner, A. Kretschmann, L. R. Bradshaw, M.-M. Walz, H.-P. Steinrück, J. M. Gottfried, *J. Phys. Chem. C* accepted.
- [91] A. Ernst, J. D. Zibrak, *N. Engl. J. Med.* 339 (1998) 1603.
- [92] W. E. Royer, *J. Mol. Biol.* 235 (1994) 657.
- [93] G. B. Richter-Addo, S. J. Hodge, G.-B. Yi, M. A. Khan, T. Ma, E. van-Caemelbecke, N. Guo, K. M. Kadish, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 6530.
- [94] G. B. Richter-Addo, S. J. Hodge, G.-B. Yi, M. A. Khan, T. Ma, E. van-Caemelbecke, N. Guo, K. M. Kadish, Correction, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2696.
- [95] M. K. Ellison, W. R. Scheidt, *Inorg. Chem.* 37 (1998) 382.
- [96] W. Sklarek, Dissertation, Uni Würzburg (1998).
- [97] C. Ammon, Dissertation, Uni Erlangen (2002).
- [98] A. Kretschmann, Diplomarbeit, Uni Erlangen (2006).
- [99] T. Lucasczyk, Diplomarbeit, Uni Erlangen (2005).
- [100] S. Schöffel, Zulassungsarbeit, Uni Erlangen (in preparation).

- [101] J. Pantförder, Dissertation, Uni Erlangen (2005).
- [102] D. Shirley, Phys. Rev. B 5 (1972) 4709.
- [103] R. A. Pollak, L. Ley, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, D. A. Shirley, J. Elektron Spectrosc. Relat. Phenom. 3 (1974) 381.
- [104] N. Martenson, R. Nyholm, B. Johanson, Phys. Rev. B 29 (8) (1984) 4800.
- [105] C. Stadler, S. Hansen, F. Pollinger, C. Kumpf, E. Umbach, T.-L. Lee, J. Zeegenhagen, Phys. Rev. B 74 (2006) 035404.
- [106] A. Schöll, Y. Zou, M. Jung, T. Schmidt, R. Fink, E. Umbach, J. Chem. Phys. 121 (2004) 10260.
- [107] B. Brena, Y. Luo, M. Nyberg, S. Carniato, K. Nilson, Y. Alfredsson, J. Ahlund, N. Martensson, H. Siegbahn, C. Puglia, Phys. Rev. B 70 (2004) 195214.
- [108] N. Jux, persönliche Mitteilung (2006).
- [109] K. Comanici, Dissertation, Uni Erlangen, in preparation (2007).
- [110] E. D. Hansen, T. Miller, T.-C. Chiang, Phys. Rev. B 55 (3) (1997) 1871.
- [111] C. Khandelwal, J. Roebber, Chem. Phys. Lett. 34 (1975) 355.
- [112] F. Buchner, K. Comanici, H. Marbach (not published).
- [113] L. Kilian, Dissertation, Uni Würzburg (2002).
- [114] F. Buchner, V. Schwald, K. Comanici, H.-P. Steinrück, H. Marbach, Chem-PhysChem 8 (2007) 241.
- [115] P. W. Anderson, Phys. Rev. 124 (1961) 41.
- [116] D. M. Newns, Phys. Rev. 178 (1969) 1123.
- [117] S. Holloway, J. K. Norskov, Bonding at surfaces, Liverpool University Press, 1991.
- [118] H. Ihm, H. M. Ajo, J. M. Gottfried, P. Bera, C. T. Campell, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 14627.
- [119] H. M. Ajo, H. Ihm, D. E. Moilanen, C. T. Campell, Review of Scientific Instruments 75 (2004) 4471.
- [120] N. Li, Z. Su, P. Coppens, J. Landrum, J. Am. Chem. Soc. 112 (1990) 7294.
- [121] K. Tanaka, E. Elkaim, L. Li, Z. N. Jue, P. Coppens, J. Landrum, J. Chem. Phys. 84 (1986) 6969.
- [122] A. P. Grosvenor, B. A. Kobe, M. C. Biesinger, N. S. McIntyre, Surface and Interface Analysis 36 (2004) 1564.

