

**Untersuchung der elektronischen Struktur von  
längeren Acenen an der Grenzfläche zum Metall, im  
Film und in der Gasphase**

**Dissertation**

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Eberhard Karls Universität Tübingen  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von  
M. Sc. Marie Sophie Wagner  
aus Stuttgart

Tübingen  
2022

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Eberhard Karls Universität Tübingen.

Tag der mündlichen Qualifikation:

16.02.2023

Dekan:

Prof. Dr. Thilo Stehle

1. Berichterstatter:

Prof. Dr. Thomas Chassé

2. Berichterstatter:

Prof. Dr. Holger Bettinger

3. Berichterstatter:

Prof. Dr. Udo Weimar

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1	Motivation . . . . .	1
1.2	Aufbau und Zielsetzung . . . . .	2
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Acene: Reaktivität und Aufbau . . . . .	5
2.2	Synthesestrategien von längeren Acenen und Periacenen . . . . .	6
2.3	Struktur der (110)-Oberflächen von Kupfer und Silber . . . . .	9
2.4	Methoden . . . . .	12
2.4.1	Photoelektronenspektroskopie (PES) . . . . .	12
2.4.2	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) . . . . .	14
2.4.3	Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS) . . . . .	15
2.4.4	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) . . . . .	16
2.4.5	Photoelektronen-Orbital-Tomographie (POT) . . . . .	18
2.4.6	Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) . . . . .	21
2.4.7	Rastertunnelmikroskopie (STM) . . . . .	22
2.4.8	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Notation von Überstrukturen . . . . .	24
<b>3</b>	<b>Experimentelles</b>	<b>28</b>
3.1	Verwendete Chemikalien, Programme und Software . . . . .	28
3.2	Probenvorbereitung und experimenteller Aufbau . . . . .	29
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>33</b>
4.1	Strukturelle Anordnung und Ladungstransfer von Hexacenmonolagen auf Cu(110)- und Ag(110)-Einkristallen . . . . .	33
4.1.1	Orientierung von Hexacenmonolagen auf Ag(110) und Cu(110)	33
4.1.2	Elektronische Struktur von Hexacen auf Ag(110) und Cu(110)	35
4.1.3	Energieniveaueausrichtung an der Grenzfläche . . . . .	45
4.2	Photoelektronen-Orbital-Tomographiestudien von Heptacen-Monolagen auf Cu(110) und Ag(110) . . . . .	48

4.3	Vergleich der elektronischen Eigenschaften und Orientierung längerer Acene auf Cu(110) und Ag(110) . . . . .	54
4.4	Heptacen: Reaktivität und elektronische Struktur in der Gasphase . .	68
4.5	Oberflächensynthese von Peritetracen auf Cu(110) . . . . .	80
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>86</b>
	<b>Anhang</b>	<b>88</b>
	<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>121</b>
	<b>Publikationsliste</b>	<b>123</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>137</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>138</b>

# Abbildungsverzeichnis

1	Allgemeine Strukturformeln von Acenen und Periacenen. . . . .	1
2	Oberflächenreaktion von 1,1'-Bitetracen zum Peritetracen. . . . .	4
3	Clar Resonanzstrukturen von Hexacen. $\pi$ -Sextett (Kreis) ist über alle Ringe des Moleküls delokalisiert. Gezeichnet nach Referenz. <sup>(1)</sup> . . . . .	5
4	Nicht-Kekulé- und Kekulé-Struktur von Heptacen nach Referenz. <sup>(2)</sup> . . . . .	6
5	Literaturbekannte Syntheserouten von Hexacen. <sup>(3; 4; 5; 6)</sup> . . . . .	8
6	Oberflächensynthesen von Heptacen bis Dodecacen. <sup>(7; 8; 9; 10; 11)</sup> . . . . .	9
7	Oberflächensynthesen von Peritetracen und Peripentacen nach den Referenzen. <sup>(12; 13)</sup> . . . . .	9
8	Aufbau der Cu(110)- und Ag(110)-Oberflächen. . . . .	11
9	Schema zur Erklärung der Emission von Photoelektronen. Abbildung gezeichnet nach Göpel/Ziegler. <sup>(14)</sup> . . . . .	12
10	Augerprozess als Folge der Emission eines kernnahen Elektrons. . . . .	14
11	ARPES-Messanordnung nach Damacelli et al. <sup>(15)</sup> Nach der Absorption von UV-Strahlung findet die Emission des Photoelektrons, das durch seine kinetische Energie $E_{kin}$ und seinen Impuls ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ) gekennzeichnet ist, statt. Der Wellenvektor $\vec{k}$ hat bezüglich der Probenoberfläche eine parallele $k_{  }$ und senkrechte Komponente $k_{\perp}$ . Die polaren und azimutalen Winkel ( $\theta, \phi$ ) definieren die Richtung der emittierten Photoelektronen. . . . .	17
12	Beziehung zwischen den Molekülorbitalen von Heptacen im Realraum mit dem k-Raum und berechnete Impulskarten des isolierten Moleküls. x- und y-Koordinaten sind parallel zu den Molekülachsen, während z zur Molekülebene parallel ist. Orange und rote Spots kennzeichnen Bereiche mit hoher Intensität. . . . .	20
13	Energieniveaudiagramm des Tunnelprozesses zwischen Probe und Spitze. . . . .	23

14	Arbeitsprinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung. (a) LEED-Optik und $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ bzw. $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf einer (100)-Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Gitters im realen (b) und im reziproken Raum (c). Abbildung gezeichnet nach der Literaturstelle. <sup>(16)</sup>	25
15	Orientierung von Hexacen-Monolagen auf Ag(110) (a-d) und Cu(110) (e-h). STM-Aufnahmen einer Größe von $50 \times 44 \text{ nm}^2$ ( $I = -600 \text{ pA}$ , $U = -0.1 \text{ V}$ ) (a) und $20 \times 18 \text{ nm}^2$ ( $-300 \text{ pA}/-0.1 \text{ V}$ ) (b) mit LEED-Aufnahme (c) und Strukturmodell (d). STM-Aufnahmen einer Größe von $50 \times 44$ und $20 \times 18 \text{ nm}^2$ ( $-300 \text{ pA}/-0.1 \text{ V}$ ) (e,f). LEED-Aufnahme und Strukturmodell (g,h).	34
16	C 1s-Spektren von Hexacen-Multilagen und Monolagen auf Cu(110) und Ag(110). Die Striche markieren, die mit der GPAW-Methode berechneten Bindungsenergien der einzelnen Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffatome des 6A Moleküls wurden aufgrund ähnlicher Bindungsenergien drei unterschiedlich farbigen Gruppen zugeordnet. Um das experimentelle Spektrum zu beschreiben wurde es mit jeweils drei Peaks angefitet. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von $10 \text{ eV}$ und einer Al $K\alpha$ Anregung ( $1486,6 \text{ eV}$ ) aufgenommen.	37
17	Simulierte C K-Kante eines isolierten Hexacenmoleküls.	38
18	XAS-Spektren von Hexacen-Filmen und Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b).	40
19	Vergleich der ARUPS-Spektren von Hexacen-Monolagen auf Cu(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII-Anregung ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) gemessen.	41
20	Vergleich der ARUPS-Spektren von Hexacen-Monolagen auf Ag(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII-Anregung ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) gemessen.	42
21	Vergleich der HOMO-Region der ARUPS-Spektren von Hexacen-Monolagen auf Cu(110) und Ag(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII ( $h\nu = 40.8 \text{ eV}$ ) gemessen.	43

22	Impulskarten von hoch geordneten Hexacen-Monolagen auf Silber (a) und Kupfer (b). Vergleich der simulierten Impulskarten der Moleküle auf den unterschiedlichen Substraten (obere Hälften) mit den experimentellen Impulskarten (untere Hälften) nach Referenz. <sup>(17)</sup> . . . . .	44
23	Energieniveaue Ausrichtung des isolierten Hexacen-Moleküls (ISO) nach Ref. <sup>(18; 19)</sup> (a) und der Moleküle an der Grenzfläche (OF) zum Substrat (b,c). Die Energien der Orbitale und die Austrittsarbeitsänderungen wurden aus den experimentellen Impulskarten und UPS-Spektren der Monolagen ermittelt. . . . .	45
24	Synthese von Heptacen (7A) durch thermische Cycloreversion von Diheptacenen (D7A) nach Ref. <sup>(20)</sup> . . . . .	49
25	(a) Experimentelle Impulskarte von 7A/Ag(110), gemessen bei einer Bindungsenergie von 0,85 eV. (b) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission zweier isolierter 7A-Moleküle als Überlagerung zweier senkrechter Orientierungen im Verhältnis 1:1. (c) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission für eine einzelne 7A-Orientierung. (d) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission eines einzelnen D7A-Moleküls. Abbildung nach Ref. <sup>(20)</sup> . . . . .	50
26	Experimentelle Impulskarten von Heptacen-Monolagen auf Ag(110) (a,d) und Cu(110) (b,e) bei unterschiedlichen Bindungsenergien und berechnete Impulskarten (c,f) vom isolierten Heptacenmolekül. . . . .	51
27	(a) EDC-Scan einer 7A Monolage auf Cu(110) und experimentelle Impulskarten zwischen 0 und 1.2 eV (b). 3D-Modell des LUMO und LUMO+1 Orbitals eines isolierten 7A-Moleküls (c). . . . .	52
28	Links: C 1s-Rumpfniveaus von $\geq 5$ nm dicken Acen-Filmen auf Cu(110) mit einem angepassten stöchiometrischen Fit-Modell. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Al K $\alpha$ Anregung (1486,6 eV) aufgenommen. Rechts: Chemische Struktur und Summenformel von 4A bis 7A. . . . .	55

29	C 1s-Satellitenspektren von Acen-Filmen. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 20 eV und einer Al $K\alpha$ Anregung (1486,6 eV) aufgenommen. . . . .	57
30	C 1s-Spektren von Acen-Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b). Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Al $K\alpha$ Anregung (1486,6 eV) aufgenommen. . . . .	59
31	C 1s-Spektren von Acen-Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b) bei gleicher relativer Bindungsenergie. . . . .	61
32	STM-Aufnahmen von Acen-Monolagen auf Ag(110). Übersichtsaufnahmen und Detailaufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Orientierung des Substrates ist schwarz eingezeichnet. Gemessen wurde mit einer Tunnelspannung von -0.1 V und einem Tunnelstrom von 300-600 pA. . . . .	62
33	LEED-Aufnahmen der Acen-Monolagen aus Abb.32. Gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Reziproke Gittervektoren sind mit blauen und roten Pfeilen eingezeichnet. . . . .	63
34	STM-Abbildungen von Acen-Monolagen auf Cu(110). Übersichtsaufnahmen und Detailaufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Orientierung des Substrates ist in schwarz eingezeichnet. Gemessen wurde mit einer Tunnelspannung von -0.1 V und einem Tunnelstrom von 300-600 pA. . . . .	65
35	LEED-Aufnahmen von Acen-Monolagen aus Abb.34. Gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien. . . . .	66
36	Energieniveaue Ausrichtung von Acen-Monolagen auf Ag(110) und auf Cu(110). Die Energien der Energieniveaus auf der Oberfläche wurden über experimentelle POT-Analysen ermittelt. (21; 20; 22; 17; 23) . . . .	67
37	Reaktionsmechanismus der Bildung von Dihydroheptacenen beim Erhitzen der Diheptacene auf 300°C. Es liegen experimentell zwei Diheptacenisomere vor. Der Mechanismus ist hier exemplarisch für ein Diheptacenen gezeigt. . . . .	69

38	ESR-Signalintensität einer Probe aus erhitztem Diheptacen. Signal bei vollem und halbem Feld (a,b). . . . .	70
39	ESR-Signalintensität gegen die Temperatur T (a) und 1/T (b). . . . .	71
40	Allgemeine Strukturformeln der berechneten Diheptacen-Isomere (1-4). . . . .	73
41	Unterschiede zwischen den ms-TPES-Spektren von Heptacen und den Dihydroheptacenen (3,4) (a) und jeweilige Einzelspektren mit FCS (b,c). . . . .	75
42	Auftragung der vertikalen, adiabatischen (CBS-QB3-Theorieniveau) und experimentellen Ionisierungsenergie (IE) von Benzol bis Heptacen gegen die Anzahl der Benzolringe (a). Vergleich von experimentellen und theoretischen Ionisierungsenergien längerer Acene mit der Literatur (18; 24) (b). . . . .	76
43	Berechnete Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien von Benzol bis Heptacen (a) und exponentieller Fit der fund. Bandlücke ( $y = 2.78 \text{ eV} + 10.59 \text{ eV} \exp(-n/3.13)$ , $R^2 = 0.99953$ ) (b). . . . .	78
44	Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten von Benzol bis Heptacen, berechnet mit dem CBS-QB3-Theorieniveau. . . . .	79
45	Optimierte Geometrie von Peritetracen und 1,1'-Bitetracen (B3LYP/6-311G**-Theorieniveau). . . . .	81
46	IR-Spektren der 1,1'-Bitetracenvorstufe: Vergleich des Transmissionsspektrum der Festkörperprobe in Kaliumbromid mit dem berechneten IR-Spektrum (B3LYP/6-311G**) (a) und der PM-IRRAS-Messung eines 10 nm dicken Films auf Kupfer (b). . . . .	82
47	Radikalischer Mechanismus der Scholl-Reaktion von 1,1'-Bitetracen auf Cu(110). Mechanismus dargestellt im Uhrzeigersinn. . . . .	83
48	STM-Aufnahmen geheizter Tetracen- (a,b) und 1,1'-Bitetracen-Monolagen (d,e) bei (0.1 V/300-500 pA). Die Orientierung des Substrates ist durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet. Höhenprofil an markierter Stelle (c,f). . . . .	84
49	Optimierte Struktur von Peritetracen und Tetracen (B3LYP/6-311G**-Theorieniveau) (a,b,c,d). . . . .	85

50	Herstellung von Hexacen und Diheptacenen über modifizierte Ponndorf-Verley-Reduktionen. . . . .	88
51	Synthese der Diheptacene über eine modifizierte Ponndorf-Verley-Reduktion. Es können $D_{2h}$ - und $C_s$ -symmetrische Diheptacene hergestellt werden. . . . .	89
52	Vergleich der geheizten und ungeheizten Hexacen-Monolagen auf Ag(110). STM- und LEED-Aufnahmen. . . . .	90
53	Kohn-Sham-Molekülorbitale (LUMO und LUMO+1, GPAW-Methode) des isolierten Hexacen-Moleküls. Die zu unterscheidenden Kohlenstoffspezies sind farbig eingezeichnet. . . . .	91
54	Vergleich der Adsorptionshöhen von Hexacen auf Cu(110) und auf Ag(110) . . . . .	92
55	Vergleich der Valenzbandspektren von Acen-Monolagen auf Ag(110) (a) und Cu(110) (b) zur Bestimmung der Austrittsarbeit. Alle Spektren wurden mit einer HeI Anregung ( $h\nu = 21.2$ eV) gemessen. . . . .	93
56	Vergleich der PM-IRRAS-Messungen von einer 10 nm dicken Tetracen- und einer 1,1'-Bitetracen-Schicht auf Cu(110). . . . .	94
57	UPS- (a) und XPS-Spektren (b,c) von 1,1'-Bitetracen und Tetracen im Vergleich. . . . .	94
58	C 1s-Niveau von 1,1'-Bitetracen: Film, Monolage und geheizte Monolage mit stöchiometrischem Peak-Fit. . . . .	95
59	Linienprofile an STM-Aufnahme von geheizten 1,1'-Bitetracen-Molekülen auf Cu(110). . . . .	96
60	Optimierte Struktur des isolierten Benzolmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau). . . . .	96
61	Optimierte Struktur des isolierten Naphthalinmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau). . . . .	98
62	Optimierte Struktur des isolierten Anthracenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau). . . . .	99
63	Optimierte Struktur des isolierten Tetracenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau). . . . .	102

64	Optimierte Struktur des isolierten Pentacenmoleküls (in Å) (CBS- QB3-Theorieniveau). . . . .	104
65	Optimierte Struktur des isolierten Hexacenmoleküls (in Å) (CBS- QB3-Theorieniveau). . . . .	107
66	Optimierte Struktur des isolierten Heptacenmoleküls (in Å) (CBS- QB3-Theorieniveau). . . . .	110
67	Optimierte Struktur eines isolierten 1,1'-Bitetracenmoleküls (in Å) (B3LYP/6-311G**-Theorieniveau). . . . .	114
68	Optimierte Struktur eines isolierten Peritetracenmoleküls (in Å) (B3LYP/6- 311G**-Theorieniveau). . . . .	116
69	Optimierte Struktur eines isolierten Tetracenmoleküls (in Å) (B3LYP/6- 311G**-Theorieniveau). . . . .	119

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Organische Moleküle werden in der Industrie bereits standardmäßig in Halbleiterbauteilen eingesetzt, z.B. in Feldeffekttransistoren, in Solarzellen oder organischen Leuchtdioden.<sup>(25)</sup> Die immer größer werdenden Anforderungen an elektronische Halbleiterbauelemente erfordern Stoffe mit maßgeschneiderten chemischen und physikalischen Eigenschaften. Somit ist das Interesse an der Synthese, der Charakterisierung der elektronischen Eigenschaften und an dem Adsorptionsverhalten höherer Acene und Periacene auf einen möglichen Einsatz dieser Verbindungen in der organischen Elektrotechnik zurückzuführen.<sup>(26; 25)</sup>

Die homologen Reihen der Acene und Periacene gehören formal zur Gruppe der *Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe* (PAKs) und sind strukturell wie ein eindimensionales Graphenband mit Zick-Zack-Kante aufgebaut, da sie aus einer definierten Anzahl  $n$  linear anellierter, kondensierter Benzolringe bestehen (Vgl. Abb.1).

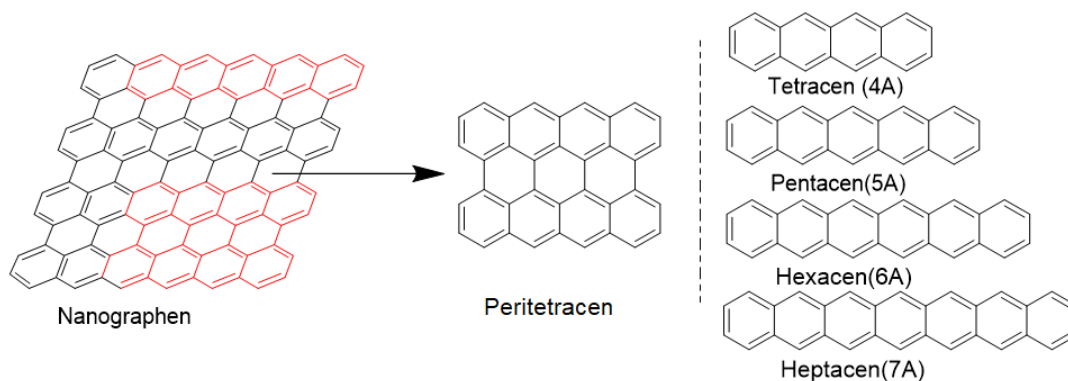


Abbildung 1: Allgemeine Strukturformeln von Acenen und Periacenen.

Die den Acenen strukturell verwandte Verbindung Graphen ist eine interessante zweidimensionale Kohlenstoffmodifikation mit einem wabenförmigen Aufbau, bei dem alle Kohlenstoff-Atome  $sp^2$ -hybridisiert sind. Dieses Material zeichnet sich durch seine herausragenden mechanischen Eigenschaften, eine große Flexibilität, eine gute Wärme- und elektronische Leitfähigkeit aus, weshalb es vielfach, von Medizinpro-

dukten bis hin zur Halbleiterindustrie, eingesetzt wird.<sup>(27; 28)</sup>

Acene und Periacene weisen ebenfalls besondere Eigenschaften auf: Sie sind aufgrund ihres variablen HOMO-LUMO-Abstandes und der hohen Ladungsträgermobilität für organische Halbleitermaterialien besonders interessant.<sup>(29; 30)</sup> Tetracen und Pentacen wurden intensiv untersucht und werden bereits als Bauteile in Sensoren, Batterien sowie organischen Leuchtdioden, Solarzellen und organischen Feldeffekttransistoren eingesetzt.<sup>(31; 26; 32; 25)</sup> Die nächstgrößeren Acene Hexacen und Heptacen weisen eine zunehmende kinetische Instabilität gegenüber Sauerstoff und Licht auf, und ihre geringe Löslichkeit erschwerte lange Zeit den Zugang zu ihrer spektroskopischen Charakterisierung.<sup>(33; 34; 35; 36)</sup> Für eine Anwendung in der Halbleiterindustrie ist ein detailliertes Verständnis über die Grenzflächeneigenschaften, das Filmwachstum und die chemischen Stabilität in der Gasphase und im Film essentiell.

Das Interesse an *n*-Periacenen wird durch die theoretische Berechnung zur Vorhersage einer ungewöhnlichen elektronischen Struktur, unter anderem eine erhebliche Verkleinerung der HOMO-LUMO-Lücke bei der Verlängerung des *n*-Periacens, begründet.<sup>(37)</sup>

Die nasschemische Synthese längerer Periacene, so wie Peritetracen und Peripentacen, stellt bis heute eine Herausforderung dar und wurde noch nicht veröffentlicht. Alternativ zum nasschemischen Ansatz konnten bereits unter anderem erfolgreich Peritetracen, Peripentacen und Bisanthren auf Metalloberflächen hergestellt werden.<sup>(12; 13; 21; 38)</sup> Die Oberflächensynthese ist eine alternative Methode zur Erzeugung von schwer zugänglichen Verbindungen. Bisher ist nur sehr wenig über Peritetracen bekannt. Die Herstellung, die Charakterisierung der elektronischen Struktur und des Schichtwachstums dieser neuen Verbindung ist der erste Schritt in Richtung einer möglichen Anwendung als organisches Halbleitermaterial.

## 1.2 Aufbau und Zielsetzung

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind in vier Teile unterteilt. Die ersten beiden Kapitel (Kap. 4.1 und 4.2) handeln von der spektroskopischen und mikroskopischen Charakterisierung längerer Acene (Tetracen bis Heptacen) auf Cu(110)- und Ag(110)-

Kristallen an der Grenzfläche und im Film. Es wurden über physikalische Gasabscheidung Monolagen bis wenige Nanometer, auf zuvor präparierten Einkristallen aufgedampft und mittels Röntgen- und UV-Photoelektronenspektroskopie (XPS und UPS), winkelaufgelöster UPS (ARUPS), Photoelektronen-Orbital-Tomographie (POT), Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS), Rastertunnelmikroskopie (STM) und niederenergetischer Röntgenbeugung (LEED) untersucht.

Die Analytik soll den Fragestellungen nachgehen, wie sich das Adsorptionsverhalten in Abhängigkeit der Acenlänge und des Substrates beschreiben lässt und welche elektronischen Eigenschaften diese Moleküle im Film und an der Grenzfläche zum Metallsubstrat besitzen.

Die strukturelle Anordnung der Moleküle soll mit Hilfe von STM- und LEED-Messungen analysiert werden und Hinweise auf die Wechselwirkung mit dem Metallsubstrat liefern. Über die Charakterisierung der elektronischen Struktur der unbesetzten Molekülorbitale durch eine Analyse der C K-Absorptionskante und POT-Messungen von Hexacen an der Grenzfläche zu Silber und Kupfer soll ein möglicher Ladungstransfer zwischen Metall und organischen Molekülen aufgeklärt werden. Zusätzlich sollen die unterschiedlichen Einflussfaktoren auf den resultierenden Oberflächendipol an der Grenzfläche untersucht und in der Reihe der Acene verglichen werden. Ziel ist es zudem, die C 1s-Rumpfniveaus der Acene an der Grenzfläche und im Film mit Hilfe eines theoretischen Fit-Modells zu beschreiben und mit Dichtefunktional-Theorie-Rechnungen (DFT) zu vergleichen.

Das nächste Kapitel (Kap. 4.3) handelt von der Reaktivität und elektronischen Struktur von Heptacen in der Gasphase und im Festkörper. Mittels Photoion-Photoelektron-Koinzidenzspektroskopie (ms-TPES) konnte das Photoelektronenspektrum von Heptacen in der Gasphase gemessen werden. Dazu wurde ein Molekülstrom in der Gasphase unter Vakuumbedingungen mit UV-Strahlung photoionisiert. Mit Hilfe von Franck-Condon-Simulationen (FCS) können die Schwingungsfinestrukturen der isolierten Moleküle beschrieben und mit den experimentellen Daten der ms-TPES-Messungen verglichen werden. Über den Vergleich von experimentell ermittelten mit theoretischen Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten länge-

rer Acene soll die fundamentale Bandlücke ermittelt werden. Ebenso sollen über Elektronenspinresonanz-Messungen (*engl. electron paramagnetic resonance, EPR*) Rückschlüsse über die Stabilität von Heptacen im Festkörper gewonnen werden, die für eine mögliche Anwendung in der Halbleiterindustrie von Nutzen sind.

Der letzte Teil (Kap. 4.4) steht im Fokus der Oberflächenreaktion von 1,1'-Bitetracen zu Peritetracen auf Cu(110) (Vgl. Abb.2). Es soll gezeigt werden, dass aus 1,1'-Bitetracen-Molekülen auf einem reinen Cu(110)-Kristall beim Erhitzen auf 250°C durch eine Schollreaktion Peritetracen-Moleküle entstehen können, Tetracen hingegen unter den gleichen Bedingungen nicht reagiert.

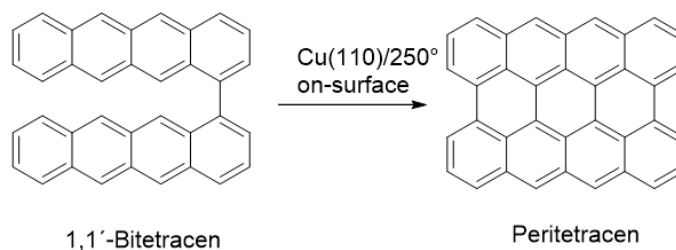


Abbildung 2: Oberflächenreaktion von 1,1'-Bitetracen zum Peritetracen.

Zunächst einmal soll die Stabilität der Moleküle unter Ultrahochvakuum-Sublimations-Bedingungen überprüft werden: Ein Vergleich der IR-Spektren von Tetracen und 1,1'-Bitetracen im KBr-Pressling (in Transmission) und im aufgedampften Film (PM-IRRAS) soll den Beweis liefern, dass die 1,1'-Bitetracen-Moleküle bei der Sublimation im Vakuum intakt bleiben. Außerdem soll über DFT-Rechnungen und STM-Messungen der geheizten Tetracen- und 1,1'-Bitetracen-Schichten auf Cu(110) eine mögliche Oberflächenreaktion untersucht werden. Zudem soll die elektronische Struktur von Tetracen und 1,1'-Bitetracen mittels XPS untersucht werden. Die C 1s-Rumpfniveaus sollen erste Hinweise auf die elektronische Struktur der Moleküle im Film, an der Grenzfläche zum Metall und nach der Oberflächenreaktion liefern.

## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Acene: Reaktivität und Aufbau

Acene besitzen die allgemeine Summenformel ( $C_{4n}+H_{2n+4}$ ), bestehen aus  $n$  linear verknüpften Benzolringen und gehören formal zu den *Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen* (PAKs). Aufgrund ihrer vorteilhaften physikalischen und optischen Eigenschaften werden die kürzeren Homologen der Acen-Reihe, wie z.B. Tetracene und Pentacene, längst vielfältig in der Halbleiterindustrie, z.B. in Solarzellen (*engl. solar cells*) oder organischen Feldeffekttransistoren (*engl. organic field effect transistor*), eingesetzt.<sup>(26; 39)</sup> Allerdings hängen sowohl die Reaktivität als auch die für die Anwendung wichtigen Materialeigenschaften stark von der Länge des  $\pi$ -Systems ab. Das macht längere Acene, wie Hexacene und Heptacene, zu interessanten Materialien für die Halbleiterindustrie, deren Anwendung allerdings durch eine vergrößerte Instabilität gegenüber Sauerstoff und Licht erschwert ist.<sup>(40)</sup>

Die Reaktivität der Acene lässt sich mit der von Erich Clar im Jahr 1972 beschriebenen Regel erklären. *Clar's Regel* besagt, dass die PAKs (Abb.3) mit der größten Anzahl an aromatischen  $\pi$ -Sextetten besonders stabil sind.<sup>(41; 42)</sup>

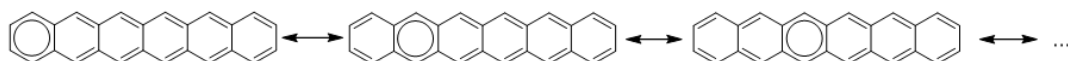


Abbildung 3: Clar Resonanzstrukturen von Hexacene.  $\pi$ -Sextett (Kreis) ist über alle Ringe des Moleküls delokalisiert. Gezeichnet nach Referenz.<sup>(1)</sup>

Diese Regel hat zur Konsequenz, dass längere Acene, die nur ein  $\pi$ -Sextett aufweisen, zunehmend reaktiv sind, obwohl sie weiterhin mit  $(4n+2)$   $\pi$ -Elektronen ( $n=0,1,2,3,\dots$ ) die *Hückel-Regel* für planare, monozyklische Systeme erfüllen<sup>(43)</sup> und somit zu den Aromaten zählen. Die größeren Homologen der Acen-Reihe gehören deswegen aufgrund ihrer elektronischen Struktur zu den PAKs mit größter Reaktivität und gehen auch für Aromaten untypische Reaktionen, wie z.B. Diels-Alder-Reaktionen, ein.<sup>(33)</sup>

2004 hat die Gruppe von Prof. Bendikov über DFT-Rechnungen gezeigt, dass größere

Acene (Hexacen bis Decacen) eine positive CASSCF Triplett-Singulett-Energielücke ( $\Delta E(T-OS)$ ) aufweisen. Sie besitzen deswegen einen offenschaligen Singulett-Grundzustand (*engl. singlet open-shell*).<sup>(44)</sup> Nach der Arbeit von Hachmann *et al.* haben die längeren Acene einen biradikalischen elektronischen Grundzustand.<sup>(45)</sup> Bedingt durch den radikalischen Charakter längerer Acene können sie über eine Kekulé- und eine Nicht-Kekulé-Struktur dargestellt (Abb.4) werden. Die Nicht-Kekulé-Darstellung wird dann verwendet, wenn man den radikalischen Charakter von PAKs beschreiben will. Im energetischen Vergleich zur Kekulé-Struktur besitzt jedes Acen in diesem Fall zwei statt einem aromatischen Sextett und eine Bindung weniger.

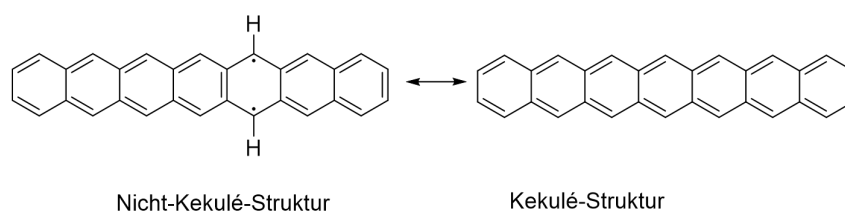


Abbildung 4: Nicht-Kekulé- und Kekulé-Struktur von Heptacene nach Referenz.<sup>(2)</sup>

Mit zunehmender Länge der Acene (bis Undecacene) nimmt die Ionisierungsenergie ab, während die Elektronenaffinität gleichzeitig anwächst.<sup>(46; 29; 18; 6; 47)</sup> Dies führt zu einer Verkleinerung der Bandlücke (Benzol  $E_{g,opt.}$  4.68 eV; Pentacene  $E_{g,opt.}$  2.06 eV<sup>(48)</sup>) und somit zu einer Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Diese ist größer als bei Pentacene.<sup>(4; 49)</sup> Diese Eigenschaften machen vor allem Hexacene und Heptacene zu besonders interessanten organischen Halbleitermaterialien mit erstaunlich großen Ladungsträgermobilitäten von 4.28 und 2.2  $\text{cm}^2/\text{Vs}$ .<sup>(4; 50)</sup>

## 2.2 Synthesestrategien von längeren Acenen und Periacenen

Obwohl die erste erfolgreiche Synthese von Hexacene bereits im Jahr 1939 stattgefunden hat, ist aufgrund der schlechten Löslichkeit und hohen Reaktivität der Verbindung nicht viel über sie bekannt.<sup>(51)</sup> Gängige Syntheserouten von Hexacene sind in Abb.5 dargestellt. Die erste Synthese von Hexacene geht auf Clar und Marschalk

zurück.<sup>(3; 52)</sup> Zur gleichen Zeit erzeugten sie den nächsten Nachbarn von Pentacen aus Dihydrohexacenen, indem sie die Vorläuferverbindungen mit Kupfer verrieben und auf 300 °C erhitzen (vgl. Abb.5, rechts unten). Watanabe *et al.* beschrieben zum ersten Mal die erfolgreiche Synthese von Hexacen aus einer Monoketon-Vorstufe (Abb.5, links oben). Sowohl das Erhitzen als auch die Bestrahlung einer THF-Lösung des Vorläufers mit einer Lichtquelle ( $\lambda = 365$  nm) führte zur gewünschten Verbindung. Zusätzlich gelang es ihm die Kristallstruktur im Festkörper zu bestimmen: Hexacen kristallisiert in einem Fischgrätenmuster (*engl. herringbone structure*), bei dem die Struktur über  $\pi$ - $\pi$  und  $\sigma$ - $\pi$  Wechselwirkungen des Kohlenstoffgerüsts stabilisiert wird, so wie bei Pentacen.<sup>(53)</sup> Hexacen weist im Festkörper unter Ausschluss von Licht und Sauerstoff eine hohe Stabilität auf. Dies ist auf die räumliche Anordnung der Moleküle zurückzuführen: Im Fischgrätenmuster liegen die Hexacemoleküle nicht direkt übereinander (*engl.  $\pi$ -stacking*), somit wird eine Dimerisierung erschwert. Ebenso konnten die Autoren die Ladungsträgermobilität ( $4.28 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) und die Leitfähigkeit ( $2.21 \times 10^4 \text{ Sm}^{-1}$ ) der Moleküle im Festkörper messen.<sup>(4)</sup> Die Synthesemethode hat sich auch für noch längere Acene bewährt: So gelang erst kürzlich die Synthese von Heptacen<sup>(50)</sup> und Nonacen<sup>(54)</sup> über die jeweiligen Monoketon-Vorstufen. Im Arbeitskreis Bettinger gelang die Synthese von Hexacen aus der 6,15-Hexacenchinon-Vorstufe über eine modifizierte Meerwein-Ponndorf-Verley-Reduktion (MPV) (Vgl. Abb.5, rechts oben). Die Dihydrohexacene, die dabei als Nebenprodukte entstehen, lassen sich über eine Gradientensublimation abtrennen. Aus Molekülen dieser Syntheseroute wurde zum ersten Mal gezeigt, dass sich Hexacenfilme auf einkristallinen Substraten (Au(110) und Cu(110)O(2x1)) erzeugen lassen.<sup>(5; 55)</sup> Möglich ist auch die Synthese von Pentacen, Hexacen und Heptacen über eine photochemische Strating-Zwanenburg-Reaktion aus den  $\alpha$ -Diketonen in der Edelgas-Matrix bei sehr tiefen Temperaturen (Vgl. Abb.5, links unten).<sup>(6)</sup>

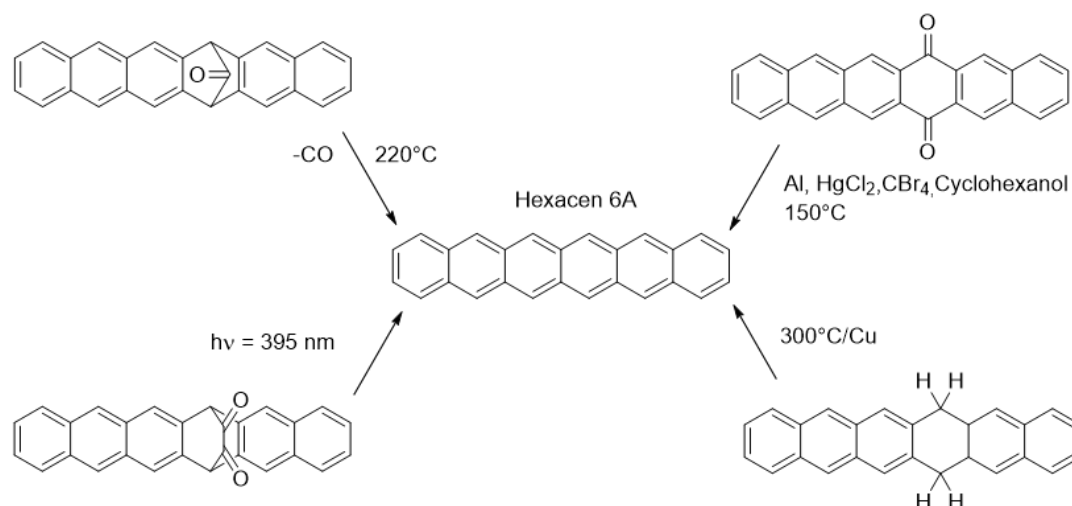


Abbildung 5: Literaturbekannte Syntheserouten von Hexacen.<sup>(3; 4; 5; 6)</sup>

Der nächste Nachbar in der Reihe der Acene, Heptacen, wurde erstmals im Jahre 2006 über Matrixisolationsspektroskopie in einer Polymer-Matrix nachgewiesen.<sup>(56)</sup> Ein Diketonvorläufer reagiert unter UV-Strahlung zum gewünschten Acen. 2017 konnte von der Gruppe Bettinger zusätzlich gezeigt werden, dass Heptacendimere nasschemisch aus dem 6,17-Heptacenchinon über eine modifizierte MPV-Reduktion hergestellt werden können und eine anschließende thermische Cycloreversion zu Heptacen führt.<sup>(40)</sup> Diese Arbeit beruht in großen Teilen auf der erstaunlichen Doktorarbeit von Treliant Fang aus dem Jahre 1986, der zum ersten Mal die Darstellung längerer Acene aus Acenchinonvorläufern beschrieben hat.<sup>(57)</sup>

Eine alternative Strategie zur Erzeugung von Acenen, die nasschemisch schwer zugänglich sind, stellt die Oberflächensynthese dar. So konnten Hexacen<sup>(58)</sup>, Heptacen<sup>(8; 10; 59)</sup>, Octacen<sup>(10)</sup>, Nonacen<sup>(9; 10)</sup>, Decacen<sup>(10; 58)</sup>, Undecacen<sup>(10)</sup> und Dodecacen<sup>(11)</sup> hergestellt werden. Wichtige Synthesestrategien sind in Abb.6 dargestellt. Heptacen und Nonacen wurden aus einer  $\alpha$ -Diketonvorstufe über eine thermische Decarbonylierungsreaktion auf einem Au(111) Einkristall hergestellt (Abb.6, oben).<sup>(7; 8)</sup> Die erfolgreiche Darstellung von Heptacen bis Undecacen ist durch die Dehydrogenierung von Tetrahydroacenen auf Au(111) über eine thermische Scholl-Reaktion möglich (Abb.6, Mitte).<sup>(10)</sup> Eine Pentaepoxy-Vorstufe wurde verwendet, um das bisher längste, bekannte Acen -Dodecacen- herzustellen: Da-

für wurde der Vorläufer zunächst auf die Oberfläche sublimiert. Temperatur- und spannungsinduziert findet anschließend die Darstellung des Acens statt, das über STM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte (Abb.6, unten).<sup>(11)</sup>

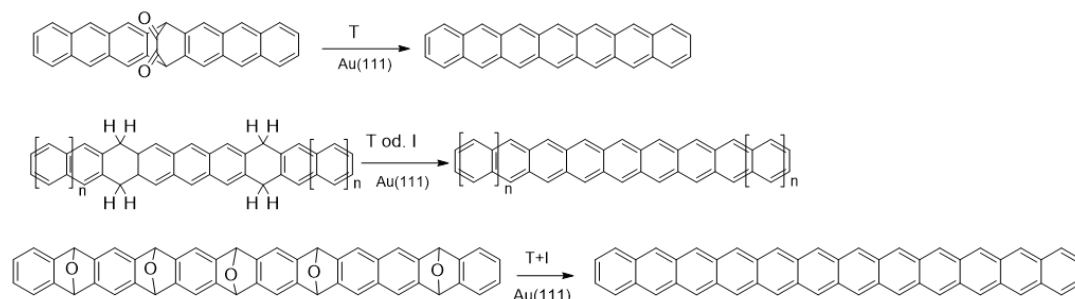


Abbildung 6: Oberflächensynthesen von Heptacenen bis Dodecacenen.<sup>(7; 8; 9; 10; 11)</sup>

Die Oberflächensynthese ist eine vielversprechende Methode, allerdings ist ihr Einsatz auf Submonolagen bis Monolagen beschränkt. Auch konnte die Erzeugung von definierten Filmen und dickeren Schichten über diese Methode bis jetzt nicht erzielt werden.

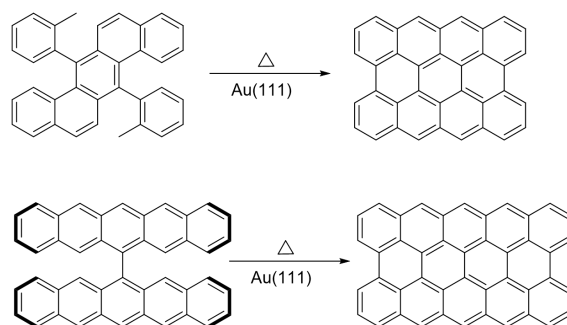


Abbildung 7: Oberflächensynthesen von Peritetracenen und Peripentacenen nach den Referenzen.<sup>(12; 13)</sup>

Auch bei den Periacenen hat sich die Oberflächensynthese als Synthese-Strategie bewährt (Abb.7). Peritetracenen und Peripentacenen konnten aus unterschiedlichen nicht-planaren Vorläufern thermisch auf einer Au(111)-Oberfläche hergestellt werden.<sup>(12; 13)</sup>

### 2.3 Struktur der (110)-Oberflächen von Kupfer und Silber

Allgemein kann man sagen, dass je nach Symmetrie und elektronischer Struktur der Oberfläche unterschiedliche Anordnungen und Substrat-Molekül-Wechselwirkungen

möglich werden. Wenn sich ein Molekül der Oberfläche nähert, werden hauptsächlich zwei Grenzfälle der Substrat-Molekül-Wechselwirkungen unterschieden: Chemisorption und Physisorption. Bei der Chemisorption handelt es sich um eine meist irreversible Wechselwirkung, bei der die Moleküle stark und in kurzer Distanz an die Oberfläche gebunden sind, sodass sich die elektronische Struktur der adsorbierten Moleküle verändert. Dagegen spielen bei der Physisorption meist schwächere Bindungskräfte, wie z.B. van-der-Waals- (Dispersionskräfte), Dipol-Dipol- und Ionen-Dipol-Kräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen, eine Rolle. Im Falle einer Physisorption erwartet man einen Wert der größer oder gleich ist wie die Summe der van-der-Waals-Radien  $\sum r_{vdW}$  der Atome des adsorbierten Moleküls und des Substrats (310 und 342 pm für Cu/C und Ag/C).<sup>(60)</sup> Um die Bindungsstärke abzuschätzen kann dieser Wert mit dem experimentellen, vertikalen Bindungsabstand verglichen werden. Die van-der-Waals-Radien von Kupfer und Silber sind Tabelle 1 zu entnehmen. Es fällt auf, dass die Kupfer-Atome im Vergleich zu den Silber-Atomen deutlich kleiner und somit schlechter polarisierbar sind. Die chemische Bindung von Pentacen an der Grenzfläche mit einem Cu(111)- und Ag(111)-Substrat wurde von Duhm *et al.* und Koch *et al.* untersucht. Die vertikalen Bindungsabstände von 298 pm (C/Ag(111)) und 234 pm (C/Cu(111)) wurden von den Autoren über X-ray standing wave-Experimente ermittelt.<sup>(61; 62)</sup> An beiden Grenzflächen findet eine Chemisorption statt, die im Falle von Kupfer als Substrat deutlich stärker ausgeprägt ist.

Bei Kupfer und Silber gehören sowohl die schmalen d-Bänder und als auch die breiteren sp-Bänder zu den Valenzbändern des Metalls. Im Falle einer Chemisorption spalten sich die Zustände des Moleküls in antibindende und bindende Molekülorbitale auf. Man kann die Stärke der Chemisorption mit der Wechselwirkungsstärke korrelieren. Im Falle einer starken Bindung werden hauptsächlich bindende Molekülorbitale besetzt, wobei die Füllung der Orbitale von der energetischen Position und der Verbreiterung der d-Bänder abhängt. Zwischen Kupfer und Silber ändert sich die Struktur der d-Bänder, die bei Kupfer weniger energetisch breit und in der Nähe des Fermilevels lokalisiert sind (Ag = ca. 4-8 eV, Cu = ca. 2-4 eV). Dies ist

eine Ursache für die erhöhte Reaktivität von Kupfer im Vergleich zu Silber.

In Tabelle 1 sind wichtige atomare und physikalische Eigenschaften der d-Metalle Kupfer und Silber dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich ausgewählter physikalischer und atomarer Eigenschaften von Kupfer und Silber.

	<i>Cu</i>	<i>Ag</i>
Elektronenkonfiguration	$\text{Cu}^0 = [\text{Ar}]3d^{10}4s^1$	$\text{Ag}^0 = [\text{Kr}]4d^{10}5s^1$
Kristallgitter	kubisch flächenzentriert	kubisch flächenzentriert
Gittervektoren	$a = 0.361 \text{ nm}$	$a = 0.409 \text{ nm}$
Van-der-Waals-Radius	140 pm	172 pm
Austrittsarbeit der (110)-Oberflächen (ermittelt aus eig. UPS-Messungen)	4.49 eV	4.10 eV

Die Elektronenkonfigurationen von Silber und Kupfer sind durch energetisch stabile, gefüllte d-Schalen gekennzeichnet. Beide Elemente befinden sich in einer Gruppe direkt untereinander. Die Austrittsarbeit einer Ag(110)-Oberfläche liegt etwas niedriger als die einer Cu(110)-Oberfläche.

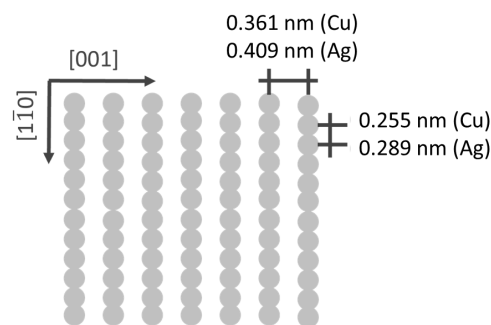


Abbildung 8: Aufbau der Cu(110)- und Ag(110)-Oberflächen.

Sowohl Kupfer als auch Silber kristallisieren in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter. Die rechteckige Einheitszelle der (110)-Oberfläche wird aus zwei Richtungen aufgespannt, die [001]- und die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, die mit den Vektoren  $a, b$  beschrieben werden können. Die Längen der Vektoren  $a, b$  betragen  $|a|(\text{Cu}) = 0.361 \text{ nm}$ ,  $|a|(\text{Ag}) =$

0.409 nm und  $|b|(\text{Cu}) = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0.255 \text{ nm}$ ,  $|b|(\text{Ag}) = \frac{a}{\sqrt{2}} = 0.289 \text{ nm}$ . Die geometrische Struktur der (110)-Oberfläche wurde in Abb.8 dargestellt.