- [123] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Phys. Rev. B* 12 (1975) 15.
- [124] K. Kim, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 2177.
- [125] C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin-Elmer Cooperation, Physical Electronics Division Eden Prairie, 1979.
- [126] R. P. Gupta, S. K. Sen, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 71.
- [127] D. C. Frost, C. A. Dowell, I. S. Woolsey, *Chem. Phys. Lett.* 17 (1972) 320.
- [128] O. Gunnarsson, K. Schönhammer, *Phys. Rev. Lett.* 41 (1978) 1608.
- [129] E. Umbach, *Solid State Communications* 51 (1984) 365.
- [130] J. Ahlund, K. Nilson, J. Schiessling, L. Kjeldgaard, S. Berner, N. Martensson, C. Puglia, B. Brena, M. Nyberg, Y. Luo, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 034709.
- [131] T. Lukasczyk, K. Flechtner, L. R. Merte, N. Jux, F. Maier, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, *J. Phys. Chem. C* (2007) DOI: 10.1021/jp0652345.
- [132] D. E. Barlow, L. Scudiero, K. W. Hipps, *Langmuir* 20 (2004) 4413.
- [133] D. K. Sarkar, X. J. Zhou, A. Tannous, M. Louie, K. T. Leung, *Solid State Commun.* 125 (2003) 365.
- [134] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, J. M. Gottfried, in preparation.
- [135] E. B. Fleischer, J. H. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 3498.
- [136] Y.-W. Hsiao, U. Ryde, *Inorg. Chim. Acta* 359 (2006) 1081.
- [137] M. Hansen, K. Anderko, *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, 1958.
- [138] C. Ammon, G. Held, J. Pantförder, H.-P. Steinrück, *Surf. Sci.* 482 (2001) 886.
- [139] D. R. Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, 2003.
- [140] T. Shubina, T. Clark, not published (2005).
- [141] S. Terreni, A. Cossaro, G. Gonella, L. Mattera, L. Duo, F. C. D. Cvetko, L. Floreano, A. Morgante, A. verdini, M. Canepa, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 115420.
- [142] M. Canepa, P. Cantini, O. Riccardi, S. Terrini, L. Mattera, *Surf. Sci.* 429 (1999) 34.
- [143] P. Bickel, K. Doksum, *Mathematical Statistics*, Prentice Hall, 2006.
- [144] Z.-X. Chen, K. M. Neyman, N. Rösch, *Surf. Sci.* 548 (2004) 291.