## 2.4 Methoden

### 2.4.1 Photoelektronenspektroskopie (PES)

Die Photoelektronenspektroskopie ist eine zerstörungsfreie, oberflächensensitive Analysenmethode, die seit den 1950er und 1960er Jahren vor allem durch die Arbeiten von Kai Siegbahn *et al.*<sup>(63)</sup> Bekanntheit erlangt hat. Die kernnahen Rumpfelektronen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie, XPS) oder die Valenzelektronen (Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie, UPS) werden je nach Energie der Anregungsstrahlung aus der Probe emittiert und untersucht. PES beruht auf dem *äußeren photoelektrischen Effekt*, der besagt dass Elektronen aus dem Festkörper ins Vakuum angeregt werden können, wenn die Energie der Anregungsstrahlung mindestens so groß ist wie die Austrittsarbeit des Materials. Dieser photoelektrische Effekt wurde von Heinrich Hertz und Wilhelm Hellwachs 1887 in unterschiedlichen Versuchen untersucht und entdeckt.<sup>(64; 65)</sup> Im Jahre 1905 fand Albert Einstein die physikalische Erklärung und wurde dafür in späteren Jahren mit dem Nobelpreis ausgezeichnet.<sup>(36)</sup>

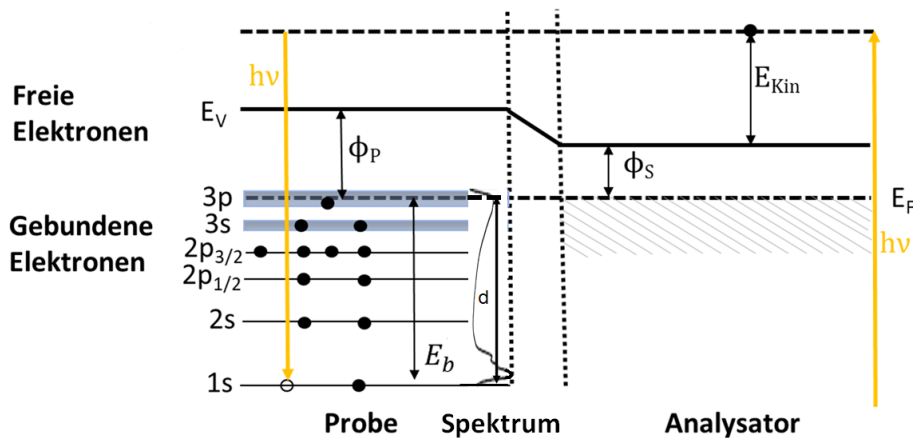


Abbildung 9: Schema zur Erklärung der Emission von Photoelektronen. Abbildung gezeichnet nach Göpel/Ziegler.<sup>(14)</sup>

Es wird die kinetische Energie  $E_{\text{kin}}$  der Elektronen gemessen und aus der Energie

der Anregungsstrahlung ( $h\nu$ ) und der Austrittsarbeit des Spektrometers  $\phi_s$  die für einen chemischen Zustand spezifische Bindungsenergie  $E_b$  berechnet (Gl.1, Abb.9).

$$h\nu = E_b + E_{kin} + \phi_s \quad (1)$$

In erster Näherung kann man die Bindungsenergie mit der Energie des Orbitals gleichsetzen (*Koopmans-Theorem*).<sup>(66)</sup> Diese Näherung berücksichtigt allerdings keine Relaxationsprozesse bzw. Endzustandseffekte (*engl. final state effects*). Im Festkörper und an der Grenzfläche zum Metallsubstrat können diese Effekte einen entscheidenden Einfluss haben. Das bei der Photoemission entstandene Loch kann über eine Umverteilung der Elektronendichte abgeschirmt werden, so dass real eine niedrigere Bindungsenergie resultiert (*engl. polarisation screening*) und es kann ein negatives Potential auf der Metalloberfläche induziert werden (Spiegelladung, *engl. mirror charge screening*). Das Loch kann sogar über einen Ladungstransfer vom Metall gefüllt werden (*engl. charge transfer screening*). Ein weiterer Effekt ist die Aufspaltung der Emissionslinien in Multipletts aufgrund der Wechselwirkung des Eigendrehimpulses  $s$  mit dem Bahndrehimpuls  $l$  der Elektronen (*Spin-Bahn-Kopplung*) zum Gesamtdrehimpuls  $j$  ( $j=l \pm s$ ). Zum Beispiel sind für die Elektronen eines p-Orbitals ( $l=1$ ) zwei mögliche Zustände möglich ( $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ), die ein Intensitätsverhältnis von 1:2 ( $2j+1$ ) aufweisen.

Die Oberflächensensitivität der Messungen kann über die mittlere freie Weglänge  $\lambda$  der Elektronen abgeschätzt werden. Die mittlere freie Weglänge beschreibt die durchschnittliche Distanz, die das Elektron im Festkörper zurücklegt, bevor es gestreut wird. Diese Distanz ist vom Material abhängig und bei oberflächensensitiven XPS-Messungen in einem typischen Bereich von  $\leq 10\text{-}20 \text{ \AA}$ . Sie hängt von der Energie der Anregungsstrahlung ab und hat ihr Minimum bei einer Energie zwischen 20-200 eV. Dann werden hauptsächlich Elektronen aus den ersten Molekülschichten emittiert. Maximal kann bei der Photoelektronenspektroskopie eine Informationstiefe von bis zu 30  $\text{ \AA}$  erzielt werden.

### 2.4.2 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Über die Analyse der Energieverteilung der kernnahen Rumpfelektronen (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy, XPS*) können wichtige Informationen über die chemische Zusammensetzung eines Materials gewonnen werden. Bei der Bestrahlung der Probe mit monochromatischer Röntgenstrahlung (1486.6 bzw. 1253.6 eV für die Al  $K_{\alpha 1}$  oder Mg  $K_{\alpha 1}$  Emissionen) können Elektronen aus den inneren Schalen des Elements angeregt und untersucht werden. Über die Absorption der Röntgenstrahlung an einem Aluminiumfenster wird zusätzlich die in der Anregungsstrahlung enthaltene Bremsstrahlung eliminiert. Neben der Emission von Rumpfelektronen werden mit Röntgenstrahlung auch andere Prozesse im Festkörper angeregt. So ist es möglich, dass die Photoelektronen durch Verlustprozesse kinetische Energie abgeben und im Festkörper kollektive Gitterschwingungen der Elektronen (*Plasmonen*) oder einzelne Elektronen (*shake up-, shake off-Satelliten*) anregen. Der größte Anstieg des Spektrums bei hohen Bindungsenergien wird durch niederenergetische, inelastisch gestreute Sekundärelektronen verursacht. Als Folge der emissionsspezifischen Rumpfelektronen können außerdem Augerelektronen emittiert werden. Beim *Augerprozess* wird das Rumpfloch mit einem Elektron aus einer äußeren Schale gefüllt. Die freiwerdende Energie wird anschließend auf ein weiteres Elektron (Augerelektron) übertragen, sodass es ebenfalls ins Vakuum freigesetzt werden kann (Abb.10).

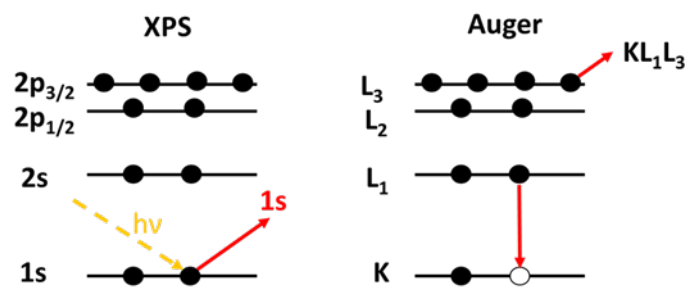


Abbildung 10: Augerprozess als Folge der Emission eines kernnahen Elektrons.

Die Augerelektronen werden nach den an dem Prozess beteiligten energetischen Zuständen benannt. Die Bezeichnung  $KL_1L_{2,3}$  bezieht sich auf ein Loch aus der K-Schale, das über ein Elektron des  $L_1$ -Energieniveaus gefüllt wird. Die restliche

Energie wird auf ein Elektron des  $L_{2,3}$ -Zustandes übertragen, welches ins Vakuum emittiert wird. Anstatt der Energieübertragung auf ein Augerelektron ist es möglich, dass die überschüssige Energie in Form von Strahlung abgegeben wird (*Röntgenfluoreszenz*).

### 2.4.3 Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (UPS)

Eine Methode, die eng mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie verwandt ist, ist die Ultraviolettphotoelektronenspektroskopie (*engl. ultraviolet photoelectron spectroscopy, UPS*). Das Grundprinzip, der äußere photoelektrische Effekt, ist in beiden Fällen identisch, nur erfolgt in diesem Fall eine Photoionisierung der Valenzzustände der Probe mit niederenergetischer UV-Strahlung. Als Strahlungsquelle dienen häufig Helium-Gasentladungsquellen mit einer Photonenenergie von 21.2 eV und 40.8 eV für die HeI- und HeII-Emissionen. Typischerweise wird dafür zwischen einer Glühkathode und einer Anode eine Spannung angelegt. Die Kathode emittiert Elektronen, welche durch ein Helium-Plasma geleitet werden. Durch die Gasentladung können im Plasma Elektronenübergänge angeregt und Atome ionisiert werden. Bei diesem Prozess wird Strahlung, die zur Anregung der Valenzelektronen genutzt werden kann, frei. Über die UV-Photoelektronenspektroskopie kann außerdem die Austrittsarbeit  $\phi_P$  des Systems bestimmt werden (Gl.2).

$$\phi_p = h\nu - d \quad (2)$$

$d$  bezeichnet die Breite des Spektrums. Bei der Photoemission wandern die Photoelektronen durch die Festkörperoberfläche und müssen eine Potentialbarriere zwischen dem Potential innerhalb und außerhalb des Festkörpers (Austrittsarbeit  $\phi$ ) an der Oberfläche überwinden. Somit ist die Austrittsarbeit eine materialspezifische Größe und steht für die Mindestenergie, die benötigt wird, um ein Elektron aus dem Material zu lösen. Sie hängt vom chemischen Potential des Festkörpers und der Potentialdifferenz an der Oberfläche ab. Da die Volumenstruktur des Festkörpers an der Oberfläche endet entsteht dort ein Oberflächendipol, der durch die Adsorption von organischen Molekülen auf der Oberfläche verändert werden kann.<sup>(67; 68; 69)</sup> Es ist sogar möglich den Bedeckungsgrad an adsorbierten Molekülen über die Aus-

trittsarbeit abzuschätzen.<sup>(70)</sup> Die Veränderung des Dipols an der Organik-Metall-Grenzfläche hängt dabei von einigen Faktoren ab, die sich untereinander beeinflussen und nicht streng getrennt betrachtet werden können. Die Paulirepulsion (*push back effect*) ist durch die Adsorption von Molekülen an der Oberfläche bedingt: Es kommt zu einer Coulomb-Abstoßung zwischen den unterschiedlichen Elektronendichten an der Grenzfläche. Die Elektronendichte des Metalls und des Moleküls stoßen sich ab, wodurch eine negative Änderung des Grenzflächendipols resultiert. Diese Wechselwirkung ist direkt abhängig von der vertikalen Distanz zwischen den Molekülen und der Metalloberfläche. Beim Ladungstransfer kann Elektronendichte vom Metall zum organischen Molekül, oder umgekehrt umverteilt werden. Bei einer sehr starken Bindung zwischen Organik und Metall wird die elektronische Struktur über eine chemische Bindung und infolgedessen der Oberflächendipol verändert. Auch ein Dipolmoment des Moleküls an der Oberfläche, also ein nicht gleichmäßig verteilte Elektronendichte hat einen Einfluss auf die Austrittsarbeit. Zu guter Letzt führt eine Umverteilung der Elektronendichte des Moleküls in Folge der Photoemission (*Abschirmungseffekte*) zu einer Änderung des Dipols.

#### 2.4.4 Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (ARUPS)

Ein Spezialfall der UPS-Spektroskopie stellt die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie (*engl. angle resolved photoelectron spectroscopy, ARPES*) dar. Zusätzlich zur kinetischen Energie der Valenzelektronen wird der Austrittswinkel (Polarwinkel)  $\theta$  der Elektronen in Bezug zur Probe bei unterschiedlichen Azimutwinkeln ( $\phi$ ) gemessen. Der allgemeine Messaufbau ist in Abb.11 dargestellt.

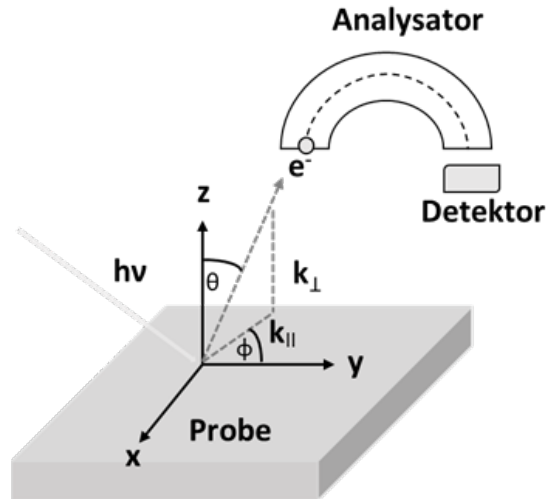


Abbildung 11: ARPES-Messanordnung nach Damacelli et al.<sup>(15)</sup> Nach der Absorption von UV-Strahlung findet die Emission des Photoelektrons, das durch seine kinetische Energie  $E_{kin}$  und seinen Impuls ( $\vec{p} = \hbar\vec{k}$ ) gekennzeichnet ist, statt. Der Wellenvektor  $\vec{k}$  hat bezüglich der Probenoberfläche eine parallele  $k_{||}$  und senkrechte Komponente  $k_{\perp}$ . Die polaren und azimutalen Winkel ( $\theta, \phi$ ) definieren die Richtung der emittierten Photoelektronen.

Nach der Anregung des Elektrons mit UV-Strahlung aus seinem Grundzustand  $\psi_b$  findet die Emission entlang aller Richtungen ins Vakuum  $\psi_f$  statt. Allerdings werden nur die Elektronen gemessen, die sich innerhalb der Winkelakzeptanz des Analysators befinden.

Der Impuls der Elektronen hat eine parallele und eine senkrechte Komponente bezüglich der Probenoberfläche. Bei der Emission der Elektronen wird nur die parallele Komponente des Elektronenimpulses  $\vec{p}$ , bzw. des Wellenvektors  $\vec{k}$  ( $\vec{p} = \hbar \cdot \vec{k}$ ) konserviert, da es keine Translationssymmetrie entlang der Flächennormalen gibt.

Über die parallele Komponente des Wellenvektors  $k_{||}$  und die beim Experiment gewählten Azimutwinkel  $\phi$  können die jeweiligen Anteile des Impulses/Wellenvektors in x- und y-Richtung  $k_{x,y}$  berechnet (Gl. 3,4) und Bandstrukturen (Auftragung E gegen k) gemessen werden.

$$k_x = k_{||} \cos(\phi) \quad (3)$$

$$k_y = k_{||} \sin(\phi) \quad (4)$$

Über die Gleichung 5 kann zusätzlich die Energie-Impulsbeziehung der Elektronen im Festkörper bestimmt werden.<sup>(71; 72; 73; 74)</sup>

$$k_{\parallel}[\text{\AA}^{-1}] = 0.51\sqrt{E_{kin}[\text{eV}]} \sin(\theta). \quad (5)$$

Gleichung 5 hat zur Konsequenz, dass der gemessene Wellenvektor und die Anregungsenergie miteinander verknüpft sind (Vgl. Gl.1). Deswegen ist eine hohe Strahlungsenergie nötig ist um die Messung eines großen Polarwinkelbereichs zu gewährleisten. Allerdings wird diese Methode nur für die Analyse der Bandstrukturen im Valenzelektronenbereich (zwischen 10 -100 eV) genutzt. Das hat mehrere Gründe. Zum einen ist die Auflösung im niederenergetischen Bereich besser, da diese wiederum direkt von der Quadratwurzel der kinetischen Energie abhängt. Zum anderen ist die Oberflächensensitivität in diesem Energiebereich größer als bei der Messung mit z.B. Röntgenstrahlung. Zuletzt ist anzumerken, dass wir in Gleichung 5 den Impuls des Photons nicht berücksichtigen müssen. Dieser ist prop. zu  $2\pi/\lambda$  und somit nur bei kleinen Anregungsenergien vernachlässigbar.

#### 2.4.5 Photoelektronen-Orbital-Tomographie (POT)

Mit Hilfe der Photoelektronen-Tomographie (*engl. photoemission orbital tomography, POT*) können über die Kombination aus winkelaufgelöster Photoelektronenspektroskopie (ARUPS) und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) Molekülorbitale und die strukturelle Anordnung von Molekülen auf der Oberfläche analysiert werden.<sup>(72; 75; 21)</sup> Es handelt sich dabei um eine Weiterentwicklung der winkelaufgelösten Photoelektronenspektroskopie. Analog zu den ARUPS-Messungen wird eine ultradünne, geordnete Molekülschicht mit monochromatischer, elektromagnetischer Strahlung im UV-Bereich bestrahlt, während die Energie und Austrittswinkel der emittierten Photoelektronen gemessen wird.

Bei der theoretischen Beschreibung des Photoemissions-Prozesses gehen wir zunächst von Fermis Goldener Regel (Gl.6) aus. Sie beschreibt die Übergangswahrscheinlichkeit  $W_{b \rightarrow f}$  eines Elektrons vom gebundenen in den freien Zustand. Wel-

lenfunktionen des Anfangs- und Endzustands sind mit  $\psi_{b,f}$  gekennzeichnet.

$$W_{b \rightarrow f}(\phi, \theta, E_{kin}) \sim |\langle \psi_b | \hat{A} \cdot \hat{p} | \psi_f(\phi, \theta, E_{kin}) \rangle|^2 \delta(h\nu - E_b - E_f - \phi) \quad (6)$$

Folgende Annahmen/Näherungen gehen in die theoretische Beschreibung ein (76; 77):

- Die  $\delta$ -Funktion sichert die Energieerhaltung.  $E_f$ ,  $E_b$  und  $\phi$  stehen für Fermienergie, Bindungsenergie und Austrittsarbeit.
- Die Störung ( $\hat{H}'$ ) wird durch den Term  $\frac{\hbar \cdot e}{m} \cdot (\hat{A} \cdot \hat{p})$  beschrieben und hängt von dem Impulsoperator  $\hat{p}$  und dem Vektorpotential  $\hat{A}$  ab. Da die Dipolnäherung gilt (Wellenlänge des Lichts ist im UV-Bereich größer als die Atomabstände,  $\vec{k}\vec{r} \ll 1$ ), nähert sich das Vektorpotential ( $\hat{A}(\vec{r}, t) = A_0 \cdot \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)]$ ) der Konstanten  $A_0$  an und kann vor das Matrixelement gezogen werden.
- $\psi_b$  kann als Einelektronen-Wellenfunktion beschrieben werden.
- $\psi_f$  wird als quasi freies Elektron und als ebene Welle beschrieben.  
(*engl. plane wave approximation*) (Gl.7):

$$\psi_f(\vec{r}) \sim \exp(-i\vec{k}\vec{r}) \quad (7)$$

Unter Berücksichtigung aller Näherungen wird die Übergangswahrscheinlichkeit direkt proportional zur Fourier-transformierten Wellenfunktion des Anfangszustandes (Gl.8).

$$W_{b \rightarrow f} \sim |\tilde{\psi}_b(k_x, k_y, k_z)|^2 \quad (8)$$

Die Fourier-Transformation macht es möglich, über die Winkelverteilung der Elektronen im Realraum Rückschlüsse auf die Impulsverteilung der Elektronen im Molekülorbital zu ziehen.

Die Experiment wird gut durch die Theorie beschrieben. Die Beziehung zwischen dem Molekülorbital im Realraum und den Impulskarten ist in Abb. 12 dargestellt. Man geht vom Molekülorbital aus, welches über eine Fouriertransformation vom Realraum in den k-Raum übergeht. Denkt man sich einen hemisphärischen Schnitt

durch diese 3-dimensionale Fouriertransformation gelangt man zur Impulskarte. Der Vergleich mit den berechneten Impulskarten ist nicht selten sehr überzeugend.<sup>(23)</sup>

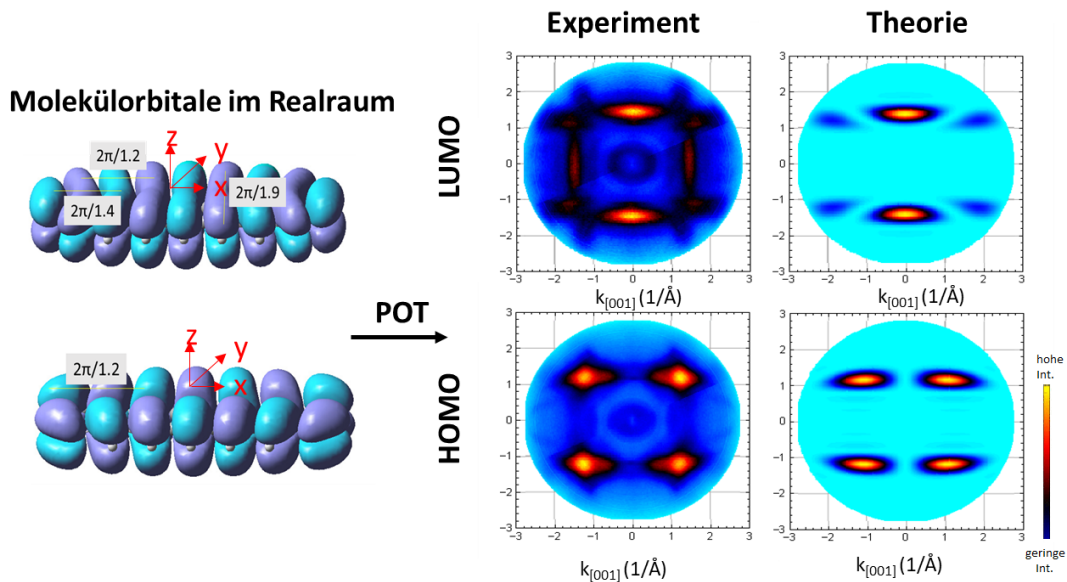


Abbildung 12: Beziehung zwischen den Molekülorbitalen von Heptacen im Realraum mit dem k-Raum und berechnete Impulskarten des isolierten Moleküls. x- und y-Koordinaten sind parallel zu den Molekülachsen, während z zur Molekülebene parallel ist. Orange und rote Spots kennzeichnen Bereiche mit hoher Intensität.

Die Anwendungen der *plane wave approximation* wurden kritisch in der Photoelektronen-Orbital-Tomographie bewertet.<sup>(78)</sup> Nichtsdestotrotz konnte gezeigt werden dass die Methode nicht nur für  $\pi$ -Orbitale von großen, planaren,  $\pi$ -konjugierten Molekülen verwendet werden kann sondern auch für drei-dimensionale, 2-dimensionale und kleine Moleküle angewendet werden kann.<sup>(79; 80; 81)</sup> Über eine Dekonvolution können sich überlagernde Peaks in die Anteile einzelner Orbitale aufgespalten werden.<sup>(82)</sup> Die Adsorptionsgeometrie der Moleküle an der Oberfläche kann ermittelt und Reaktionsprodukte von Oberflächenreaktionen identifiziert werden.<sup>(83)</sup> Eine Methode stellt zudem die zeitaufgelöste Photoelektronen-Orbital-Tomographie dar, die die Darstellung der vollen Impulsverteilung ermöglicht.<sup>(84)</sup>

### 2.4.6 Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS)

Die Charakterisierung der unbesetzten elektronischen Zustände und der chemischen Bindungssituation ist mit Hilfe der Röntgenabsorptionsspektroskopie (*engl. x-ray absorption spectroscopy, XAS*) möglich. Bei dieser Messmethode wird die Absorption einer Probe an den Absorptionskanten bei Einstrahlung von durchstimmbarer, linear polarisierter Röntgenstrahlung gemessen. An den Absorptionskanten nimmt die Absorption stark zu und es können Elektronen in einen unbesetzten energetischen Zustand oder ins Kontinuum angeregt werden. Für planare  $\pi$ -konjugierte Moleküle kann uns die Intensität der Signale etwas über die Orientierung der Moleküle verraten.<sup>(85; 86)</sup> Die Detektion des Signals kann über eine Augerelektronen- (*engl. auger electron yield, AEY*), Elektronen- (*engl. total electron yield, TEY*), Fluoreszenz- oder Probenstrommessung erfolgen, da als Folge der Elektronen-Anregung Strahlung freigesetzt und Augerelektronen, bzw. Elektronen emittiert werden. In unseren Messungen haben wir die Absorption indirekt über eine Probenstrommessung detektiert. Die durch die Ionisierung entstandenen Löcher können mit Elektronen aus dem Probensträger aufgefüllt werden. Es fließt ein Strom im pA-Bereich, der gemessen werden kann. Bei der Anregung mit Röntgenstrahlung wird auch eine große Zahl an inelastisch gestreuten Sekundärelektronen freigesetzt, was das Signal-Rausch-Verhältnis und die Oberflächensensitivität negativ beeinflusst. Dieser Untergrund kann über ein retardierendes Feld vor dem Detektor herausgefiltert werden (*engl. partial electron yield, PEY*). Die Sekundärelektronen werden im elektrischen Feld abgebremst und stören die Messung nicht mehr. Da für diese Art der Spektroskopie Röntgenstrahlung mit variabler Energie benötigt wird, wurden unsere Messungen mit Synchrotronstrahlung am Elektronenspeicherung (BESSY II) durchgeführt. Bei der Untersuchung der Acene ist vor allem die Kohlenstoff K-Kante bei einer Energie von ca. 286 eV (abgekürzt = C K-Kante) von Bedeutung.