- [145] O. P. H. Vaughan, F. J. Williams, N. Bampos, R. M. Lambert, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 3779.
- [146] A. Bayer, Dissertation, Uni Erlangen (2006).
- [147] A. Weber-Bargioni, university of British Columbia, Vancouver, Canada, persönliche Mitteilung (2006).
- [148] P. Hambright, *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Smith, K.M. Ed., Elsevier, 1975.
- [149] W. Hieringer, not published (2007).
- [150] S. Aduru, S. Contarini, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 1683.
- [151] D. N. Hendrickson, J. M. Hollander, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 8 (1969) 2642.
- [152] K. B. Yatsimirskii, V. V. Nemodskalenko, V. G. Aleshin, Y. I. Bratushko, E. P. Moiseenko, *Chem. Phys. Lett.* 52 (1977) 481.
- [153] F. Maier, J. M. Gottfried, J. Rossa, D. Gerhard, P. S. Schulz, W. Schwieger, P. Wasserscheid, H.-P. Steinrück, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 7778.
- [154] T. Okajima, Y. Yamamoto, Y. Ouchi, K. Seki, *J. Elec. Phen. and Rel. Phen.* 114 (2001) 849.
- [155] A. Pashutski, M. Folman, *Surf. Sci.* 216 (1989) 395.
- [156] G. Polzonetti, P. Alnot, C. R. Brundle, *Surf. Sci.* 238 (1990) 237.
- [157] P. Finn, W. L. Jolly, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 893.
- [158] J. H. Lunsford, P. J. Dutta, M. J. Lin, K. A. Windhorst, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 606.
- [159] B. J. Tan, K. J. Klabunde, P. M. A. Sherwood, *Chem. Mater.* 2 (1990) 186.
- [160] J. Haber, J. Stoch, L. Ungier, *J. Elec. Spec. Relat. Phenom.* 9 (1976) 459.
- [161] J. M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 5644.
- [162] A. Kretschmann, M.-M. Walz, K. Flechtner, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, *Chem. Comm.* (2007) 568.
- [163] K. Flechtner, Y. Bai, A. Kretschmann, J. M. Gottfried, H.-P. Steinrück, in preparation.
- [164] N. Katsonis, J. Vicario, T. Kudernac, J. Visser, M. M. Pollard, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 15537.
- [165] Y. Bai, M. Gottfried, not published (2007).
- [166] J. P. Collman, R. R. Gagne, C. A. Reed, T. R. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1427.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Universelle mittlere freie Weglänge der Elektronen im Festkörper	6
2.2	Abhängigkeit der Ausdringtiefe d vom Emissionswinkel ϑ	6
2.3	Energieschema Photoelektronenspektroskopie	7
2.4	UP-Spektrum einer reinen Ag(111)-Oberfläche	13
2.5	Energieschema zur Aktivierungsenergie	16
2.6	reziproke Gitterstangen einer periodischen Oberfläche	19
2.7	Ewald-Konstruktion	19
3.1	Grundkörper Porphin Kalottenmodell und Valenzstrichformel	23
3.2	MTPP und MTTBPP mit $M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}, \text{Fe(II)}$	24
3.3	Aromatizität des Porphinringes entsprechend der Hückel-Regel	25
3.4	2H-TPP von oben. In der Mitte sind die pyrrolischen (mit Wasserstoff) und iminischen (ohne Wasserstoff) Stickstoffe zu sehen.	25
3.5	N1s-Spektrum von 2H-Tetraphenylporphyrin.	26
3.6	Ligandenfeldaufspaltung	28
3.7	Substituenten zur Variation des Abstandes Zentralatom–Oberfläche	28
3.8	Schema für synergetische Bindung CO-Metall.	32
4.1	Porphyrinverdampfer mit Hitzeschild.	36
4.2	Porphyrinverdampfer – Zelle ohne Hitzeschild.	37
4.3	Probenhalter	37
4.4	Kalibrierung des Porphyrinverdampfers	38
4.5	Kalibriergerade der Silberreflexe.	42
4.6	XP Spektrum der Satellitenregion des Ag 3d-Signals mit markierter N 1s Region.	45
5.1	Wachstumsgeschwindigkeit von CoTPP in Abhängigkeit der Temperatur; bestimmt mittels Quarzmikrowaage.	48
5.2	XPS-Aufdampfserie CoTPP, C 1s-Region	49
5.3	XPS-Aufdampfserie CoTPP, Auftragung der C 1s-Signalfächen	50
5.4	XPS-Aufdampfserie CoTPP, Co 2p _{3/2} -Region	51
5.5	Vergleich zweier C 1s-Spektren von CoTTBPP mit verschiedenen Aufdampfzeiten und Verdampfertemperaturen	53
5.6	Kumulative Aufdampfserie CoTTBPP/Ag(111), C 1s-Region	53
5.7	Auftragung der C 1s-Signalfächen der Aufdampfserie von CoTTBPP	54
5.8	Vergleich der Aufdampfserien von CoTPP bei verschiedenen Verdampfertemperaturen	56
5.9	XPS-Temperaturserie von CoTPP, C 1s-Region	57
5.10	Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für CoTPP	58
5.11	XPS-Temperaturserie CoTPP, Co 2p _{3/2} -Region	59

5.12	XPS-Temperaturserie CoTPP, N 1s-Region	60
5.13	XPS-Temperaturserie CoTTBPP, C 1s-Region	62
5.14	Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für CoTTBPP	63
5.15	Vergleich der C 1s-Signalfächen der Aufdampfserien und der Heizserien von CoTPP.	63
5.16	Vergleich der C 1s-Signalfächen der Aufdampfserien und der Heizserien von CoTTBPP.	64
5.17	Elektronenstrahlraster auf der Oberfläche.	65
5.18	XPS von CoTPP, Co 2p-Region vor und nach Elektronenbeschuss	66
5.19	XPS von CoTTBPP, Co 2p-Region vor und nach Elektronenbeschuss	67
5.20	XPS von CoTPP, C 1s-Region vor und nach Elektronenbeschuss .	67
5.21	XPS von CoTTBPP, C 1s-Region vor und nach Elektronenbeschuss	68
5.22	XPS-Temperaturserie ZnTPP, C 1s-Region	69
5.23	Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie von ZnTPP	70
5.24	UPS-Temperaturserie ZnTPP: Sekundärelektronenabriss und Valenzzustände	71
5.25	XPS-Temperaturserie von 2H-TPP, C 1s-Region	73
5.26	Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für 2H-TPP	74
5.27	UPS-Temperaturserie 2H-TPP: Sekundärelektronenabriss und Valenzzustände	75
5.28	XPS-Temperaturserie von 2H-TTBPP, C 1s-Region	77
5.29	Position und Intensität des C 1s-Signals der Temperaturserie für 2H-TTBPP	78
5.30	UPS-Temperaturserie 2H-TTBPP: Sekundärelektronenabriss und Valenzzustände	78
5.31	Modelle von Porphyrinen flach liegend und aufgestellt	79
5.32	2H-TPP LEED-Bild und STM-Bild	80
5.33	LEED-Bild und STM-Bild von CoTPP	81
5.34	STM-Bilder von CoTTBPP: Multilage, Domänenbildung in der Monolage und <i>herring-bone</i> -Struktur	82
5.35	LEED-Bild und STM-Bild von ZnTPP	83
5.36	LEED-Bild von FeTPP	84
6.1	UPS Valenzzustände von CoTPP und CoTTBPP	86
6.2	UP-Spektren: Vergleich von CoTPP und 2H-TPP	87
6.3	UP-Spektren: Vergleich von CoTPP, 2H-TPP und Co/Ag(111) . .	88
6.4	UP-Spektren im Bereich nahe der Fermikante von CoTPP und CoTTBPP	89
6.5	MO-Modell für die Wechselwirkung des Co 3d ₂₋₂ -Orbitals mit der Silberoberfläche.	90
6.6	UP-Spektren der Monolagen von CoTPP, FeTPP, ZnTPP.	92
6.7	UP-Spektrum einer Monolage FeTPP	93
6.8	Co 2p _{1/2} und 2p _{3/2} von CoTPP	95
6.9	Co 2p _{3/2} von CoTPP. Winkelabhängigkeit	96