Bei der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen in ein unbesetztes Orbital ge-

hen wir wieder von Fermis Goldener Regel aus (Gl.9).

$$W_{b \rightarrow f} \sim |\langle \psi_b | \hat{H}' | \psi_f \rangle|^2 \delta(h\nu - E_b - E_f - \phi) \quad (9)$$

Die Störung ( $\hat{H}'$ ) ist mit dem Produkt aus Übergangsdipolmoment  $\vec{\mu}$  und elektrischen Feldvektor  $\vec{E}$  gleichzusetzen (elektrische Dipolnäherung). Bei der Anregung mit linear polarisiertem Licht kann der elektrische Feldvektor vor das Matrixelement gezogen werden. Es ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen dem Einfallswinkel des Lichts  $\theta$  und der Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen (Gl.10):

$$W_{b \rightarrow f} \sim |\langle \psi_b | \vec{\mu} \vec{E} | \psi_f \rangle|^2 \sim \cos^2 \theta \quad (10)$$

Durch die Wechselwirkung von p-polarisierter Strahlung mit den Elektronen der Probe bei unterschiedlichen Einfallswinkeln können Rückschlüsse über die Orientierung der Moleküle gezogen werden. Im einfachsten Fall von flach auf der Oberfläche angeordneten Acenen haben  $\pi^*$ - und  $\sigma^*$ -Orbitale gegensätzliche Polarisationsabhängigkeiten. Somit ist die Intensität der Übergänge bei unterschiedlichen Einfallswinkeln maximal. Die C 1s- $\pi^*$ -Übergänge (ins LUMO/ LUMO+1) sind bei streifendem Einfall ( $\theta = 10-20^\circ$ ), und die C 1s- $\sigma^*$ -Übergänge sind bei senkrechtem Einfall ( $\theta = 90^\circ$ ) sehr wahrscheinlich.<sup>(55)</sup>

#### 2.4.7 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Mithilfe der Rastertunnelmikroskopie (*engl. scanning tunneling microscopy, STM*) können Informationen über die elektronische Struktur und die Topografie leitfähiger Proben gewonnen werden. Der quantenmechanische Tunneleffekt beschreibt die Tatsache, dass sehr leichte Teilchen, wie z. B. Elektronen, eine endliche Potentialbarriere überwinden können, auch wenn ihre kinetische Energie eigentlich dafür zu gering ist.<sup>(87)</sup> Diesen Effekt macht das STM nutzbar, indem der Elektronenfluss zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen zweier Leiter gemessen wird.<sup>(88)</sup> Die Methode wurde von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer entwickelt. Sie wurden im Jahr 1986 mit dem Nobelpreis für Physik für ihre Erfindung ausgezeichnet.

Zunächst wird eine Spannung zwischen einer elektrisch leitfähigen Spitze und der

Probe angelegt. Bei der Annäherung der Spitze an die Probe (nm Bereich) kann ein abstandsabhängiger Tunnelstrom gemessen werden. Die Signalintensität des Tunnelstroms ist in erster Linie proportional zur Summe der Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen Spitze und Probe, zur Breite der Potentialbarriere  $L$ , zur Masse des Teilchens  $m$  und zum Verhältnis aus Höhe der Potentialbarriere und Energie des tunnelnden Teilchens ( $V_0 - E$ ) (Gl.11).

$$|T|^2 \sim \exp \left\{ -2L * \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \right\} \quad (11)$$

Die Spannung, die zwischen der leitfähigen Probe und der Spitze angelegt wird, bestimmt je nach Vorzeichen die Richtung des Tunnelstroms. Abbildung 13 zeigt das Energieniveaudiagramm des Tunnelprozesses von einer Probe und einer Spitze.  $E_v$ ,  $E_F$  und  $\phi$  stehen für Vakuumniveau, Fermilevel und die Austrittsarbeiten von Probe und Spitze.  $U$  steht für die angelegte Spannung. Abb.13 zeigt einen Tunnelprozess von besetzten Orbitalen der Spitze in unbesetzte Zustände der Probe.

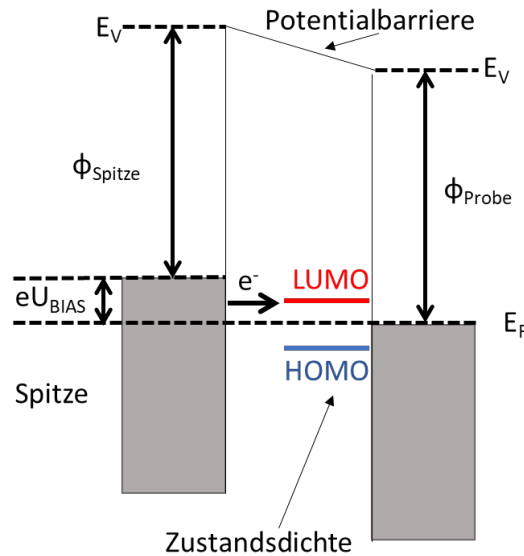


Abbildung 13: Energieniveaudiagramm des Tunnelprozesses zwischen Probe und Spitze.

Über eine Variation der Spannung können unterschiedliche elektronische Zustände dargestellt werden. Diese Methode macht ein reales Abtasten der Oberfläche und die Sichtbarmachung der lokalen Oberflächenstruktur möglich. Eine wichtige Voraussetzung ist, dass sowohl die Probenoberfläche als auch Probe elektrisch leitfähig

sind (Metalle, Halbleiter, Supraleiter). Zwei wichtige Messmodi kommen bei der Anwendung zum Einsatz:

- Modus konstanter Höhe (*engl. constant height*): Es findet keine Höhenregulation ( $z, U$  konstant) statt. Anstatt dessen findet eine Ortsänderung in der Ebene statt. Diese Methode kann größere Abtaststraten und eine direkte abstandsabhängige Tunnelstrommessung ermöglichen. Nachteilig sind die höheren Anforderungen an die Probenbeschaffenheit und das vermehrte Auftreten von Schwingungen.
- Modus konstanten Stroms (*engl. constant current*): Bei diesem Messmodus wird die Höhe beim Abtasten der Probe über einen elektronischen Regelkreis verändert, so dass der Tunnelstrom ( $I, U$  konstant) konstant bleibt und die elektronische Struktur der Oberfläche sichtbar gemacht wird. Ein großer Nachteil dieser Methode ist die verringerte Scangeschwindigkeit.

Fehlerhafte Messungen können durch thermischen Drift, bei nicht konstanter Temperatur und durch externe Vibrationen verursacht werden. Auch eine Manipulation der Oberfläche durch die Spitze ist möglich. Beim Tunnelprozess können z.B. Schwingungen mit angeregt und durch diese Energie Bindungen gebrochen werden. Auch das Verschieben von chemisch schwach mit der Oberfläche wechselwirkenden, physisorbierten Molekülen durch die Repulsion mit der Spitze ist häufig. Eine nicht ideale Geometrie der Spitze führt zusätzlich zu Abbildungsfehlern. Diese besteht typischerweise aus Au, Pt-Ir oder W und wird mechanisch oder über einen elektrochemischen Ätzprozess geschärft, bis sich idealerweise nur noch ein Atom an der Spitze befindet.

#### **2.4.8 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED) und Notation von Überstrukturen**

Eine wichtige Methode, um nicht nur die lokale Orientierung dünner Molekülfilme auf einkristallinen Oberflächen, sondern eine weitreichende Ordnung der Moleküle in Bezug zur Einheitszelle des Substrats zu messen, ist die Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen (*engl. low-energy electron diffraction, LEED*). Dazu werden typischerweise Elektronen mit einer Energie zwischen 50 und 200 eV

auf die Probenoberfläche beschleunigt und an den oberflächennahen Atomen gestreut (Vgl. Abb.14).

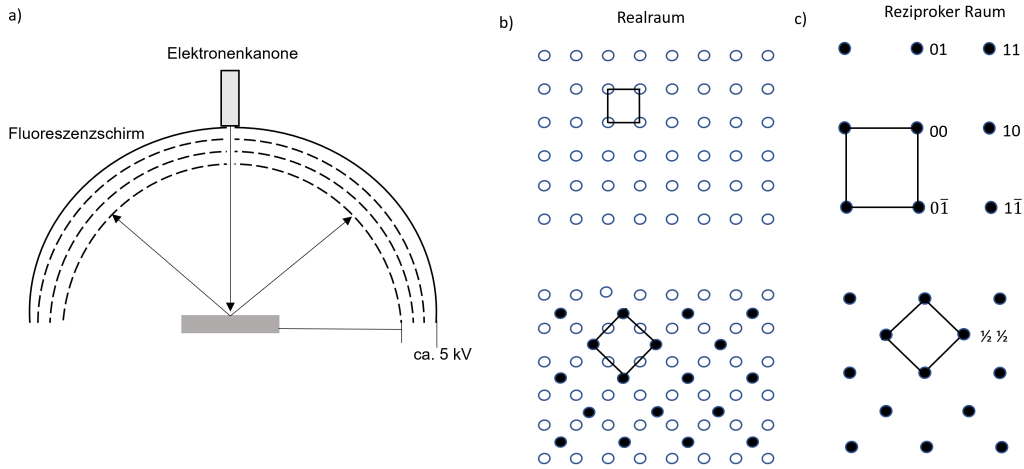


Abbildung 14: Arbeitsprinzip der niederenergetischen Elektronenbeugung. (a) LEED-Optik und  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$  bzw.  $c(2 \times 2)$ -Überstruktur auf einer (100)-Oberfläche eines kubisch-flächenzentrierten Gitters im realen (b) und im reziproken Raum (c). Abbildung gezeichnet nach der Literaturstelle.<sup>(16)</sup>

Interferenzen erzeugen das für die Überstruktur charakteristische Beugungsmuster, welches mit Hilfe eines Phosphorschirms über ein visuelles Signal sichtbar gemacht werden kann. Über die Variation der Anregungsenergie  $E$  kann die *De-Broglie-Wellenlänge*  $\lambda$  der Elektronen variiert werden (Vgl. Gl.12).

$$\lambda[\text{\AA}] = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} = \sqrt{\frac{150}{E(\text{eV})}} \quad (12)$$

Die Wellenlänge der Elektronen liegt beim LEED in der Größenordnung von typischen Atomabständen. Dies ist notwendig, um eine konstruktive Interferenz der Elektronenstrahlung zu erzeugen. Denn es wird nur ein kleiner Teil der Strahlung gebeugt, für den die *Bragg-Gleichung*, Gl.13 erfüllt ist ( $d$  = Abstand zwischen den Gitterebenen,  $\theta$  = Winkel zwischen Einfall- und Austrittsstrahlung,  $n$  = Beugungsordnung,  $\lambda$  = Wellenlänge des einfallenden Strahls).

$$n\lambda = d \sin(\theta) \quad (13)$$

Eine geringe Anregungsenergie ermöglicht die Detektion oberflächennaher, geordneter Schichten und kristalliner Metalloberflächen. Wenn eine organische Schicht

an der Grenzfläche zum Metallsubstrat vorliegt, erscheinen neben den Reflexen des Substrates neue Spots im Beugungsbild. Die Lage der Reflexe dient zur Bestimmung von Form und Größe der Einheitszelle. Die Vektoren des Substratgitters ( $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ) und die Vektoren der Einheitszelle der Überstruktur ( $\vec{a}_{ad}$ ,  $\vec{b}_{ad}$ ) im reziproken Raum stehen dabei in folgendem Zusammenhang Gl.14):

$$\begin{aligned}\vec{a}_{ad} &= G^*_{11} + G^*_{12}, \\ \vec{b}_{ad} &= G^*_{21} + G^*_{22}.\end{aligned}\tag{14}$$

Die reziproke Matrix  $G^*$  stellt die transponierte Matrix der Struktur im Realraum  $G$  dar. Die Matrix im Realraum  $G$  bestimmt die Überstruktur nach der *Matrix-Notation* (Gl.15):

$$G = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix}\tag{15}$$

Die Werte der Matrix-Elemente geben nun an, ob die Überstruktur *kommensurabel* oder *inkommensurabel* bezüglich des Substrates ist. Für eine *kommensurable* Überstruktur müssen die Vektoren  $\vec{a}_{ad}$  und  $\vec{a}$  und bzw.  $\vec{b}_{ad}$  und  $\vec{b}$  in einer rationalen Beziehung stehen.

Eine alternative Strategie zur Bezeichnung von Überstrukturen stellt die Notation nach Wood dar (*Wood's Notation*, Gl.16,17):

$$|\vec{a}_{ad}| = m|\vec{a}|, |\vec{b}_{ad}| = n|\vec{b}|\tag{16}$$

$$X(hkl)m \times n - R\varphi^\circ\tag{17}$$

In dieser Notation stellen die Vektoren der Überstruktur ( $|\vec{a}_{ad}|$ ,  $|\vec{b}_{ad}|$ ) ein Vielfaches der Vektoren ( $|\vec{a}|$ ,  $|\vec{b}|$ ) des zugrundeliegenden Gitters dar. Die Buchstaben  $p$  (*engl. primitive*) und  $c$  (*engl. centered*) bezeichnen eine primitive oder eine zentrierte Elementarzelle der Überstruktur. Der Teil  $R\varphi^\circ$  kennzeichnet den Winkel, den die Überstruktur gegenüber dem Substratgitter hat. Eine  $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})R45^\circ$ -Überstruktur besteht aus einer quadratischen Einheitszelle, deren Vektoren sich als Diagonale des Substratgitters beschreiben lässt. Da eine Darstellung der Überstruktur ohne Rotation bezüglich des Substratgitters möglich ist, kann sie auch mit  $c(2 \times 2)$  bezeichnet

werden. Eine detailliertere Beschreibung der Nomenklatur kann den Lehrbüchern<sup>(16; 89)</sup> entnommen werden.

## 3 Experimentelles

### 3.1 Verwendete Chemikalien, Programme und Software

Ich habe Hexacen im Arbeitskreis Bettinger aus einer fünfstufigen Syntheseroute über eine modifizierte MPV-Reduktion<sup>(5)</sup> hergestellt (Siehe Anhang). Da im letzten Schritt der Synthese als Nebenprodukte Dihydrohexacene entstehen, wurde das Gemisch über eine Gradientensublimation bei einem Druck von  $5 \cdot 10^{-6}$  mbar und 265 °C wiederholt für mehrere Tage aufgereinigt. Die Reinheit wurde mit EI-Massenspektrometrie überprüft.

Einen ähnlichen Ansatz habe ich für Heptacen gewählt,<sup>(40; 20; 57)</sup> nur dass bedingt durch die höhere Reaktivität bei der MPV-Reduktion in diesem Fall zwei Diheptacene erhalten wurden. (Vgl. Anhang) Die Reinheit der Diheptacene wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in CHBr<sub>3</sub> überprüft. Die Dihydroheptacene konnten über mehrmaliges Waschen mit Toluol entfernt werden. Anschließend wurden die Diheptacene in einem Keramiktiegel auf 320 °C im Ultrahochvakuum erhitzt um Heptacen zu erzeugen.

Das 1,1'-Bitetracen wurde im Arbeitskreis Bettinger von John Bauer über eine vierstufige Syntheseroute hergestellt. Der letzte Schritt verläuft über eine Yamamoto-Kupplung, welche das 1,1'-Bitetracen erzeugt.

Die Tetracen- und Pentacenproben wurden bei der Firma *Sigma Aldrich GmbH* (Steinheim Deutschland) mit einem Reinheitsgrad von 98 und 95 % gekauft und vor der Verwendung ebenfalls über eine Gradientensublimation gereinigt.

Die Rechnungen wurden am Rechnerzentrum *Justus2* mit Dichtefunktionaltheorie (DFT) in Ulm und dem Programm *Gaussian16*<sup>(90)</sup> durchgeführt. Die Rechnungen der Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten der Acene erfolgten mit der *complete basis set* (CBS-QB3)-Methode.<sup>(91)</sup>

Die Simulation der C K-Kante erfolgte von Katharina Greulich mit dem ORCA Programm.<sup>(92)</sup> Das B3LYP-Funktional<sup>(93; 94)</sup> und das def2-TZVP Basisset<sup>(95)</sup> wurden für die Geometrieoptimierung verwendet.

Andreas Windischbacher hat die POT-Impulskarten mit dem Vienna Ab Initio Si-

mulation Package (VASP)-Version 5.4.4<sup>(96; 97)</sup> und einem Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)-Funktional simuliert.<sup>(98)</sup> Die D3-Dispersionkorrektur wurde vorgenommen unter Berücksichtigung der *projector augmented wave* (PAW)-Methode.<sup>(99; 100)</sup>

Für die Auswertung der Photoelektronenspektren wurde das Programm *Unifit Scientific Software GmbH* in der Version von 2019 verwendet.<sup>(101)</sup> Die Spektren wurden mit einem Shirley-Untergrund und einem Voigt-Profil (Faltung aus Gauß- und Lorentzfunktion) angefitet. Das WsxM-Programm wurde verwendet, um die STM-Abbildungen zu modifizieren.<sup>(102)</sup>

Dr. Patrick Hemberger hat die Franck-Condon-Simulation mit dem Programm *ez-Spectra* durchgeführt.<sup>(103)</sup>

Die Auswertung der LEED-Messungen erfolgte mit dem Programm *LEEDpat4*, Version 4.2 (Dezember 2015). Für die Darstellung der Messdaten wurde das Programm *OriginLab Corporation* genutzt.

## 3.2 Probenvorbereitung und experimenteller Aufbau

Für die Experimente wurden Cu(110)- und Ag(110)-Einkristalle der Firma *Mateck GmbH* verwendet. Diese wurden über mehrere Zyklen Argon-Sputtering bei einem Partialdruck von  $5 \cdot 10^{-5}$  mbar (15 min) und Annealing bei einer Temperatur von 500 °C (20 min) gereinigt. Die Reinheit und Oberflächenbeschaffenheit wurden mit LEED- und XPS-Messungen überprüft. Das Aufdampfen, die Reinigung der Kristalle und die Messungen wurden im Hochvakuum bei einem Druck  $\leq 10^{-8}$  mbar durchgeführt.

Die Erzeugung der ultradünnen Schichten erfolgte mittels organischer Molekularstrahlepitaxie. Die verwendeten Acene wurden zuvor in einen Keramiktiegel gefüllt und über eine Knudsenzelle auf die gereinigte Oberfläche bei einer Temperatur zwischen (250 - 320°C) sublimiert. Die Verdampfungsrate wurde zuvor mit einem Schwingquarz gemessen, sodass die Erzeugung von Schichten mit definierter Dicke möglich war. Monolagen wurden entweder über direktes Aufdampfen erzeugt oder über das Aufdampfen mehrerer Molekülschichten und anschließendem Heizen (Vgl. Anhang).

Die XPS- und UPS-Messungen wurden an einer Analysenkammer, die mit einem Phoibos 150 Hemispherical Energy Analyzer (*SPECS*), einer Röntgenquelle mit Monochromator (*XR 50 M SPECS*), einer UV-Gasentladungslampe (*UVS-300 SPECS*), und einem *Omicron LEED System* ausgestattet ist, durchgeführt. Die Anregungsenergie beträgt bei den XPS-Messungen 1486.7 eV (Al  $K\alpha$ ) und bei den UPS-Messungen 21.2 und 40.8 eV (HeI, HeII). Da die aus der Röntgenröhre emittierte Strahlung zunächst nicht diskret ist, erfolgt die Monochromatisierung über einen *Rowland-Kreis*: Zunächst wird die kontinuierliche Röntgenstrahlung auf einen Einkristall geleitet, der sich in einem Kreis befindet. Ein großer Teil durchdringt den Kristall und nur ein kleiner Teil der Strahlung, für den die *Bragg-Gleichung* erfüllt ist, wird an den Netzebenen des Kristalls gebeugt. Zur Messung wurde ein Halbkugelanalysator (*hemisphärischen Analysator*) verwendet, der über das Zusammenspiel aus elektrostatischen Linsen und Gegenspannungen so justiert wird, dass durch ihn nur Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie (Passenergie) durchtreten können. Anschließend kann das Elektronensignal über einen Sekundärelektronenvervielfacher verstärkt werden. Die Bindungsenergie  $E_b$  der emittierten Elektronen ist für eine chemische Umgebung charakteristisch und elementspezifisch. Im Spektrum wird die Bindungsenergie gegenüber der Intensität (Zählrate) aufgetragen. Die XPS-Messungen wurden bei *normal emission* aufgenommen. Die Energieauflösung beträgt 400 meV bei den XPS- und 150 meV bei den UPS-Messungen. Die Energiekalibrierung wurde anhand des Cu-2p<sub>3/2</sub>-Peaks (932.6 eV), des Ag-3d<sub>5/2</sub>-Peaks (368.7 eV) und des Fermilevels bei 0 eV vorgenommen. Die Intensitätsverhältnisse von Substrat und Deckschicht wurden genutzt, um die nominelle Schichtdicke unter der Annahme von *Frank van der Merwe-Wachstum* zu berechnen. Die Sensitivitätsfaktoren wurden von Yeh und Lindau<sup>(104)</sup> und die mittlere freie Weglängen von Seah und Dench<sup>(105)</sup> entnommen. Für eine Monolage wurde eine Schichtdicke von 0.4 nm angenommen.<sup>(106)</sup>

Die STM- und LEED-Bilder wurden in einem System aus zwei Kammern mit einem (VT)-STM von *Omicron Nano-Technology GmbH* und einem LEED/AES-Spektrometer von *OCI Vacuum Microengineering Inc* gemessen. Mechanisch erzeug-

te Pt-Ir Spitzen wurden hierfür genutzt. Probe und Spitze wurden bei Raumtemperatur gehalten. Alle Tunnelspannungen wurden in Bezug zur Probe gesetzt.

Die XAS-Experimente wurden am *BessyII* an der *PM4 Beamline* (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie) durchgeführt.<sup>(107)</sup> Die Messung der Röntgenabsorption erfolgte indirekt über die totale Elektronenausbeute (*engl. total electron yield, TEY*) bzw. den Probenstrom. Für richtungsabhängige Messungen wurde der Polarwinkel verändert, während die [001]-Richtung der Einkristalle beibehalten wurde.

Die Photoemissions-Orbital-Tomographie-Messungen wurden an der *Metrology Light Source* der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Berlin, Deutschland) an der *insertion device beamline* mit einer Anregungsenergie von 35 eV und einem Winkel von 40° in Bezug zur Oberfläche durchgeführt.<sup>(108)</sup> Die Beamline ist mit einem *toroidalen Elektronen-Energie-Analysator* ausgestattet. Die Photoelektronen mit Polarwinkeln zwischen -80° und 80° wurden gleichzeitig detektiert. Anschließend kann die Probe in 2°-Schritten in der azimuthalen Ebene gedreht werden, sodass die Winkelverteilung der Elektronen gemessen werden kann.<sup>(108)</sup>

Die ESR-Messungen wurden an Universität Tübingen an einem Messgerät der Firma Bruker, *EMXmicro*, das mit Mikrowellenbrücke ausgestattet ist, durchgeführt. Die Diheptacenpulverprobe wurde zunächst unter inerten Bedingungen in das Messröhrchen abgefüllt und im Festkörper für 15 min mit der *Heat Gun* auf 315 °C erhitzt. Die Kühlung und Temperatureinstellung während der Messung erfolgte mit flüssigem Helium.

Die ms-TPES-Messungen von Heptacen wurden an der *X04DB-Beamline* an der *swiss light source* durchgeführt (Villingen, Schweiz).<sup>(109)</sup> UV-Synchrotronstrahlung wurde durch einen Ablenkmagneten kollimiert und durch ein Streiflicht gebeugt. Höhere harmonische Strahlung wurde durch einen Edelgasfilter unterdrückt (10 mbar Kr/Ar/Ne-Gemisch). Eine Photonenenergieauflösung von 6 meV wurde erreicht,

während die Photonenenergie in Schritten von 5 oder 20 meV gescannt wurde.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Strukturelle Anordnung und Ladungstransfer von Hexacenmonolagen auf Cu(110)- und Ag(110)-Einkristallen

Pentacen (5A), ein Acen das aus fünf Benzolringen besteht, hat herausragende elektronische Materialeigenschaften für Halbleiterabwendungen. Ähnlich gute Voraussetzungen für die Anwendung in der organischen Elektronik erfüllt das aus sechs Ringen bestehende Acen Hexacen (6A).<sup>(25)</sup> Ein fundamentales Verständnis der chemischen und elektronischen Eigenschaften ist die Voraussetzung für eine mögliche Anwendung in der Halbleiterindustrie. In diesem Kapitel werden die Orientierung und Grenzflächeneigenschaften hoch-geordneter 6A-Monolagen auf einem Ag(110)- und einem Cu(110)-Substrat mit den komplementären Methoden XPS, POT, XAS, STM und LEED untersucht. So konnten die elektronische Struktur mittels XPS, XAS und POT und die strukturelle Orientierung der Moleküle über STM und LEED untersucht werden. Die Orientierung und die elektronischen Eigenschaften der 6A-Moleküle sind verschieden auf den beiden Einkristallen. Während die Moleküle auf Kupfer direkt zwischen den Atomreihen liegen, befinden sie sich auf Silber in einer leicht abweichenden Anordnung mit einem Winkel von  $\pm 6^\circ$  aus der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedreht. Es konnte auf beiden Substraten ein Ladungstransfer zu unterschiedlichen Zuständen und nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen nachgewiesen werden. Die experimentellen Daten zeigen, dass auf Silber das LUMO des Moleküls besetzt ist, während auf Kupfer sogar ein Ladungstransfer zum LUMO+1 stattfindet. Die Ladungstransfere beeinflussen die Grenzflächendipole in unterschiedlicher Weise.