6.10	Co 2p _{3/2} Multilage und Monolage CoTTBPP	98
6.11	Zn 2p _{3/2} Multilage und Monolage ZnTPP	99
6.12	Fe 2p _{3/2} Multilage und Monolage FeTPP	100
7.1	N 1s-Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit mit Co	104
7.2	Co 2p _{3/2} -Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit mit Co	105
7.3	N 1s-Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit mit Zn. Linienprofilanpassung mit SAT-Komplex	107
7.4	N 1s-Spektrum des SAT-Komplexes bei der Metallierung von 2H-TPP mit Zn	108
7.5	N 1s-Spektren der Komplexierung von Zn mit 2H-TPP	109
7.6	Mechanismus der Metallierung von ZnTPP	111
7.7	Zn 2p _{3/2} -Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit Zn	112
7.8	N 1s-Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit Zn bei 115K	113
7.9	D ₂ -TPD von Zn auf 2H-TPP	115
7.10	N 1s-Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit Fe	117
7.11	Fe 2p _{3/2} -Spektren der Metallierung von 2H-TPP mit Fe	119
7.12	Metallierungsgrad gegen Aufdampfzeit FeTPP	121
7.13	N 1s-Spektren der Metallierung einer Multilage 2H-TPP mit Fe	123
7.14	Fe 2p _{3/2} -Spektren der Metallierung einer Multilage 2H-TPP mit Fe	125
7.15	Energieschema der Metallierung von FeTPP	129
7.16	Energieschema der Metallierung von CoTPP	130
7.17	Energieschema der Metallierung von NiTPP und CuTPP	131
7.18	Energieschema der Metallierung von ZnTPP	131
8.1	O 1s-Spektren CO/CoTPP/Ag(111); CO-Dosis: ≈7000L, Temperatur 200K.	134
8.2	O 1s-Spektren H ₂ O/CoTPP/Ag(111)	136
8.3	N 1s-Spektren NH ₃ /CoTPP/Ag(111)	137
8.4	O 1s-Spektren NH ₃ /CoTPP/Ag(111)	138
8.5	N1s-Spektren der Metallierung mit Zink und der Ammoniakkomplexierung	140
8.6	Zn 2p _{3/2} -Spektren der Metallierung mit Zink und der Ammoniakkomplexierung	141
8.7	N 1s-Spektrum von 2H-TPP + NH ₃	142
8.8	NH ₃ -TPD während der thermischen Zersetzung der Dekomplexierung von NH ₃	143
8.9	Anstiegsflankenanalyse des NH ₃ -TPD-Spektrums	144
8.10	Co 2p _{3/2} -Spektren der NO-Komplexierung an CoTPP	146
8.11	N 1s-Spektren der NO-Komplexierung an CoTPP	148
8.12	O 1s-Spektren der NO-Komplexierung an CoTPP	151
8.13	UP-Spektren der NO-Komplexierung an CoTPP	153
8.14	MO-Modell der NO-Adsorption an CoTPP	154
8.15	Fe 2p _{3/2} -Spektren der NO-Komplexierung an FeTPP	156
8.16	N 1s-Spektren der NO-Komplexierung an FeTPP	157
8.17	O 1s-Spektren der NO-Komplexierung an FeTPP	158
8.18	UP-Spektren der NO-Komplexierung an FeTPP	159
B.1	Zeichnung der Durchführung	179

B.2 Zeichnung der Verdampferzelle 180

Tabellenverzeichnis

3.1	Elektronenkonfiguration von CoTPP, ZnTPP und FeTPP	27
4.1	Aufdampfparameter – Porphyrine aus Knudsenzelle und Desorptionstemperatur zur Monolagenpräparation.	39
4.2	Reinheit der verwendeten Gase/Flüssigkeiten.	41
4.3	Parameter der XPS Messungen.	44
5.1	Halbwertsbreiten (FWHM) der CoTPP Temperaturserie	58
5.2	Halbwertsbreiten (FWHM) der CoTTBPP Temperaturserie	62
5.3	Halbwertsbreiten (FWHM) der ZnTPP Temperaturserie	70
5.4	Halbwertsbreiten (FWHM) der 2H-TPP Temperaturserie	73
5.5	Halbwertsbreiten (FWHM) der 2H-TTBPP Temperaturserie	76
6.1	UP-Signale aller verwendeten Porphyrine für die Multi- und die Monolage in eV.	93
6.2	Signalpositionen der Co $2p_{3/2}$ -Region für CoTPP.	97
6.3	Signalpositionen der Co $2p_{3/2}$ -Region für CoTTBPP.	98
7.1	Fe-Mengen der Metallierung von 2H-TPP	120
7.2	Gauß-Test der Metallierung mit Eisen	121
7.3	Intensitätsverhältnisse der Fe $2p_{3/2}$ -Spektren mit und ohne Fe(0)-Signal und N 1s-Spektren	126
8.1	Parameter Dosis, Temperatur und Mono/Multilage zur CO-Adsorption an CoTPP	134
A.1	Fitparameter Temperaturserie C 1s, alle Porphyrine	175
A.2	Fitparameter XP-Metallspektren	176
A.3	Fitparameter Metallierung	177
A.4	Fitparameter M(X)(TPP)	178

Liste der Publikationen

1. J.M. Gottfried, K. Flechtner, A. Kretschmann, T. Lukasczyk, H.-P. Steinrück, Direct Synthesis of a Metalloporphyrin complex on a Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 17, 5644-5645.
2. T. Lukasczyk, K. Flechtner, L.R. Merte, F. Maier, J.M. Gottfried, H.-P. Steinrück, Interaction of Co(II)-tetraphenylporphyrin and Co(II)-tetrakis(3,5-di-tert-butylphenyl)porphyrin with Ag(111) surface studied with photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 7, 3090-3098.
3. A. Kretschmann, K. Flechtner, H.-P. Steinrück, J.M. Gottfried, Tetraphenylporphyrin picks up zinc atoms from a silver surface, *Chem. Commun.*, **2007**, 568-570.
4. K. Flechtner, A. Kretschmann, L.R. Bradshaw, M.-M. Walz, H.-P. Steinrück, J.M. Gottfried, Surface-Confined Two-Step Synthesis of the Complex (Ammine)-(meso-tetraphenylporphyrinato)-zinc(II) on Ag(111), *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 5821-5824.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn Professor Dr. H.-P. Steinrück für die freundliche Aufnahme in seiner Arbeitsgruppe, das entgegengebrachte Vertrauen und zahlreiche interessante Diskussionen.
- Herrn PD Dr. N. Jux für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens, viele hilfreiche Diskussionen und den Mitgliedern seines Arbeitskreises für die Synthese der in dieser Arbeit verwendeten Porphyrine.
- Herrn Dr. J.M. Gottfried für die hervorragende Betreuung.
- Dr. A. Bayer für die Hilfestellung im Labor zu Beginn meiner Arbeit und Dr. F. Maier für viele technische und wissenschaftliche Ratschläge.
- T. Lukasczyk, L.R. Merte, A. Kretschmann, S. Schöffel, M.-M. Walz, L.R. Bradshaw, M. Hanke und H.-J. Drescher für die Hilfe bei der Durchführung etlicher Messungen.
- Dr. H. Marbach, K. Comanici und F. Buchner für die Bereitstellung von STM-Bildern.
- Professor Dr. T. Clark und Dr. T. Shubina für die in dieser Arbeit aufgegriffenen DFT-Rechnungen.
- Herrn Dr. W. Hieringer für anregende Diskussionen bezüglich der theoretischen Betrachtungen in dieser Arbeit und die zur Verfügung gestellten Molekülrechnungen.
- Herrn H.-P. Bäumler für das Lösen zahlreicher elektronischer Probleme.
- Herrn C. Papp für zahlreiche Diskussionen und kritische Fragen.
- Allen anderen, nicht namentlich genannten Mitgliedern des Lehrstuhls für physikalische Chemie II für die gute Zusammenarbeit und das gute Arbeitsklima.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name : Flechtner
Vorname : Ken-Dominic
Geburtsdatum : 28.06.1977
Geburtsort : Nürnberg
Familienstand : ledig
Nationalität : deutsch

Schulbildung

09.1984 – 07.1988 : Moritzberg-Grundschule Nürnberg
09.1988 – 06.1997 : Labenwolf-Gymnasium Nürnberg

Hochschullaufbahn

11.1998 – 02.2004 : Studium der Chemie an der Universität Erlangen–Nürnberg
05.2001 : Vordiplomprüfung
07.2003 : Diplomprüfung

Tätigkeiten

08.1996 – 09.1997 : Aushilfstätigkeit bei GEHE Pharma, Nürnberg
10.1997 – 10.1998 : Zivildienst im Wohnstift am Tiergarten, Nürnberg

02.1999 – 03.2004 : Studentische Hilfskraft (IT-Services) im Fraunhofer Institut für integrierte Schaltungen, Erlangen

08.2003 – 01.2004 : Studentische Hilfskraft in der Theoretischen Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg

seit 04.2004 : geringfügig beschäftigter Techniker (IT-Services) im Fraunhofer Institut für integrierte Schaltungen, Erlangen

seit 04.2004 : wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Physikalischen Chemie der Universität Erlangen–Nürnberg