#### 4.1.1 Orientierung von Hexacenmonolagen auf Ag(110) und Cu(110)

Für die STM- und LEED-Messungen wurden die Monolagen entweder direkt auf ein Substrat bei Raumtemperatur aufgedampft oder sie wurden über das Aufdampfen von Molekülen und ein anschließendes kurzes Erhitzen hergestellt. Beide Präparationsmethoden führten zum Nachweis gleicher Übertstrukturen (Vgl. Anhang). STM-

und LEED-Messungen der präparierten Monolagen sind in Abb.15 dargestellt. Für die Monolage 6A auf Ag(110) (Abb.15 (a-d)) konnte eine hoch-geordnete Schicht mit sehr wenigen Defekten nachgewiesen werden. Zwei Domänen, bei denen die Moleküle um  $\pm 6^\circ$  aus der  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung gekippt sind, konnten nachgewiesen werden:  $(\begin{smallmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 6 \end{smallmatrix})$ ,  $(\begin{smallmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 6 \end{smallmatrix})$ .

Die kleine Drehung führt zu einer teilweisen Überlappung der äußeren C-Atome des Moleküls mit zwei benachbarten Atomreihen. Denn die lange Achse der Moleküle befinden sich mit einem kleinen Winkel zwischen zwei Atomreihen des Substrates. Um sterische Abstoßung zu vermeiden liegen zwei Moleküle nicht längs direkt nebeneinander, sondern nur jeweils jede zweite Molekülreihe. So ergibt sich eine zentrierte Einheitszelle der Überstrukturen.

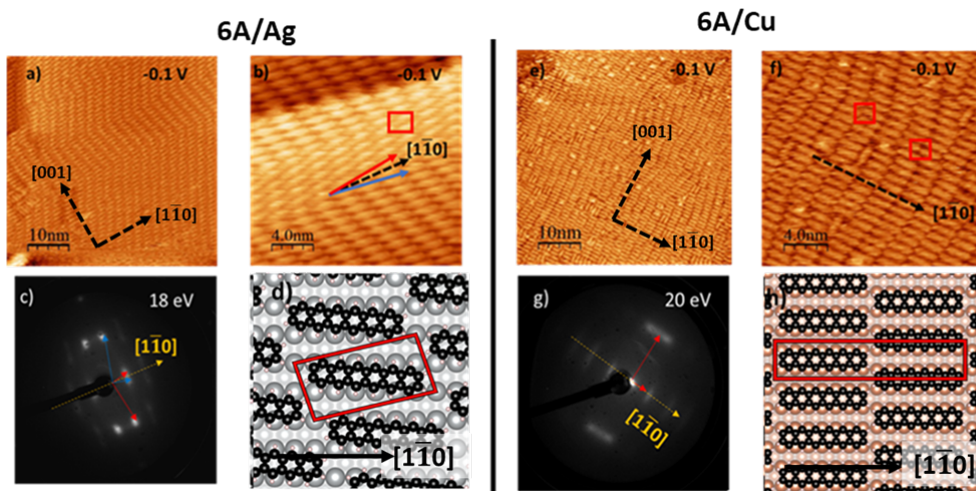


Abbildung 15: Orientierung von Hexacen-Monolagen auf Ag(110) (a-d) und Cu(110) (e-h). STM-Aufnahmen einer Größe von  $50 \times 44 \text{ nm}^2$  ( $I = -600 \text{ pA}$ ,  $U = -0.1 \text{ V}$ ) (a) und  $20 \times 18 \text{ nm}^2$  ( $-300 \text{ pA}/-0.1 \text{ V}$ ) (b) mit LEED-Aufnahme (c) und Strukturmodell (d). STM-Aufnahmen einer Größe von  $50 \times 44$  und  $20 \times 18 \text{ nm}^2$  ( $-300 \text{ pA}/-0.1 \text{ V}$ ) (e,f). LEED-Aufnahme und Strukturmodell (g,h).

Das Adsorptionsverhalten von 6A auf Cu(110) weicht von dem Verhalten der Moleküle auf Ag(110) ab. Sowohl die STM- als auch die LEED-Aufnahmen weisen darauf hin, dass die meisten Moleküle mit ihrer langen Achse direkt in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung angeordnet sind. Diese Anordnung ist möglicherweise durch die Oberflächenstruktur des Einkristalls begründet. Im Falle von Kupfer passt der Abstand zwischen

zwei Kupfer-Atomen (2.56 Å) sehr gut zur Länge eines Benzolrings (2.45 Å), während Silber eine etwas größere Gitterkonstante (2.89 Å) besitzt. Nur eine kleine Minderheit von Molekülen liegt um 90° rotiert entlang der [001]-Richtung. Die Moleküle könnten sich möglicherweise deswegen nicht zurückdrehen und ordnen, weil eine stärkere Molekül-Substrat Wechselwirkung auf dem Cu(110)-Substrat im Vgl. zu Ag(110) vorliegt. Auch Adatome oder Defekte des Kristalls können Rückorientierung der Moleküle erschweren. Entlang der [001]-Richtung bilden sich Stapel an Molekülen aus, die sich wellenförmig um die um 90° gedrehten Moleküle anordnen. Ein gedrehtes Molekül stellt somit den Ausgangspunkt für eine neue Reihe an Molekülen dar. Die Moleküle liegen nebeneinander mit einer kleinen Versetzung in Richtung  $[\bar{1}10]$ . Dies könnte der Fall sein um eine sterische Abstoßung zwischen den Ecken der Benzolringe zu vermeiden. Zwei koexistierende primitive und zentrierte Überstrukturen (p(7x2), c(14x2)) können nachgewiesen werden, bei denen die Enden zweier Moleküle entweder direkt hintereinander liegen oder versetzt sind (rote Markierung Abb.15f). Die LEED-Analyse zeigt zudem ovale Spots, die wiederum auf eine schwache Ordnung der Moleküle hindeuten könnten. Die Moleküle bilden Stapel entlang der [001]-Richtung, die wellenförmig angeordnet sind. Eine kleine laterale Verschiebung könnte zu einer Minimierung der sterischen Abstoßung zwischen den Ecken der Benzolringe zweier benachbarter Moleküle, aber auch zu einer Verbreiterung der LEED-Spots führen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die unterschiedlichen geometrischen und elektronischen Strukturen der Oberflächen andere Molekül-Substrat-Wechselwirkungen begünstigen könnten, was zu anderen Adsorptionsgeometrien der Moleküle führt.

#### 4.1.2 Elektronische Struktur von Hexacen auf Ag(110) und Cu(110)

Eine geeignete Methode zur Abschätzung der Stärke der Molekül-Substrat-Wechselwirkung ist XPS. Zum Beispiel führt die Wechselwirkung von Pentacen mit Kupfer zu Grenzflächenzuständen, die auf eine Chemisorption zurückzuführen sind.<sup>(62; 23)</sup> Zunächst wurde ein dicker 6A-Molekülfilm mit mehr als 5 nm Schichtdicke mit den Monolagen-Spektren auf Cu(110) und Ag(110) verglichen (Abb.16)

und mit einem Peakfit beschrieben. Es konnten drei Gruppen chemisch nicht äquivalenter Kohlenstoffatome unterschieden werden: eine C-C-Komponente (blau) ohne C-H-Bindung sowie innere und äußere C-H-Komponenten (schwarz, rot). Das stöchiometrische Verhältnis zwischen den drei Komponenten beträgt 10:8:8 für das 6A-Molekül. Beim Vergleich der Peakform von Film mit den Monolagen fällt auf, dass die Monolagen-Spektren eine deutliche Asymmetrie in Richtung höheren Bindungsenergien aufweisen. Dieser Umstand wird durch die starke Wechselwirkung der Moleküle mit der Metalloberfläche verursacht und rechtfertigt die Anwendung einer Doniach-Šunjić-Funktion bei der Peakfit-Prozedur. Eine Doniach-Šunjić-Funktion kann verwendet werden um die Peakform der Photoionisation von Metallen zu beschreiben. Metalle weisen häufig eine vom Voigt-Linienprofil abweichende asymmetrische Peakform auf, da bei der Photoemission Elektronen in Leitungsband angeregt werden können. Die unterschiedlichen Überstrukturen und elektronischen Wechselwirkungen mit den Oberflächen könnten zu anderen energetischen Verschiebungen von chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffkomponenten führen. Die Reihenfolge der C-Komponenten im dickeren Film ist in guter Übereinstimmung mit der Literatur (Abb.16, oben).<sup>(5; 110)</sup> Die blau markierte Komponente ohne C-H-Bindung erscheint bei den höchsten Bindungsenergien, gefolgt von den inneren C-Hs und den äußeren C-Hs (schwarz und rot markierte Komponenten). Aufgrund eines Ladungstransfers an der Grenzfläche sind die Monolagen-Spektren leicht zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben. Auch Screening-Effekte könnten zu einer Verringerung der Bindungsenergie führen.<sup>(111)</sup> Ebenso beeinflusst der Grenzflächendipol die Bindungsenergie, durch den das LUMO/bzw. das LUMO+1 am Fermilevel (*engl. fermi level pinning*) fixiert wird. Beim Vergleich von Multilagen und Monolagen kann aber nicht nur eine Verschiebung des ganzen Peaks beobachtet werden, sondern auch eine Änderung der Peakform und zwar durch eine unterschiedliche relative Verschiebung der einzelnen Komponenten. Im Falle eines lokalen Ladungstransfers zu bestimmten Kohlenstoffatomen würden wir eine energetische Verschiebung einer Komponente in Richtung niedriger Bindungsenergien erwarten. Die unterschiedlichen Verschiebungen der rot und schwarz markierten Komponenten an der Grenzfläche zu Cu(110) bzw. Ag(110) könnten auf einen Ladungstransfer in unterschiedliche Molekülorbitale

hinweisen. So sind die Kohn-Sham-Orbitale (LUMO+LUMO+1, Vgl. Anhang) von 6A, die mit der GPAW-Methode berechnet wurden, an unterschiedlichen Kohlenstoffatomen lokalisiert.

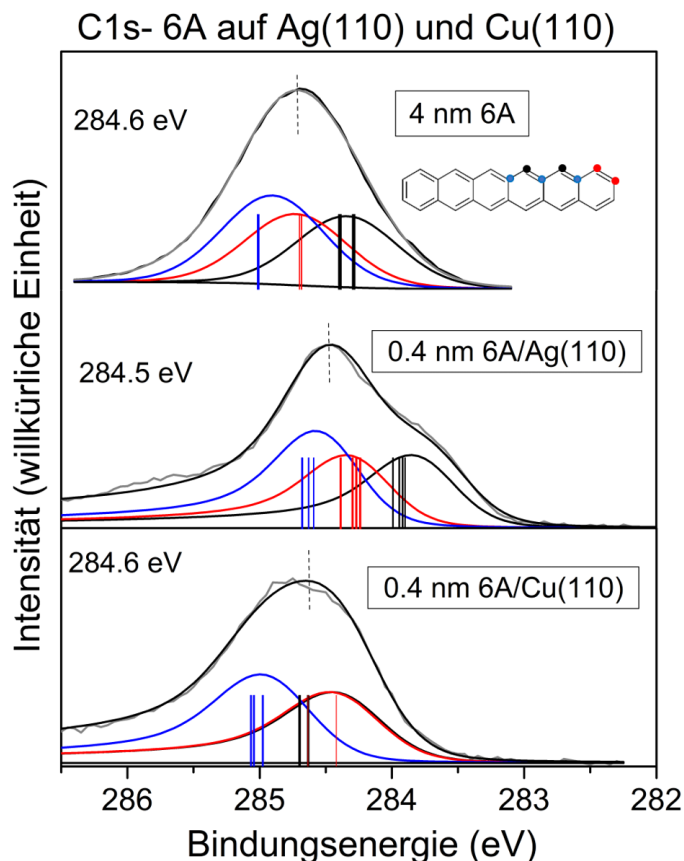


Abbildung 16: C 1s-Spektren von Hexacen-Multilagen und Monolagen auf Cu(110) und Ag(110). Die Striche markieren, die mit der GPAW-Methode berechneten Bindungsenergien der einzelnen Kohlenstoffatome. Die Kohlenstoffatome des 6A Moleküls wurden aufgrund ähnlicher Bindungsenergien drei unterschiedlich farbigen Gruppen zugeordnet. Um das experimentelle Spektrum zu beschreiben wurde es mit jeweils drei Peaks angefitet. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Al K $\alpha$  Anregung (1486,6 eV) aufgenommen.

Die elektronische Struktur der unbesetzten Orbitale, des LUMO (engl. *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) und des LUMO+1 kann mit XAS untersucht werden. Neben POT ist XAS eine gute Methode, um den Ladungstrans-

fer an der Grenzfläche zu untersuchen. Um die Natur der Übergänge besser zu verstehen, wurden von Katharina Greulich DFT-Rechnungen (B3LYP/def2-TZP-Theorieniveau) des isolierten 6A-Moleküls angefertigt (Abb.17). Die simulierten Übergänge wurden mit einer Gaussfunktion verbreitert und in Abb.17 dargestellt. Allgemein bekannt ist, dass die *out-of-plane* Banden zu den  $\pi^*$ -Orbitalen des 6A-Moleküls gehören, hauptsächlich zum LUMO und LUMO+1. So werden die ersten zwei Features (A,B) dem LUMO des Moleküls zugeordnet, während die dritte und vierte Bande (C,D) den LUMO+1,+2,+3-Orbitalen zugewiesen werden können. Die Aufspaltung in jeweils zwei Features lässt sich mit unterschiedlichen Anteilen von chemisch nicht äquivalenten Kohlenstoffatomen erklären (Vgl. Abschnitt zu den XPS Messungen). So beteiligen sich die einzelnen C-Komponenten (C-C, innere und äußere C-Hs) in unterschiedlicher Weise an den Übergängen. Die Reihenfolge ist in guter Übereinstimmung mit der elektronischen Struktur der Rumpfelektronen. So erscheint die blau markierte Komponente (C-C) wieder bei den höchsten Energien, gefolgt von der rot (C-H, äußere) und schwarz markierten (C-H, innere) Komponente.

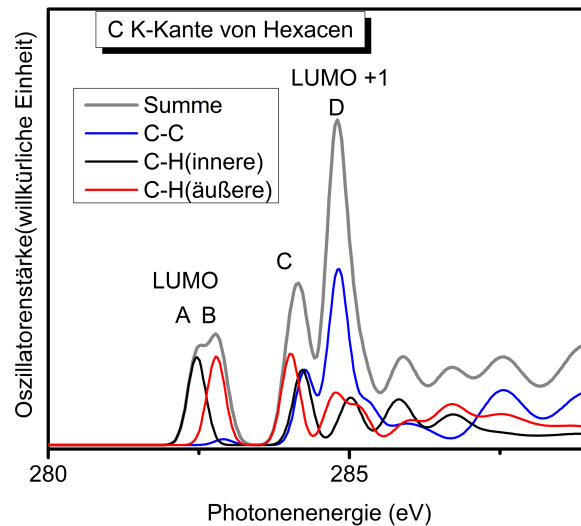


Abbildung 17: Simulierte C K-Kante eines isolierten Hexacenmoleküls.

Experimentelle C K-Kanten von 6A-Multilagen und Monolagen auf Cu(110) und Ag(110) sind in Abbildung 18 a,b) dargestellt. Die Spektren wurden mit einem Ein-

fallswinkel von  $20^\circ$  aufgenommen. Bei einem Winkel von  $0^\circ$  würden wir eine maximale Intensität der Übergänge in die  $\pi^*$ -Orbitale erwarten, allerdings erforderte der experimentelle Aufbau die Einstellung eines Winkels von  $20^\circ$ . Die Spektren der dickeren Filme (3.6 nm auf Cu(110) und 9 nm auf Ag(110)) stimmen gut mit der Literatur<sup>(5; 55)</sup> und den DFT-Rechnungen (Vgl. Abb.17) überein. So können wir wieder vier Banden unterscheiden: A,B befinden sich bei 283.6/284.3 eV und können den Übergängen ins LUMO zugeordnet werden, C,D befinden sich bei einer Energie von 285.6/286.2 eV und stehen für Übergänge ins LUMO+1 und in höhere Orbitale. Die Intensitätsverhältnisse der dickeren Filme sind sich zunächst sehr ähnlich und unterscheiden sich abhängig vom Substrat und der Orientierung der Moleküle im Detail. Das scheint wahrscheinlich, da die Anordnung der Moleküle in den Monolagen auf den beiden Substraten verschieden ist.

Zwischen den Monolagen-Spektren und der Struktur der unbesetzten Orbitale im Film gibt es starke Abweichungen. Für 6A auf Silber sind die A,B-Übergänge verschwunden und die C,D-Banden leicht verändert. Eine mögliche Ursache hierfür ist die Besetzung des LUMOs durch einen Ladungstransfer vom Substrat. Im Monolagen-Spektrum von 6A auf Kupfer sind die A,B,C-Banden in ihrer Intensität verringert. Dies könnte auf eine zusätzliche Beteiligung höherer Orbitale zum Ladungstransfer an der Grenzfläche hindeuten (z.B. LUMO+1).

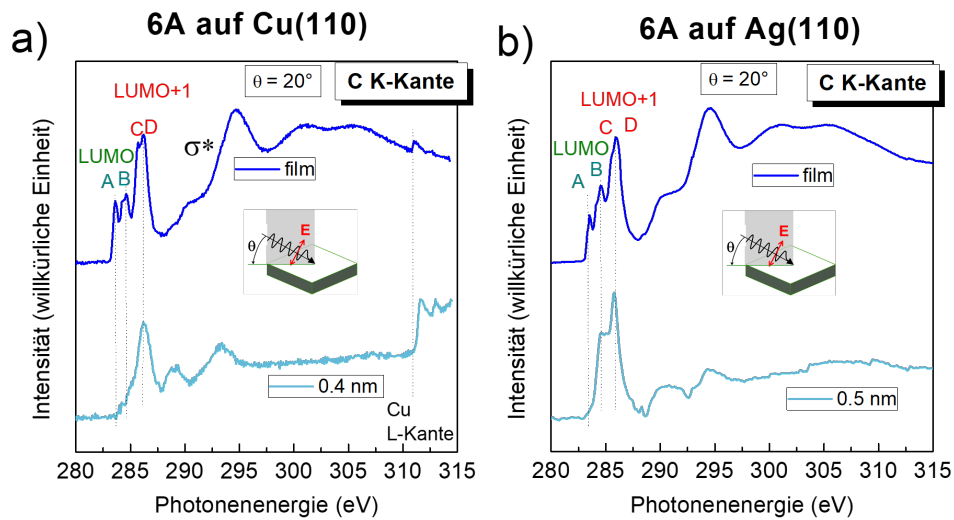


Abbildung 18: XAS-Spektren von Hexacene-Filmen und Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b).

Um den Ladungstransfer, der aus den experimentellen XAS-Spektren ermittelt wurde zu bestätigen wurden ARUPS-Messungen der Monolagen durchgeführt. ARUPS-Messungen von einer 0.5 nm dicken Monolage Hexacene auf Cu(110) sind in Abb.19 dargestellt. Die Spektren wurden mit einer Anregungsenergie von 40.8 eV gemessen. Die d-Bänder des Metalls zwischen 2 und 6 eV sind gut sichtbar. In Abb.19 a) wurde die Probe entlang der  $[001]$ -Richtung und bei Abb.19 b) in die  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gedreht. Es ist ein neuer Peak bei einer Bindungsenergie von 1 eV der bei  $1.3\text{-}1.6 \text{ \AA}^{-1}$  sichtbar.

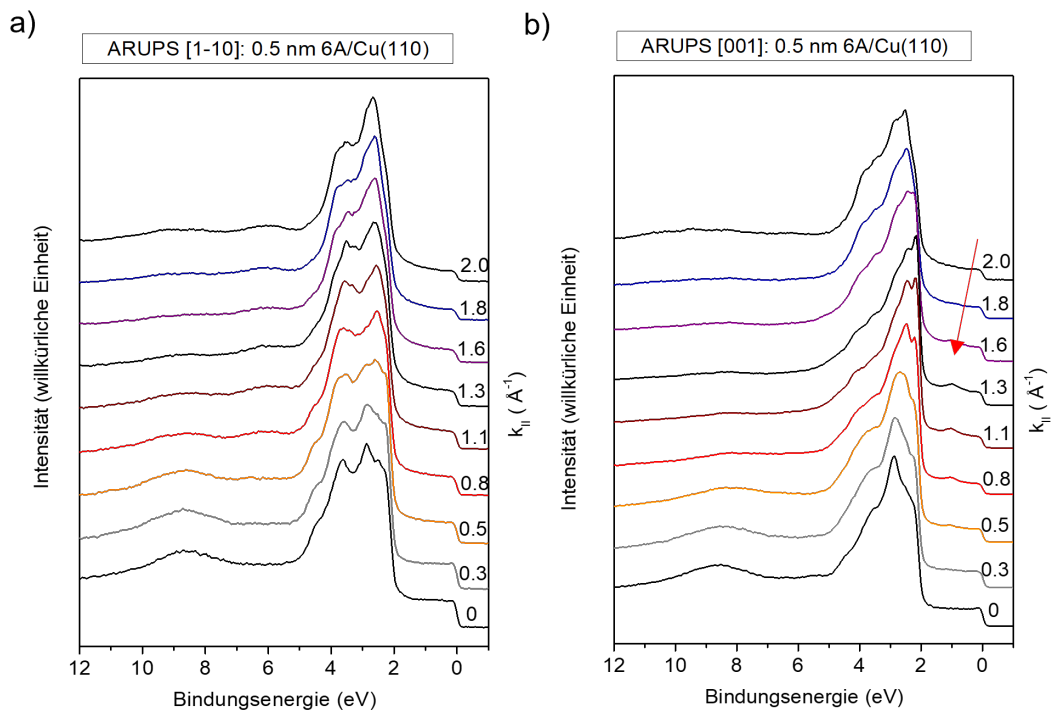


Abbildung 19: Vergleich der ARUPS-Spektren von Hexacen-Monolagen auf Cu(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII-Anregung ( $h\nu = 40.8$  eV) gemessen.

Ebenso wurden eine vergleichende Messreihe auf Ag(110) durchgeführt (Abb.20). In diesem Fall konnten vier Emissionen identifiziert werden, die dem organischen Molekül zugeordnet werden können. Um die Anteile von Substrat und Molekülen zu trennen wurde eine vergleichende Darstellungsweise zwischen den Spektren des reinen Substrats und den Monolagen gewählt (Abb.21). Die asymmetrische Peakform des Molekülpeaks bei 1 eV auf Kupfer legt die Vermutung nahe, dass er aus mehreren Zuständen bestehen könnte.

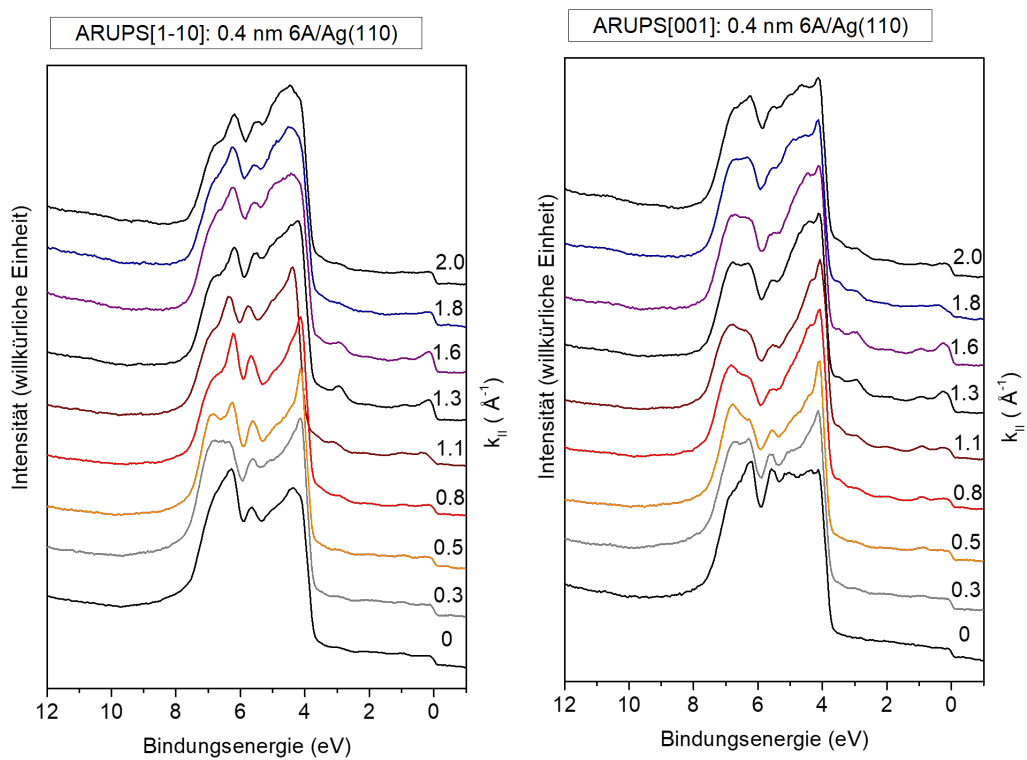


Abbildung 20: Vergleich der ARUPS-Spektren von Hexacene-Monolagen auf Ag(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII-Anregung ( $h\nu = 40.8$  eV) gemessen.

Auch ein leichter Anstieg an der Fermienergie des Metalls spricht für einen Grenzflächenzustand. Auf Silber können vier Molekülpeaks bei 0.3, 0.9, 1.9 und 2.9 eV beobachtet werden. Über die POT-Methode konnten alle Banden Molekülorbitalen zugeordnet werden.

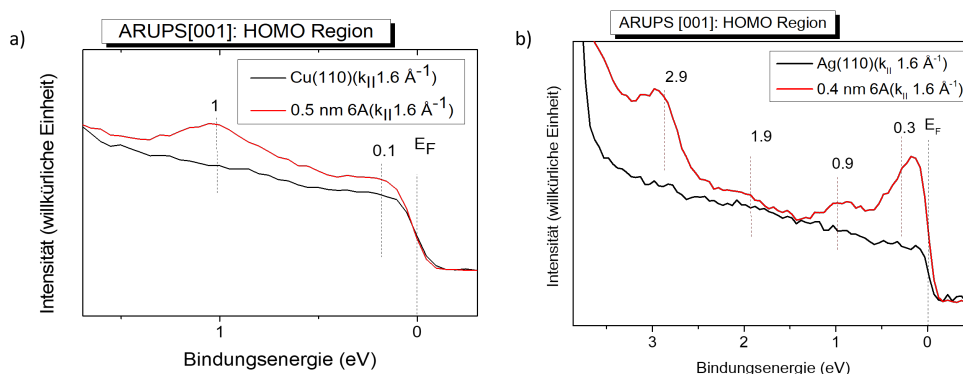


Abbildung 21: Vergleich der HOMO-Region der ARUPS-Spektren von Hexacen-Monolagen auf Cu(110) und Ag(110). Alle Spektren wurden mit einer HeII ( $h\nu = 40.8$  eV) gemessen.

Photoelektronen-Orbital-Tomographie (POT) kombiniert winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie mit DFT-Rechnungen, um Orbitale und geometrische Strukturen auf der Oberfläche zu identifizieren. Unter der Annahme einer ebenen Welle für die Wellenfunktion des elektronischen Endzustandes kann man Orbitalstrukturen direkt nachweisen.<sup>(72)</sup>

Es wurden POT-Messungen von 6A-Monolagen auf Ag(110) und Cu(110) durchgeführt (Abb.22 a,b). Die Impulskarten zeigen eine Intensitätsverteilung im k-Raum bei jeweils konstanten Bindungsenergien. Die orange-rot markierten Stellen zeigen die Stellen mit höchster Intensität. Beim Vergleich von berechneten (obere Hälften) mit gemessenen Impulskarten (untere Hälften) können im Falle von 6A auf Silber vier Molekülorbitale identifiziert werden:

LUMO, HOMO (*engl. **H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital*), HOMO-1, HOMO-2. Trotz des ähnlichen Erscheinungsbildes können HOMO, HOMO-1 und HOMO-2 über ihre Bindungsenergien (0.3, 0.9, 1.9 und 2.9 eV) und ihre k-Werte (0.8-1.3  $\text{\AA}^{-1}$ ) unterschieden werden. Ganz allgemein würde man auf einer Kupferoberfläche eine stärkere Bindung erwarten. Zum Beispiel ist Pentacen stärker auf einer Cu(110)-Oberfläche gebunden als auf einem Ag(110)-Kristall, so ist das LUMO im ersten Fall vollständig und im zweiten Fall nur teilweise gefüllt.<sup>(23)</sup> Es können drei Molekülorbitale auf Kupfer zugeordnet werden: HOMO, LUMO und LUMO+1. Die Unterscheidung zwischen LUMO und LUMO+1 erfolgte darüber, dass sie ein Ma-

ximum bei leicht unterschiedlichen k-Werten haben (1.6 Å, und 1.8 Å). Es kann also klar einen Ladungstransfer zum LUMO+1 des Moleküls identifiziert werden. Dieses Resultat ist nicht ungewöhnlich, da im Falle von Heptacen auf Cu(110) ein teilweise besetztes LUMO+1 von uns nachgewiesen werden konnte.<sup>(22)</sup> Die genaue Zuordnung der Peaks aus den ARUPS-Messungen zu bestimmten Molekülorbitalen war somit mit der POT-Methode möglich.

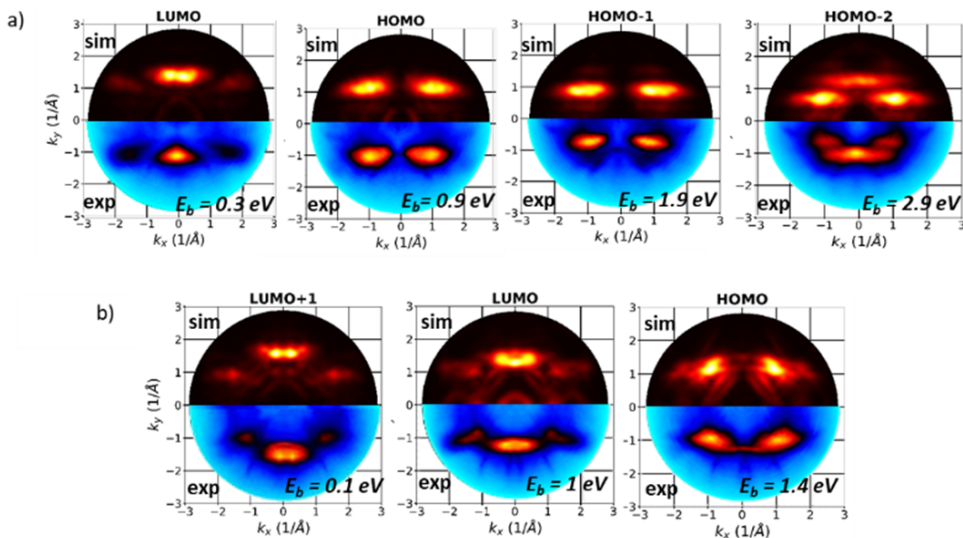


Abbildung 22: Impulskarten von hoch geordneten Hexacen-Monolagen auf Silber (a) und Kupfer (b). Vergleich der simulierten Impulskarten der Moleküle auf den unterschiedlichen Substraten (obere Hälften) mit den experimentellen Impulskarten (untere Hälften) nach Referenz.<sup>(17)</sup>

Über die Analyse der POT-Ergebnisse kann die Anordnung der Moleküle auf der Oberfläche untersucht werden. Die Übereinstimmung mit den STM-Daten ist sehr überzeugend, so kann die Orientierung der Moleküle bestätigt werden. Leider kann ein so kleiner Winkel von  $\pm 6^\circ$  schwer nachgewiesen werden, auch aufgrund einer nicht-idealen weitreichenden Ordnung der Moleküle. Über die POT-Daten kann ein Ladungstransfer für beide Grenzflächensysteme bestätigt werden. Allerdings gibt es auch wichtige Unterschiede: So ist auf Silber nur das LUMO des 6A-Moleküls besetzt, und auf Kupfer geht der Ladungstransfer bis zum LUMO+1.

### 4.1.3 Energieniveaue Ausrichtung an der Grenzfläche

Um die Umverteilung der Elektronendichte an der Grenzfläche zwischen organischen Molekülen und Metallen zu verstehen, ist es hilfreich einen Blick auf die Energieniveaue Ausrichtung zu werfen. Die Energieniveaue Ausrichtung eines isolierten Moleküls wurde mit den Molekülen an den Grenzflächen verglichen (Abb.23 a-c). Berechnete Werte aus der Literatur für die Elektronenaffinität (EA) und die Ionisierungsenergie (IE) des isolierten Moleküls betragen 1.46<sup>(19)</sup> und 6.42 eV.<sup>(18)</sup> Die Differenz aus IE und EA ergibt dann die fundamentale Bandlücke. Bei der Adsorption der Moleküle auf den Ag(110)/Cu(110)-Oberflächen, wird die Bandlücke zunächst aufgrund eines Spiegelladungspotenzials reduziert.<sup>(112; 68)</sup> Als Konsequenz rückt das LUMO näher an das Fermilevel. Die Energien von den LUMO+1, LUMO und HOMO Orbitalen wurden an der Grenzfläche mithilfe von experimentellen POT Impulskarten bestimmt. Der Grenzflächendipol kann durch den Kontakt zwischen Metall und Adsorbat reduziert oder erhöht werden. Z.B. können die elektronischen Zustände des Metalls durch die Adsorption der Moleküle nahe des Fermilevels verdrängt (*Pauli Repulsion*) und die Austrittsarbeit verringert werden.<sup>(67; 69)</sup> Im Gegensatz dazu erhöht ein Ladungstransfer vom Metall zum Molekül die Austrittsarbeit.

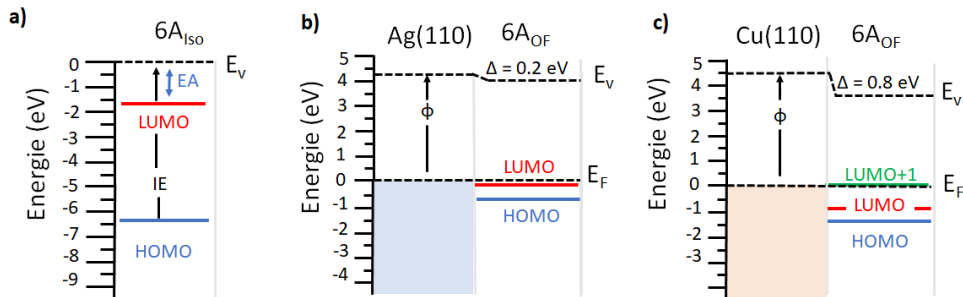


Abbildung 23: Energieniveaue Ausrichtung des isolierten Hexacen-Moleküls (ISO) nach Ref.<sup>(18; 19)</sup> (a) und der Moleküle an der Grenzfläche (OF) zum Substrat (b,c). Die Energien der Orbitale und die Austrittsarbeitsänderungen wurden aus den experimentellen Impulskarten und UPS-Spektren der Monolagen ermittelt.

Wir beobachten eine Abnahme des Grenzflächendipols um 0.2 und 0.8 eV auf Ag(110) und Cu(110). Durch den Ladungstransfer sind das LUMO bzw. das LU-

MO+1 nahe des Fermilevels fixiert. Entgegen der Erwartungen ist die Austrittsarbeit an der Grenzfläche zu Cu(110) stärker reduziert. Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, dass der Ladungstransfer von der *Pauli Repulsion* kompensiert wird. Diese hängt vom vertikalen Abstand zwischen Metall und Organik, also der Bindungsstärke ab. Sie ist aufgrund der stärkeren Bindung zum Kupfer-Substrat auf Kupfer deutlicher ausgeprägt. Die berechneten Anteile der Oberflächendipole (PBE-D3) sind in Tabelle 2 dargestellt und mit den experimentell bestimmten Änderung verglichen. Neben *Pauli Repulsion* und Ladungstransfer führt eine leichte Verbiegung der Moleküle zu einem internen Dipol, der zu einer Verringerung der Austrittsarbeit führt. Die Moleküle sind nicht ganz planparallel zur Substratoberfläche angeordnet, sondern die beiden langen Enden des Moleküls haben einen etwas größeren Abstand zum Kristall als die mittleren Benzolringe von Hexacen. Diese leichte Verbiegung konnte schon in den STM-Aufnahmen der Monolagen-Schichten ermittelt werden und ist auf Ag(110) deutlicher ausgeprägt.

Tabelle 2: Experimentelle  $\Delta\phi_{exp.}$  und berechnete Änderung der Austrittsarbeit  $\Delta\phi_{theo.}$  (PBE+D3) in den experimentell ermittelten Adsorptionskonfigurationen. Der berechnete Dipol setzt sich aus Beiträgen des Ladungstransfers  $\Delta\phi_{LT}$ , der Pauli Repulsion  $\Delta\phi_{PR}$  und der Verbiegung der Moleküle zusammen  $\Delta\phi_{Verb.}$ .

<b>Änderung Dipol</b>	<b>6A/Cu</b>	<b>6A/Ag</b>
$\Delta\phi_{exp.}$	-0.8 eV	-0.2 eV
$\Delta\phi_{theo.}$	-0.76 eV	-0.16 eV
$\Delta\phi_{LT}$	0.73 eV	0.36 eV
$\Delta\phi_{PR}$	-1.12e V	-0.40 eV
$\Delta\phi_{Verb.}$	-0.37 eV	-0.12 eV

Die berechneten und experimentell bestimmten Austrittsarbeitsänderungen haben eine gute Übereinstimmung. Geringe Abweichungen können über Defekte in der Überstruktur oder die Wahl des Funktionals bei den Rechnungen erzeugt worden sein. Der Dipol ist auf Cu(110) wesentlich größer als auf Ag(110).

Die DFT-, XAS-, STM-, LEED-, XPS- und POT-Studien zeigen, dass sich, bedingt durch starke Bindungen zum Substrat in der ersten Schicht, die Überstrukturen und die elektronischen Eigenschaften von 6A an der Grenzfläche und im Film stark unterscheiden. Es konnte gezeigt werden, dass der unterschiedliche Ladungstransfer an der Grenzfläche einen Einfluss auf die Struktur der unbesetzten Orbitale und die Grenzflächendipole hat und sogar die Energie der Rumpfelektronen beeinflusst. Über POT konnten die Orbitale identifiziert werden, die am Ladungstransferprozess beteiligt sind. Die strukturelle Anordnung der Moleküle wurde mit STM, LEED, XAS und POT untersucht. Auf beiden Substraten orientieren sich die Moleküle entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrates. Im Falle von Silber mit einem kleinen Winkel in die  $[001]$ -Richtung. Dies hat zur Konsequenz, dass die äußeren C-Atome teilweise auf zwei benachbarten Metallreihen liegen und der Abstand zum Substrat größer wird. Die unterschiedlichen Differenzen der van-der-Waals-Radii zwischen Metallatomen und Molekülen an der Grenzfläche weisen auf eine schwächere Bindung von Hexacen zu Ag(110) hin (Vgl. Anhang).

## 4.2 Photoelektronen-Orbital-Tomographiestudien von Heptacen-Monolagen auf Cu(110) und Ag(110)

Heptacen, ein längeres Acen mit sieben annelierten Benzolringen ist ein vielversprechender Kandidat für optoelektronische Anwendungen. Es ist jedoch im Festkörper instabil, da zwei Heptacenmoleküle zur Dimerisierung neigen.<sup>(40)</sup> Daher war das Wachstum von definierten Monolagen und Filmen zunächst nicht möglich. In diesem Abschnitt wird über die erfolgreiche Herstellung von hoch orientierten Monolagenschichten von Heptacen auf Ag(110) und Cu(110) durch die thermische Cycloreversion von Diheptacenen berichtet. Über den Vergleich von POT-Messungen mit der theoretischen Beschreibung über DFT-Rechnungen können die elektronischen und strukturellen Eigenschaften des Moleküls auf der Oberfläche charakterisiert werden. Die POT-Untersuchungen ermöglichen es, die erfolgreiche Herstellung einer Monolagenschicht von Heptacen eindeutig zu bestätigen und ihre elektronische Struktur zu beschreiben. Wie im Falle von Hexacen unterscheiden sich die elektronische Strukturen von Heptacen auf den beiden Substraten Ag(110) und Cu(110). Deswegen soll im letzten Abschnitt auf die Unterschiede der Impulskarten eingegangen werden mit deren Hilfe eine Identifizierung der Orbitale, die am Ladungstransfer beteiligt sind, möglich ist.

Das größte Acen, für das eine Filmbildung auf kristallinen Oberflächen in der Vergangenheit erreicht und angemessen charakterisiert wurde, ist Hexacen.<sup>(5; 55)</sup> Sein nächstgrößerer Nachbar Heptacen (7A) kann durch eine thermisch induzierte Cycloreversion eines  $D_{2h}$ -symmetrischen und eines  $C_s$ -symmetrischen Diheptacen-Isomerengemischs (D7A) erhalten werden (Abbildung 24), welche über ein modifiziertes MPV-Reduktion synthetisiert werden können. Es kann in diesem Abschnitt gezeigt werden, dass die Thermolyse der Mischung aus D7A zur Sublimation von 7A führt und Monolagen von 7A auf Ag(110) stabil sind (Abb.25).



Abbildung 24: Synthese von Heptacene (7A) durch thermische Cycloreversion von Diheptacenen (D7A) nach Ref.<sup>(20)</sup>

Die simulierte HOMO-Impulskarte von 7A ist durch vier Spots ähnlich den HOMO-MOs anderer Acene<sup>(21)</sup> gekennzeichnet (a). Im Gegensatz dazu zeigt die Impulskarte von D7A (d) eine Aufspaltung der Spots der HOMO-Emission. Eine solche Aufspaltung entsteht durch das Aufbrechen des erweiterten  $\pi$ -konjugierten Systems in zwei kleinere  $\pi$ -Subsysteme (eines pro 7A-Einheit von D7A) aufgrund der Bildung von C-C-Einfachbindungen. In der experimentellen Impulskarte in Abbildung 25b) (und den experimentellen Karten anderer molekularer Emissionen; siehe unten) wird jedoch keine solche Aufspaltung beobachtet. Stattdessen stimmen die k-Positionen der Photoemissionsspot (Abbildung 25a) perfekt mit denen der simulierten Impulskarte des 7A-HOMO (Abbildung 25c) überein. Dies bestätigt die Existenz von 7A-Molekülen auf Ag(110). Die Qualität der experimentellen Impulskarte zeigt die chemische Reinheit des synthetisierten und für die Experimente verwendeten 7A. Ein genauere Blick auf die experimentelle Impulskarte von Abbildung 25a zeigt jedoch eine eigentümliche sternförmige Struktur des Emissionsmusters anstelle der länglichen Merkmale, die vom simulierten HOMO von 7A erwartet werden. Eine solche Form entsteht dann, wenn HOMO-Impulsarten für zwei unterschiedliche Orientierungen, die um  $90^\circ$  gegeneinander gedreht sind, überlagert werden. Es gilt zu beachten, dass die Koexistenz von zwei verschiedenen Adsorptionskonfigurationen, d. h. Orientierung entlang der beiden Hauptazimute früher für kürzere Acene auf Ag(110) berichtet wurde.<sup>(21)</sup>

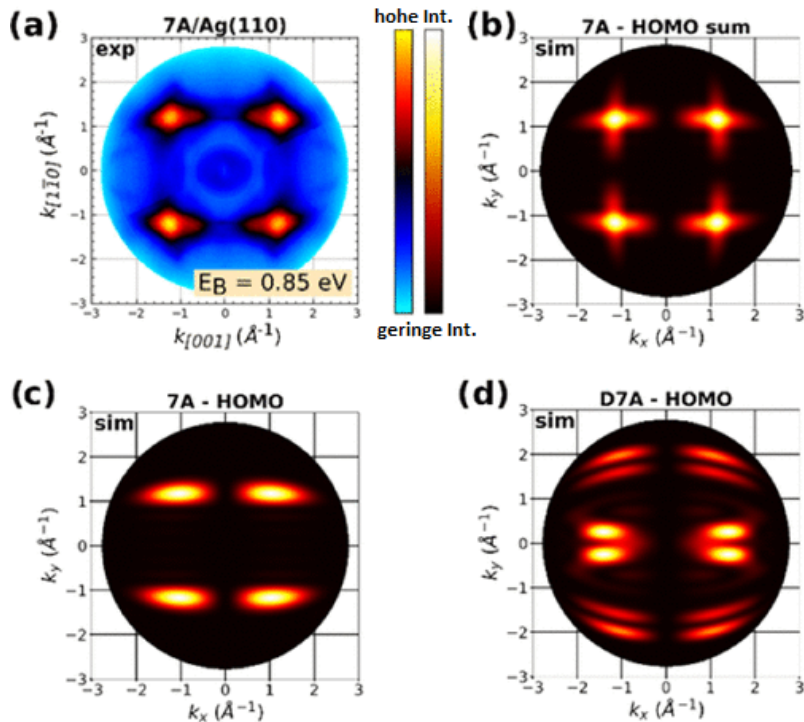


Abbildung 25: (a) Experimentelle Impulskarte von 7A/Ag(110), gemessen bei einer Bindungsenergie von 0,85 eV. (b) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission zweier isolierter 7A-Moleküle als Überlagerung zweier senkrechter Orientierungen im Verhältnis 1:1. (c) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission für eine einzelne 7A-Orientierung. (d) Simulierte Impulskarte der HOMO-Emission eines einzelnen D7A-Moleküls. Abbildung nach Ref.<sup>(20)</sup>

Im nächsten Abschnitt geht es um die Natur der Photoemissionen auf den unterschiedlichen Substraten und die Identifizierung des Ladungstransfers an der Grenzfläche. In Abb. 26 sieht man die experimentellen Impulskarten der Grenzorbitale (HOMO, LUMO) von 7A-Monolagen auf Ag(110) und Cu(110) im Vergleich mit den berechneten Impulskarten des freien 7A-Moleküls. Auf dem Ag(110)-Kristall sieht man eine längliche Struktur in Richtung  $[001]$  bei  $k = 1.8 \text{ \AA}^{-1}$  und eine weniger intensive entlang des anderen Azimuts (a). Auf Cu(110) ist hingegen nur eine Struktur entlang  $[001]$  im  $k$ -Raum erkennbar (b). Über einen Vergleich mit der theoretischen Beschreibung (c) können die Impulskarten bei Bindungsenergien von 0.25 und 1.07 eV dem LUMO zugeordnet werden. Wie im oberen Abschnitt beschrieben sind die Moleküle auf Ag(110) in zwei Richtungen angeordnet, wohingegen die Mo-

leküle auf dem Cu(110) Kristall hauptsächlich mit ihrer langen Achse in Richtung  $[1\bar{1}0]$  angeordnet sind. Das HOMO von 7A hat auf den beiden Substraten (d,e) seine maximale Intensität zwischen den beiden Azimuten bei einem k-Wert von  $1.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Ein sehr feiner Strich entlang der  $[001]$ -Richtung im k-Raum ist dem sp-Band der Metalle zuzuordnen. Wieder ist die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie (f) des HOMO Orbitals zufriedenstellend. Die Spots der Molekülorbitale auf Cu(110) erscheinen etwas vergrößert im Vergleich zu dem Molekül in der Gasphase. Dies ist ein Indiz für eine stärkere chemische Bindung zum Substrat, da sich im Falle einer Chemisorption die Elektronenverteilung des Orbitals ändert.

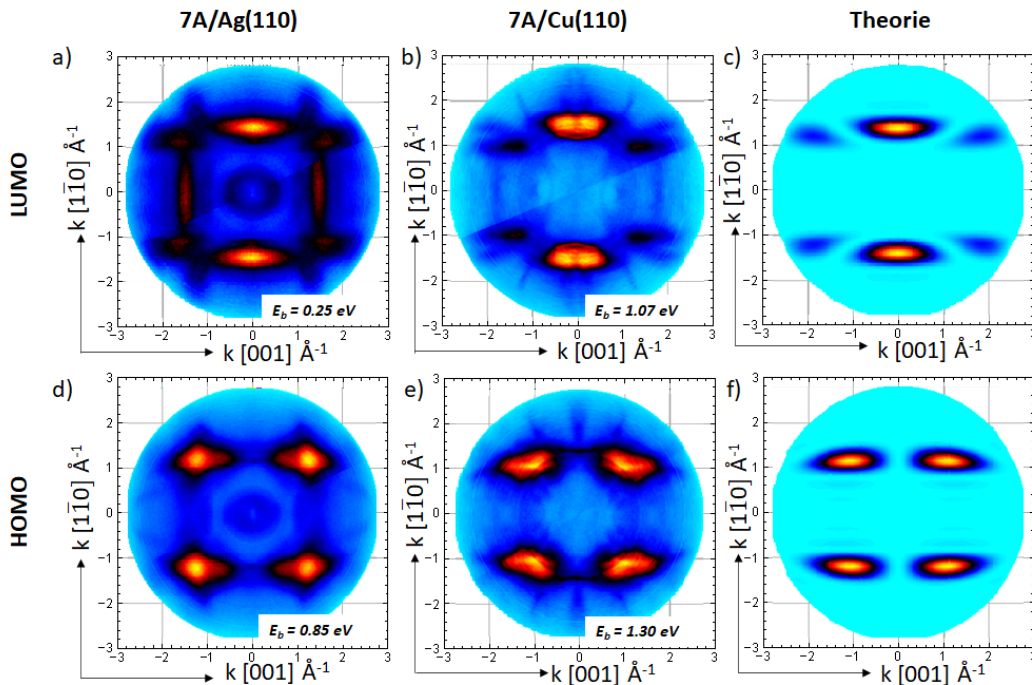


Abbildung 26: Experimentelle Impulskarten von Heptacen-Monolagen auf Ag(110) (a,d) und Cu(110) (b,e) bei unterschiedlichen Bindungsenergien und berechnete Impulskarten (c,f) vom isolierten Heptacenmolekül.

Abb. 27 soll der Fragestellung nachgehen, ob das LUMO+1 beim 7A Molekül wieder teilweise gefüllt ist, wie beim 6A-Molekül oder ob es nur ein Ladungstransfer zum LUMO gibt. Um diese Fragestellung zu erörtern kann zunächst der experimentelle EDC-Scan (*engl. energy distribution curves*) der 7A-Monolage auf Cu(110) betrachtet werden (27a). Dieser stellt die Intensitätsverteilung der Photoelektronen

entlang eines Azimuts gegenüber der Bindungsenergie dar, in diesem Fall in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung. Gelb, rot und schwarz markierte Bereiche kennzeichnen eine hohe Intensität aufgrund von Photoemission der Elektronen.

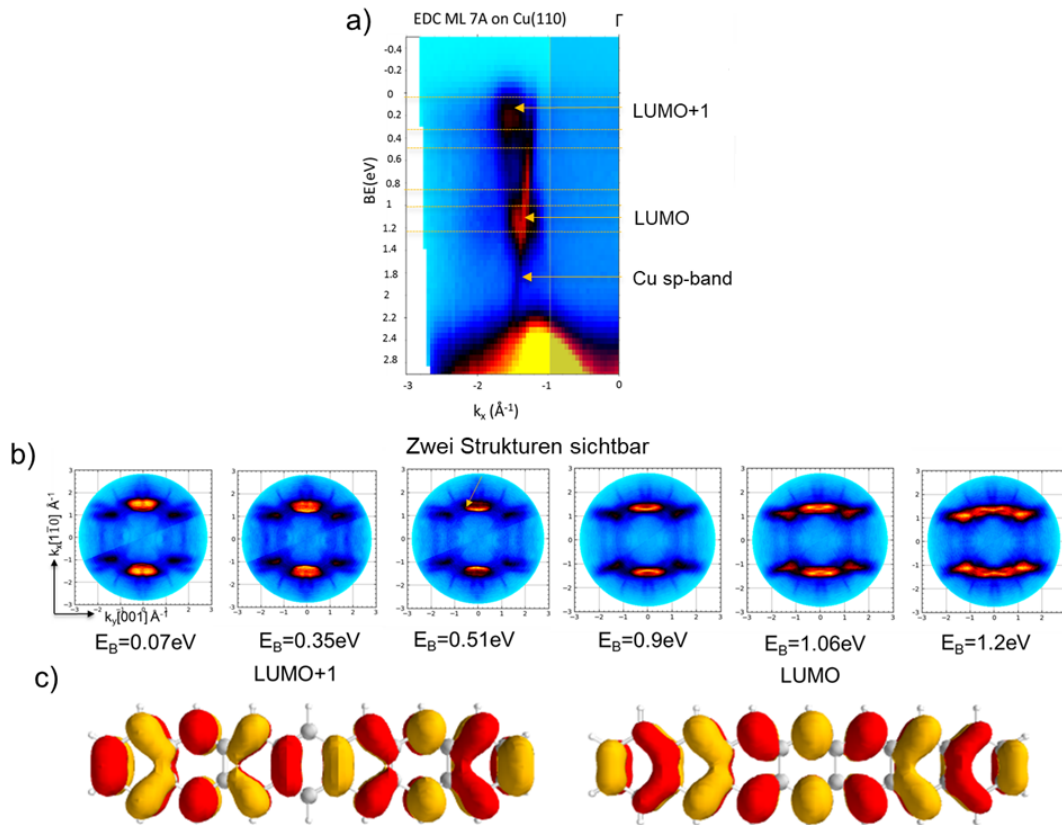


Abbildung 27: (a) EDC-Scan einer 7A Monolage auf Cu(110) und experimentelle Impulskarten zwischen 0 und 1.2 eV (b). 3D-Modell des LUMO und LUMO+1 Orbitals eines isolierten 7A-Moleküls (c).

Ab 2 eV sieht man eine erhöhte Intensität, die den d-Bändern des Kupfer-Substrats zuzuordnen ist. Ein feiner Strich von 0-2 eV gehört hingegen zum sp-Band des Kupfers. Zwei zusätzliche Spots, die zu dem Molekül an der Grenzfläche gehören befinden sich bei 1 eV und am Fermilevel auf und neben dem sp-Band des Metalls. Sechs Impulskarten wurden erstellt in einem Energiebereich zwischen 0.07 und 1.2 eV (Abb. 27 b) mit dessen Hilfe die Orbitale, die am Ladungstransfer beteiligt sind, identifiziert werden konnten. Ab 0.5 eV zeigt sich, dass der Hauptspot, aus zwei von einander getrennten Strukturen besteht und bei leicht anderen k-Werten lokali-

siert ( $1.6$  und  $1.8 \text{ \AA}^{-1}$ ) ist (vgl. EDC-Scan). Dadurch können LUMO und LUMO+1 identifiziert werden. Diese Orbitale unterscheiden sich in ihrer 3D-Anordnung sehr geringfügig, beim LUMO+1 ist allerdings ein Lappen mehr vorhanden.

Es konnten zum ersten Mal erfolgreich vollständige Monolagen von 7A auf Ag(110) und Cu(110) präpariert werden. Die thermische Cycloreversion von D7A-Molekülen im Ultrahochvakuum eröffnet nun einen neuen Weg zu hoch-geordneten Schichten des Elektronenakzeptor-Materials 7A. Dies ist ein erster Schritt für eine mögliche Anwendung als Halbleitermaterial. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass man über die experimentellen POT-Messungen die elektronische Struktur an der Grenzfläche beschreiben kann und die am Ladungstransfer von Substrat zum Molekül beteiligten Orbitale identifizieren kann.

### 4.3 Vergleich der elektronischen Eigenschaften und Orientierung längerer Acene auf Cu(110) und Ag(110)

Die Erforschung  $\pi$ -konjugierter Moleküle auf Oberflächen ist sowohl für die fundamentale Grundlagenforschung als auch im Hinblick auf eine mögliche Anwendung in der organischen Elektronik interessant. Aufgrund der hohen Relevanz polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe ist es wichtig, ihre elektronische Struktur und Orientierung in Molekülfilmen besser zu verstehen, wobei Gemeinsamkeiten und Unterschiede am Besten in einer Reihe ähnlicher Moleküle mit unterschiedlicher Größe herausgearbeitet werden können. Von der Industrie gewünschte Eigenschaften hängen zudem von der Länge des  $\pi$ -Systems ab. So wird angenommen, dass die längeren Homologen der Acenreihe höhere Ladungsträgermobilitäten,<sup>(113; 4; 50)</sup> geringere Reorganisationsenergien<sup>(30)</sup> und einen kleineren HOMO-LUMO-Abstand aufweisen.<sup>(29)</sup> Auch die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche und im Film hat einen entscheidenden Einfluss auf die elektronische Struktur. Für Pentacen wurde bereits gezeigt, dass die Morphologie im Film und die molekulare Anordnung die Leistung organischer Feldeffekttransistoren beeinflussen können.<sup>(114; 115)</sup> Als Teil der systematischen Erforschung der elektronischen Eigenschaften längerer Acene an der Grenzfläche und im Film wurden die Acene Tetracen (4A), Pentacen (5A), Hexacen (6A) und Heptacen (7A) mit Hilfe von XPS, STM und LEED untersucht.

Die elektronischen Eigenschaften im Film wurden zunächst mit XPS untersucht.

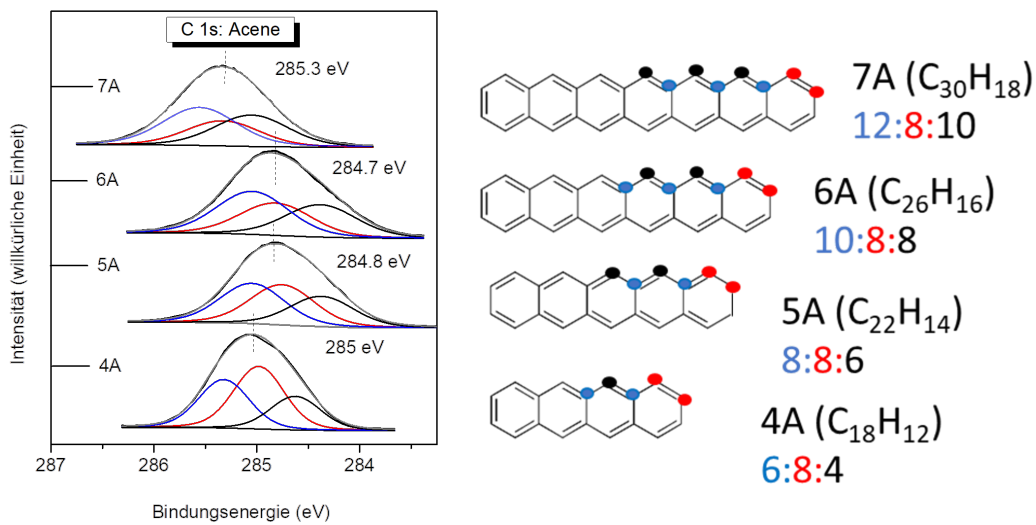


Abbildung 28: Links: C 1s-Rumpfniveaus von  $\geq 5$  nm dicken Acen-Filmen auf Cu(110) mit einem angepassten stöchiometrischen Fit-Modell. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Al  $K\alpha$  Anregung (1486,6 eV) aufgenommen. Rechts: Chemische Struktur und Summenformel von 4A bis 7A.

Um die elektronische Struktur der Rumpfelektronen im Film unabhängig von der Grenzfläche zu untersuchen, wurden Molekülfilme von 4A, 5A, 6A und 7A mit einer Schichtdicke von über 5 nm auf einen reinen Cu(110)-Substrat aufgedampft und die C 1s-Rumpfniveaus untersucht. Die Bindungsenergien und Halbwertsbreiten der C 1s-Spektren aus Abb.28 sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Die Bindungsenergie-Maxima der C 1s-Peaks liegen bei 285.0 (4A), 284.8 (5A), 284.7 (6A) und 285.3 eV (7A). Die geringfügigen Unterschiede in den Bindungsenergien könnten durch die unterschiedliche Lage des Fermilevels, die chemischen Verschiebungen der Moleküle oder andere physikalische Ursachen hervorgerufen worden sein. Die unterschiedlichen Wechselwirkungen an der Grenzfläche spielen dabei eine eher untergeordnete Rolle. Für die Beschreibung des C 1s-Hauptpeaks wurden drei verschiedene Kohlenstoffgruppen in ihren chemischen Umgebungen angenommen (rote, blaue und schwarze Kohlenstoffatome in Abb.28). Basierend auf diesem Modell wurden die Spektren mit einem Peakfit ausgewertet. Ein variierendes stöchiometrisches Verhältnis, wie es für die vier Acene der Fall ist, könnte zu einer Änderung und Verbreiterung

der Peakform führen. So nimmt die Halbwertsbreite von 4A bis 7A zu (1.03-1.25 eV). Die leicht asymmetrischen Peakformen und die zunehmende Peakbreite des C 1s-Signale in der Reihe von 4A-7A sind ein Indiz für die unterschiedlich gewichteten Kohlenstoffkomponenten der Moleküle. Besonders gut ist dieser Effekt für das Gasphasen C 1s-Spektrum von 5A beschrieben.<sup>(110)</sup> So lassen sich vortrefflich drei Kohlenstoffkomponenten unterscheiden (Vgl. Abb.28): C-Cs ohne H (blau markierte Komponente) und innere bzw. äußere C-Hs (schwarz, rot markierte Komponenten). Wichtig ist es zu beachten, dass für die Interpretation der C 1s-Peakform von kondensierten Moleküle zusätzliche Effekte eine Rolle spielen können, wie z.B. die inhomogene Linienverbreiterung oder Schwingungsanregungen.<sup>(116)</sup> Dennoch lassen sich die Spektren der einzelnen Acene analog zum Gasphasenphotoelektronenspektrum von 5A mit drei unterschiedlich gewichteten Komponenten anfitten. Die Gewichtung der Komponenten kann aus den stöchiometrischen Verhältnissen der Moleküle entnommen werden.

Tabelle 3: C 1s Peaks von Acen-Multilagen.

<i>Acen</i>	$E_b$ (eV)	<i>FWHM</i> (eV)
4A	285.0	1.03
5A	284.8	1.11
6A	284.7	1.23
7A	285.3	1.25

Die C 1s-Satellitenspektren von 4A-7A sind in Abbildung 29 dargestellt. Alle Spektren wurden mit einer Passenergie von 20 eV aufgenommen, um die beste Auflösung bei ausreichender Intensität zu gewährleisten. Die Energie des Hauptpeaks wurde auf 0 eV gesetzt, um die Satellitenstrukturen vergleichend darzustellen. Die *shake-up* Satellitenstruktur der C 1s-Peaks kann einen Hinweis auf die elektronische HOMO-LUMO-Lücke im Festkörper liefern, deswegen wurde sie von 4A bis 7A systematisch erforscht. Bei der Photoemission kann das emittierte Elektron mit einem zweiten Elektron zusammenstoßen und dieses in ein unbesetztes Orbital anregen ( $\pi$ - $\pi^*$ -Übergänge). Das Photoelektron hat in diesem Fall eine kleinere kinetische Energie. Dies bezeichnet man als HOMO-LUMO *shake-up*-Prozess. Zusätzlich

gibt es bei Acenen noch weitere komplexere Mehrelektronenanregungen, deswegen wird in diesem Abschnitt nur die Struktur mit dem geringsten relativen Abstand zum Hauptpeak für die Auswertung betrachtet. Bei Acenen können die *shake-up*-Strukturen aufgelöst im Spektrum erscheinen oder aber vom Hauptpeak überlagert werden, wie im Falle von 7A. Es wurden folgende Energien für die Strukturen mit dem geringsten Abstand zu den Hauptpeaks von 4A bis 6A aus den Spektren ermittelt: 2.9, 2.3 und 1.9 eV.

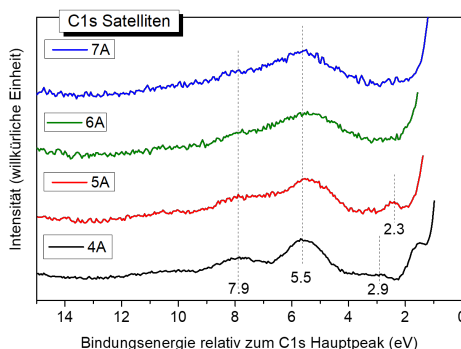


Abbildung 29: C 1s-Satellitenspektren von Acen-Filmen. Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 20 eV und einer Al  $K\alpha$  Anregung (1486,6 eV) aufgenommen.

Die Werte der optischen Bandlücke aus der Literatur (Tabelle 4) sind etwas geringer: 2.68 (4A), 2.21 (5A), 1.89 (6A) und 1.7 eV (7A), unterschieden sich aber nur geringfügig (max. 0.1 eV) von den ermittelten Energien der Satelliten mit geringstem energetischen Abstand zum Hauptpeak. Zur Bestimmung der optischen Bandlücke haben Mondal *et al.* UV-VIS-Spektren von isolierten Molekülen in einer Argon-Matrix bei sehr kleinen Temperaturen aufgenommen. Es gibt eine große Übereinstimmung zwischen den von den Autoren ermittelten Bandlücken und den Energien der Satelliten. Zudem weisen die XPS-Spektren die charakteristische Satellitenstruktur größerer Acene auf.<sup>(116)</sup> Dies sind Hinweise, dass die Filmpräparationen auf Cu(110) erfolgreich waren.

Tabelle 4: HOMO-LUMO Satellit mit kleinstem energetischen Abstand zum Hauptpeak und aus der Literatur entnommene optische Bandlücke von längeren Acenen.

<i>Acen</i>	<i>Optische Bandlücke(eV)<sup>(6)</sup></i>	<i>HOMO-LUMO shake-up(eV)</i>
4A	2.68	2.9
5A	2.21	2.3
6A	1.89	1.9
7A	1.70	nicht aufgelöst

Im nächsten Abschnitt wird die elektronische Struktur der Rumpfelektronen an den Grenzflächen zum Ag(110) und Cu(110)-Substrat (Abb.30) behandelt. Da Kupfer ein stark wechselwirkendes Substrat ist, ist es wahrscheinlich, dass die Acene eine Chemisorption zum Metall ausbilden, wie es bereits für 5A auf Cu(110) beschrieben wurde.<sup>(117)</sup> C 1s-Studien von 5A-Monolagen auf Cu(110), die bei einer Anregungsenergie von 340 und 630 eV am Synchrotron gemessen wurden, zeigen zwei Schultern des Hauptpeaks.<sup>(117; 62)</sup> Die Autoren beschreiben, dass der Peak aus zwei Hauptkomponenten besteht, welche einen Abstand von 0.5 - 0.65 eV besitzen. Die Komponente bei niedriger Bindungsenergie soll durch die starke chemische Bindung zum Substrat entstanden sein. Nun ist die Frage ob sich in den Spektren die im Heimlabor gemessen wurden Indizien für eine starke Bindung zum Substrat finden lassen und ob man in der Reihe der Acene von 4A bis 7A einen Trend beobachten kann?

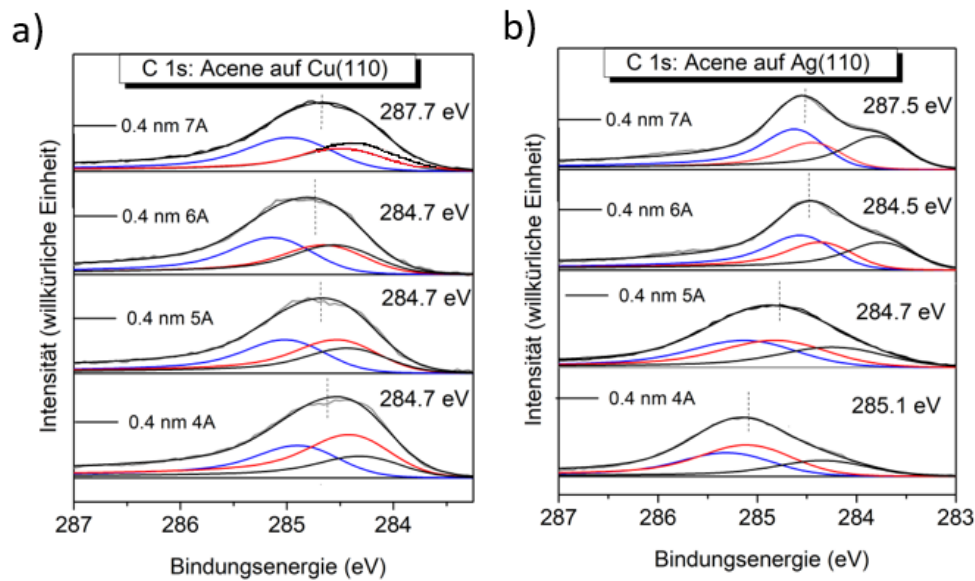


Abbildung 30: C 1s-Spektren von Acen-Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b). Die Spektren wurden mit einer Passenergie von 10 eV und einer Al  $K\alpha$  Anregung (1486,6 eV) aufgenommen.

In den Messungen (Abb.30) sind die beiden Schultern nicht ganz so gut aufgelöst, wie in der beschriebenen Literatur. Dies könnte zum einen an einer besseren Auflösung oder größeren Oberflächenempfindlichkeit ihrer Messungen liegen, da unsere XPS-Daten mit einer Al  $K\alpha$ -Röntgenquelle aufgenommen wurden und nicht am Synchrotron bei 300 eV. Koch *et al.* verwenden zusätzlich eine dritte Komponente bei höheren Bindungsenergien. Sie geben an, dass die verbreiterte Komponente durch die HOMO-LUMO-Satellitenstruktur von 5A verursacht wird. Allerdings ist das LUMO des Moleküls an der Grenzfläche zum Kupfer vollständig über einen Ladungstransfer besetzt.<sup>(23)</sup> Deswegen wurde kein Satellitenpeak verwendet um die experimentellen Spektren zu beschreiben. Die C 1s-Monolagenspektren von 4A bis 7A auf Cu(110) und Ag(110) konnten mit Hilfe eines Peakfits beschrieben werden. Es wurde eine Doniach-Šunjić-Funktion verwendet, um die asymmetrische Peakform zu beschreiben. Dies schien gerechtfertigt, da für 4A-7A auf den Substraten ein Ladungstransfer nachgewiesen werden konnte. Die Farbgebung und die energetische Reihenfolge der unterschiedlichen Peaks orientieren sich an der elektronischen

Struktur des Films, Vgl. Abbildung 28. Interessanterweise liegen die schwarz und rot markierten Peaks (innere und äußere CHs) im Falle der Acene auf Cu(110) direkt übereinander, wohingegen die schwarze Komponente auf der Silberoberfläche zu niedrigeren Bindungsenergien verschoben ist. Im Falle von Hexacen konnte bereits gezeigt werden, dass die rot markierten C-Atome teilweise mit zwei benachbarten Ag-Reihen überlappen und somit eine andere lokale chemische Umgebung und einen größeren Bindungsabstand zum Substrat haben. Im Falle der Cu(110)-Substrates liegen die äußeren C-Hs (rot markierte Komponente) direkt zwischen den Kupfer-Reihen und unterscheiden sich nur geringfügig in ihrer elektronischen Struktur von den inneren CHs (schwarz markierte Komponente). In Abbildung 31 wurden alle Monolagen-Spektren aus Abb.30 übereinander geplottet, um den Einfluss des Substrates und des Acens auf die Peakform zu untersuchen. Die Schichten wurden über das Aufdampfen von mehreren Acen-Lagen und dem anschließenden Erhitzen hergestellt. So konnte sichergestellt werden, dass eine volle Monolage präpariert wurde. Interessanterweise ähneln sich die Peakformen der 4A-7A Monolagen-Spektren auf Kupfer sehr, wohingegen auf dem Silbersubstrat nur die Monolagen-Spektren von 6A und 7A stark übereinstimmen. Vermutlich lassen sich die Unterschiede durch ein Zusammenspiel aus der Orientierung der Moleküle und dem Ladungstransfer in bestimmte Orbitale erklären. So ergibt sich für die Orientierung von 4A-7A auf Cu(110) ein einheitliches Bild aus hauptsächlich zwei Überstrukturen, wohingegen vor allem 4A und 5A auf Ag(110) eine Vielzahl von Orientierungen in der Monolage ausbilden können. Deswegen wurde im nächsten Abschnitt die lokale Orientierung und die weitreichende Ordnung der Acene auf Cu(110) und Ag(110) mittels STM und LEED untersucht.

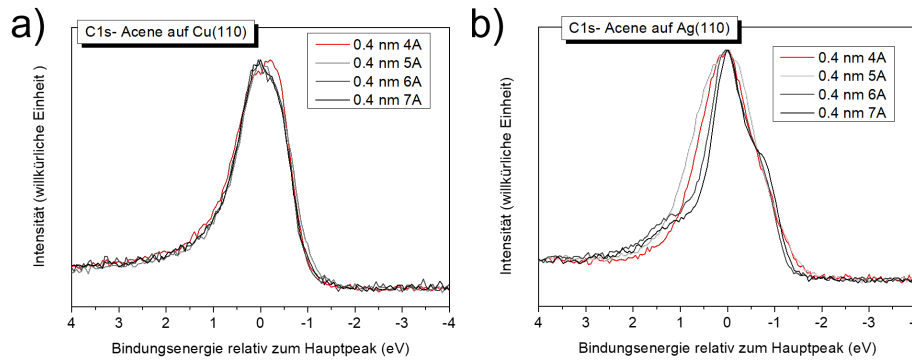


Abbildung 31: C 1s-Spektren von Acen-Monolagen auf Kupfer (a) und Silber (b) bei gleicher relativer Bindungsenergie.

Planare, aromatische Kohlenwasserstoffe wechselwirken auf unterschiedliche Weise mit dem darunterliegenden Substrat. Geordnete Adsorptionsstrukturen bilden sich dann aus, wenn die Energiebarriere für die Diffusion auf der Oberfläche geringer ist als die kinetische Energie der Moleküle. Dabei spielen sowohl die Molekül-Molekül-, als auch die Substrat-Molekül-Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle. Die Adsorptionsstrukturen von 4A bis 7A wurden auf den beiden unterschiedlich stark wechselwirkenden Substraten Ag(110) und Cu(110) untersucht. In Abbildung 32 und 33 bzw. Tabelle 5 wurden die STM-, LEED-Aufnahmen und entsprechende Überstrukturen von 4A-7A Monolagen auf Ag(110) dargestellt und verglichen. Jeweils drei 4A-Moleküle ordnen sich entlang der [001]-Richtung des Substrates hintereinander in der Ebene an. Die 4A-Messungen (Vgl. Tabelle 5) stehen in Einklang mit der Literatur.<sup>(118; 119)</sup> Huang *et al.*<sup>(119)</sup> hat die 4A-Monolage auf Ag(110) als eine (4x4)- und eine koexistierende c(4x8)-Struktur beschrieben, während Takasugi<sup>(118)</sup> folgende Überstrukturen nachweisen konnte:  $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$ ,  $\begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$ . Die STM-Daten lassen sich mit der Struktur von Huang *et al.* beschreiben. Im LEED gibt es jedoch auch klare Anzeichen für die von Takasugi *et al.* beschriebene Struktur. Bei dieser Anordnung liegen zwei Domänen vor, in der die Moleküle mit einem Winkel von  $\pm 10^\circ$  entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung angeordnet sind. Folgende mögliche Erklärungen für die Differenz gibt es: Auf der Silberoberfläche ist das Acen 4A bei Raumtemperatur sehr mobil. So ist es möglich, dass mehrere Überstrukturen gleichzeitig existieren. Zusätzlich ist durch LEED-Messungen ein größerer Bereich der Oberfläche zugänglich als

mit dem STM. Für die 5A-Schicht auf Silber haben LEED und STM eine gute Übereinstimmung (Abb.32+33). Folgende literaturbekannte Struktur wurde ausgebildet:

$$\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}.$$

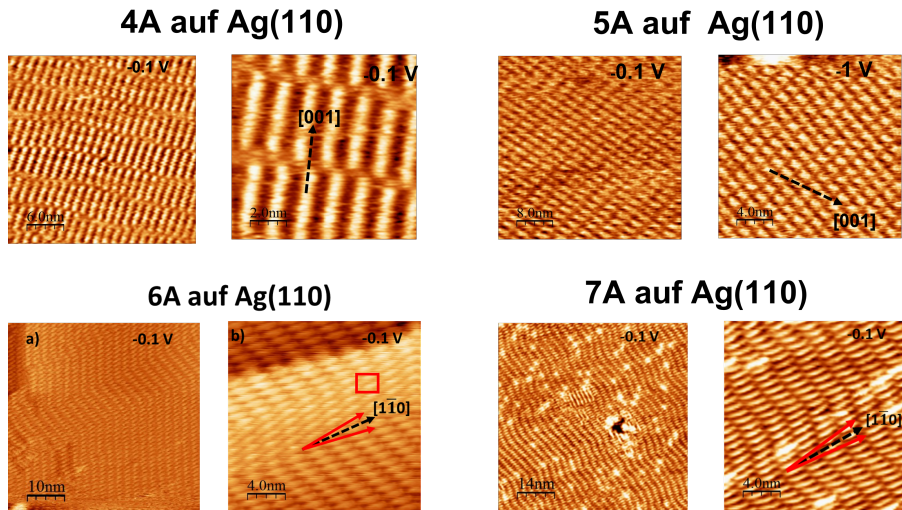


Abbildung 32: STM-Aufnahmen von Acen-Monolagen auf Ag(110). Übersichtsaufnahmen und Detailaufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Orientierung des Substrates ist schwarz eingezeichnet. Gemessen wurde mit einer Tunnelspannung von -0.1 V und einem Tunnelstrom von 300-600 pA.

Die gleiche Struktur wurde schon von Wang *et al.*<sup>(120)</sup> beobachtet. Auf den LEED-Bildern (Abb.33) wird ersichtlich, dass ein bisschen mehr als eine Monolage aufgedampft wurde. Die 6A- und 7A-Moleküle ordnen sich analog zu 4A in der von Takasugi *et al.* beobachteten Anordnung mit leicht abweichenden Winkeln.

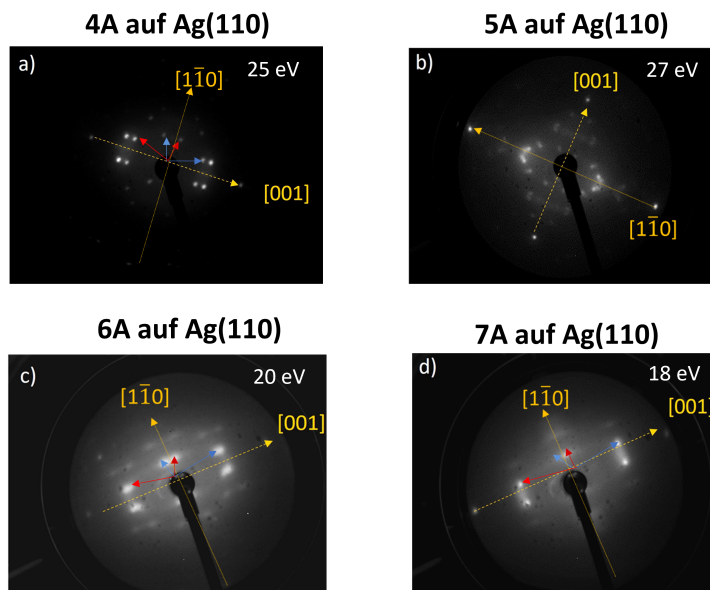


Abbildung 33: LEED-Aufnahmen der Acen-Monolagen aus Abb.32. Gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien. Reziproke Gittervektoren sind mit blauen und roten Pfeilen eingezeichnet.

Die LEED- und STM-Daten weisen eine große Übereinstimmung auf. Interessanterweise liegen 4A, 6A, 7A in sehr ähnlichen Überstrukturen auf Ag(110) vor. Die Moleküle liegen in zwei Domänen entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrates mit einem kleinen Winkel in Richtung  $[001]$  ( $\pm 10^\circ$  für 4A,  $\pm 6^\circ$  für 6A und  $\pm 5^\circ$  für 7A). Der abnehmende Winkel lässt sich mit der Zunahme der Acenlänge erklären: Somit überlappen nur die äußersten Ringe teilweise mit zwei benachbarten Ag-Reihen. Der Rest der Benzolringe liegt zwischen zwei Reihen. Bei einer vollständigen Überlappung der äußersten Benzolringe ergäbe sich ein Winkel von  $\pm 15^\circ$  für 4A,  $\pm 12^\circ$  für 6A und  $\pm 10^\circ$  für 7A. In der Matrixnotation kann die Überstruktur von 6A als  $\begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 6 \end{pmatrix}$  und von Heptacen als  $\begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 7 \end{pmatrix}$  beschrieben werden. So ändert sich in der Reihe der Acene von 4A und 6A zu 7A nur die diagonale Komponente rechts unten (4 für 4A, 6 für 6A und 7 für 7A), wodurch sich etwas längere Einheitszellen ergeben.

Tabelle 5: Vergleich der Überstrukturen auf Ag(110).

<i>Acen</i>	<i>LEED</i>	<i>STM</i>
4A	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 4 \end{pmatrix}$	p(4x4)
5A	$\begin{pmatrix} 3 & -1 \\ -1 & 4 \end{pmatrix}$	vgl. STM
6A	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 6 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 6 \end{pmatrix}$	vgl. STM
7A	$\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ -1 & 7 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} -2 & 1 \\ 1 & 7 \end{pmatrix}$	vgl. STM

Anders als bei den unterschiedlichen Überstrukturen auf der Ag(110)-Oberfläche bietet sich für die Anordnung der Acene auf einem Cu(110)-Substrat ein konsistentes Bild (Abb.34+35, Tab.6). Es konnte für alle Acene hauptsächlich zwei Anordnungen nachgewiesen werden: eine, bei der die Enden der Moleküle direkt hintereinander liegen (primitive Struktur), und eine leicht versetzte Anordnung (zentrierte Struktur). Der Hauptteil der Moleküle liegt direkt entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung, und nur vereinzelte Moleküle sind in die  $[001]$ -Richtung gedreht. Beim Vergleich der STM-Bilder fällt auf, dass der Anteil der gedrehten Moleküle mit zunehmender Acenlänge zunimmt. Die Acene haben in der Reihe von 4A bis 7A eine zunehmenden Elektronenaffinität und Reaktivität.<sup>(41; 42)</sup> So könnte eine stärkere Bindung zum Substrat die Mobilität der Moleküle einschränken.

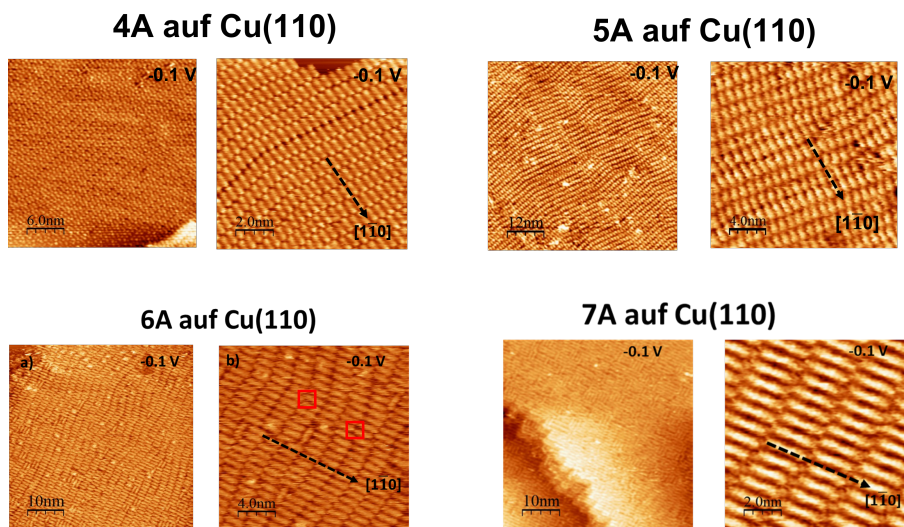


Abbildung 34: STM-Abbildungen von Acen-Monolagen auf Cu(110). Übersichtsaufnahmen und Detailaufnahmen mit unterschiedlichen Vergrößerungen. Orientierung des Substrates ist in schwarz eingezeichnet. Gemessen wurde mit einer Tunnelspannung von -0.1 V und einem Tunnelstrom von 300-600 pA.

Wieder ist für 4A und 5A die Übereinstimmung mit der Literatur<sup>(121)</sup> gut. Die Acene passen in zweierlei Hinsicht gut zur Struktur des Kupfer-Substrates. Die kurze Molekülachse liegt sehr gut zwischen zwei Kupfer-Reihen und zusätzlich passen die Länge eines Benzolrings und der Cu-Cu-Abstand zusammen (Vgl. Tab. 6), sodass sich kommensurable Strukturen ausbilden können: Pro Benzolring verlängert sich die Einheitszelle um einen Cu-Cu-Abstand. Die Acenlängen wurden DFT-Rechnungen entnommen (siehe Anhang). Die LEED-Messungen der Acenmonolagen auf Cu(110) weisen wieder eine gute Übereinstimmung mit den STM-Daten auf. Die verbreiterten LEED-Spots scheinen mit einer kurzen Kohärenzlänge zusammenzuhängen. Die STM-Bilder beweisen, dass die homogen-geordneten Bereiche relativ klein sind im Vergleich zu den geordneten Strukturen auf Ag(110). Es lässt sich eine wellenförmige Überstruktur entlang der [001]-Richtung des Substrates nachweisen, die eine sterische Abstoßung zwischen C-H-Bindungen benachbarter Moleküle minimiert.

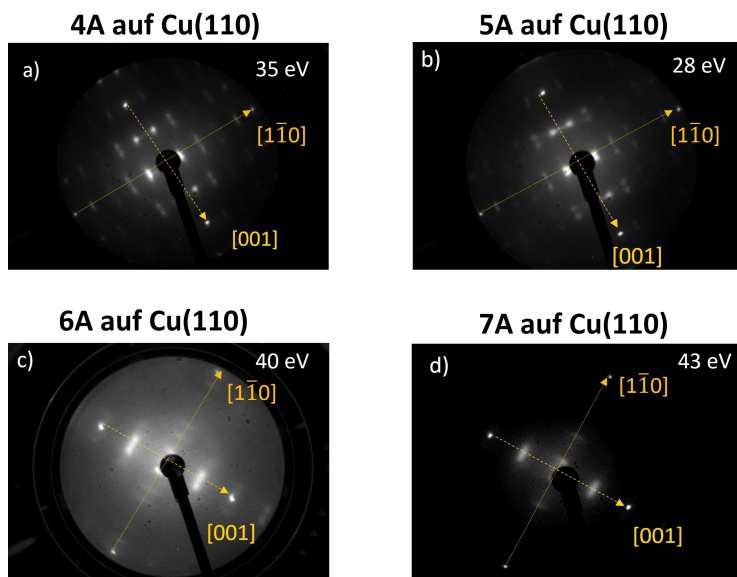


Abbildung 35: LEED-Aufnahmen von Acen-Monolagen aus Abb.34. Gemessen mit unterschiedlichen Anregungsenergien.

Tabelle 6: Vergleich der Überstrukturen auf Cu(110).

<i>Acen</i>	<i>LEED/STM</i>	<i>Länge Acen(nm)</i>	$n \cdot a(\text{Cu})(\text{nm})$
4A	c(10x2),p(5x2)	1.17	1.28(n=5)
5A	c(12x2),p(6x2)	1.41	1.52(n=6)
6A	c(14x2),p(7x2)	1.66	1.78(n=6)
7A	c(16x2),p(8x2)	1.90	2.04(n=8)

Der Grenzflächendipol zwischen Metall und organischen Molekülen ist wirksam für die Funktion von organischen Halbleiteranwendungen. Im letzten Abschnitt sollen die Änderungen der Austrittsarbeit von 4A bis 7A auf den unterschiedlichen Metallsubstraten untersucht werden (Abbildung 36). Dafür wurden Valenzbandspektren im Heimlabor mit einer HeII Anregung aufgenommen (siehe Spektrenanhang). Tabelle 7 fasst die experimentell bestimmten Dipole aller Acenmonolagen zusammen. Auf Cu(110) ist die Änderung der Austrittsarbeit bei den unterschiedlichen Acenen relativ konstant (-0.8, -0.8, -0.8, -0.7), wohingegen die Energien der Dipole für 4A bis 7A auf Ag(110) einen Trend (-0.5, -0.4, -0.2, -0.2 eV) zeigen. Die ähnlichen Dipole der Acene auf Cu(110) könnte mit den Orientierungen der Moleküle an der

Oberfläche zusammenhängen, da auch die Orientierung in der Monolage einen Einfluss auf Ladungstransfer und Energieniveaue Ausrichtung an der Grenzfläche haben kann.<sup>(22)</sup>

Tabelle 7: Änderung der Austrittsarbeit von Acen-Monolagen auf Silber und auf Kupfer.

<i>Acen</i>	$\Delta\phi/\text{Ag}(110)$ (eV)	$\Delta\phi/\text{Cu}(110)$ (eV)
4A	-0.5	-0.8
5A	-0.4	-0.8
6A	-0.2	-0.8
7A	-0.2	-0.7

Durch die Hilfe von UPS- und POT-Messungen war es möglich, den Ladungstransfer und die Änderung der Austrittsarbeit an der Grenzfläche zu messen (Abb.36). Ein Ladungstransfer zum LUMO ist für 4A-7A auf Cu(110) und Ag(110) beobachtet worden, und für 6A und 7A auf Cu(110) findet sogar eine teilweise Besetzung des LUMO+1 statt.<sup>(21; 23; 17; 22; 20)</sup> Trotz des Ladungstransfers kann für alle Systeme eine negative Änderung der Austrittsarbeit beobachtet werden, da es eine ausgeprägte Paulirepulsion gibt.

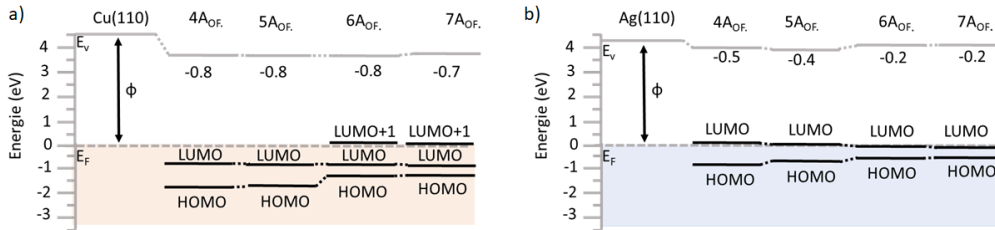


Abbildung 36: Energieniveaue Ausrichtung von Acen-Monolagen auf Ag(110) und auf Cu(110). Die Energien der Energieniveaus auf der Oberfläche wurden über experimentelle POT-Analysen ermittelt.<sup>(21; 20; 22; 17; 23)</sup>

Auf Cu(110) kann eine größere Änderung und geringere Schwankungen des Grenzflächendipols als auf Silber beobachtet werden. Allgemein steigt die Elektronenaffinität bei gleichzeitiger Abnahme der Ionisierungsenergie in der Reihe der Acene, wodurch die fundamentale Bandlücke abnimmt. Eine Ursache für die Zunahme des

Ladungstransfers an der Grenzfläche könnte die wachsende Elektronenaffinität sein. So ist das LUMO von 7A auf Ag(110) voll besetzt, während das LUMO für 5A auf Ag(110) nur teilweise gefüllt ist. Eine weitere Erklärung für die Position des LUMOs nahe des Fermilevels des Metalls ist, dass es durch die Wechselwirkung mit dem Metall am Fermilevel fixiert ist.

#### 4.4 Heptacen: Reaktivität und elektronische Struktur in der Gasphase

Pentacen ist ein Halbleitermaterial mit herausragenden Eigenschaften für Halbleiterbauteile und wird z.B. in organischen Solarzellen und Feldeffekttransistoren eingesetzt.<sup>(25)</sup> Eine für die Anwendung gewünschte Materialeigenschaft ist eine hohe Ladungsträgermobilität, weil diese direkt proportional zur Leitfähigkeit im Festkörper ist. So erhöht sich die Ladungsträgermobilität in der Reihe der Acene von Pentacen bis Heptacen.<sup>(4; 50)</sup> Neben der Ladungsträgermobilität stellt die elektronische Bandlücke eine zentrale Größe dar, da diese die Leitfähigkeit ebenfalls beeinflusst. Die Abhängigkeit der Größe der Bandlücke der Acene von der Anzahl der Benzolringe konnte bereits mit Hilfe von experimentellen (UV-Vis-, STS-) und theoretischen Studien beschrieben werden.<sup>(29; 47; 122; 18)</sup> Generell beeinflussen aber auch die chemische Reinheit und die Anzahl der Defekte im Festkörper wichtige Materialeigenschaften in entscheidender Weise.<sup>(123)</sup> Im Falle von Pentacen wurde bereits unter Hochtemperatur-Vakuum-Sublimationsbedingungen gezeigt, dass selbst kleinste Mengen 6,13-Dihydropentacen mit Pentacen autokatalytisch disproportionieren und Dihydropentacen und Peripentacen bilden können.<sup>(124; 125)</sup> Diese Reaktion im Festkörper führt zu einer signifikanten Verunreinigung, welche zu einer Verminderung der Feldeffektmobilität der Ladungsträger führt. Diese Ergebnisse zeigen, dass eine Reinigung der Proben unerlässlich ist, um die intrinsische Mobilität der Ladungsträger zu steigern.

Zunächst wurde die Photoionisierung von Heptacen und seiner Dihydroderivate in der Gasphase massenselektiv mit Photoelektron-Photoion-Koinzidenzspektroskopie untersucht. Dazu wurde Heptacen (7A) *in situ* über eine thermische [4+4]-Cyclo-

reversion aus zwei Dimeren hergestellt.<sup>(40)</sup> Theoretische Arbeiten haben gezeigt, dass diese thermisch verbotene Reaktion schrittweise über den Bruch zunächst einer C-C-Bindung und der Bildung einer biradikalischen Spezies verläuft.<sup>(126)</sup> Anhand von Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) konnten Indizien für diesen Mechanismus gesammelt werden. So wurde eine diradikalische Spezies mit einer sehr kleinen Singulett-Triplett-Lücke im Festkörper nachgewiesen. Dies ist in gutem Einklang mit einem weiteren Mechanismus, der unter ähnlichen Bedingungen wie in Literatur<sup>(124)</sup> zur Bildung größerer Mengen von mindestens zwei unterschiedlichen Dihydropentacenen unter Hochtemperatur-Vakuum-Sublimationsbedingungen führen könnte. Zunächst soll ein möglicher Mechanismus der Dihydroheptacen und Heptacenbildung in Abb.37 diskutiert werden.

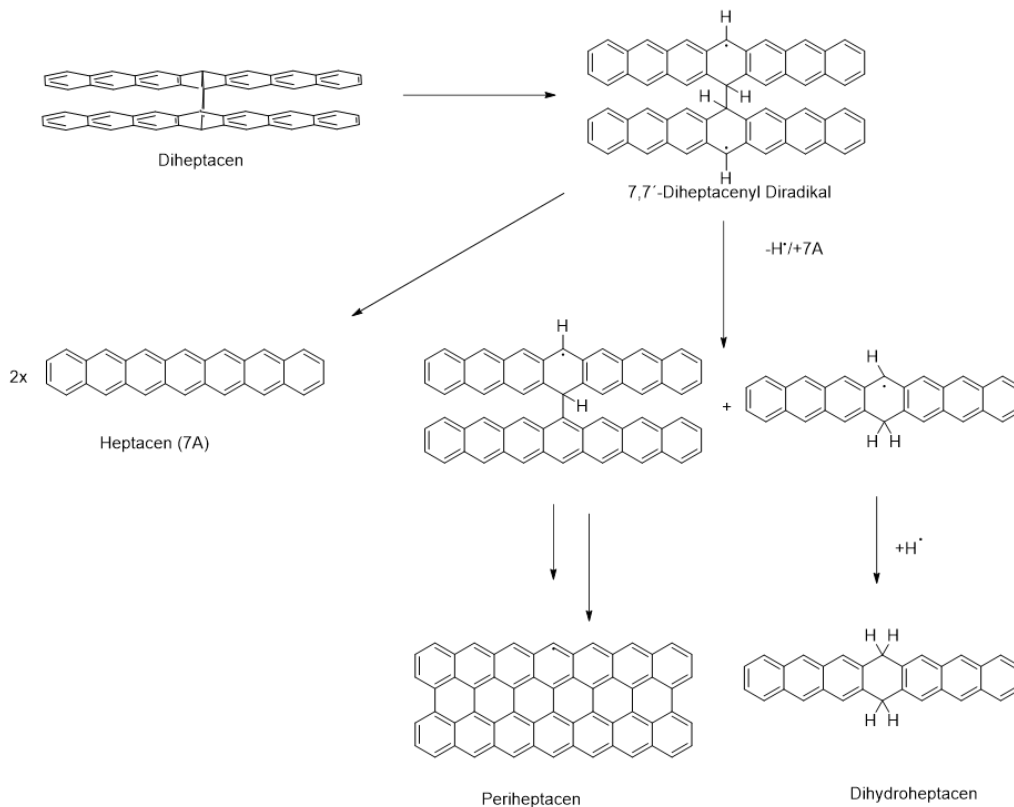


Abbildung 37: Reaktionsmechanismus der Bildung von Dihydroheptacenen beim Erhitzen der Diheptacene auf 300°C. Es liegen experimentell zwei Diheptacen-Isomere vor. Der Mechanismus ist hier exemplarisch für ein Diheptacen gezeigt.

Die Synthese der Diheptacenvorstufen erfolgte über eine modifizierte Meerwein-

Ponndorf-Verley-Reduktion nach Referenz<sup>(40)</sup> und ergab eine Mischung aus zwei Dimeren, einem  $D_{2h}$ - und einem  $C_s$ -symmetrischen Isomer.<sup>(40)</sup> Der Mechanismus ist exemplarisch für nur ein Dimer dargestellt. Durch das Erhitzen des Dimers könnte nun in Übereinstimmung mit der theoretischen Beschreibung der [4+4]-Cycloreversion zunächst eine Bindung brechen<sup>(126)</sup> und eine diradikalische Spezies (7,7'-Diheptacenyl-Diradikal) entstehen. Dieses könnte seinerseits sowohl zu Heptacen als auch zu Periheptacen und Dihydroheptacen (DHH) reagieren.

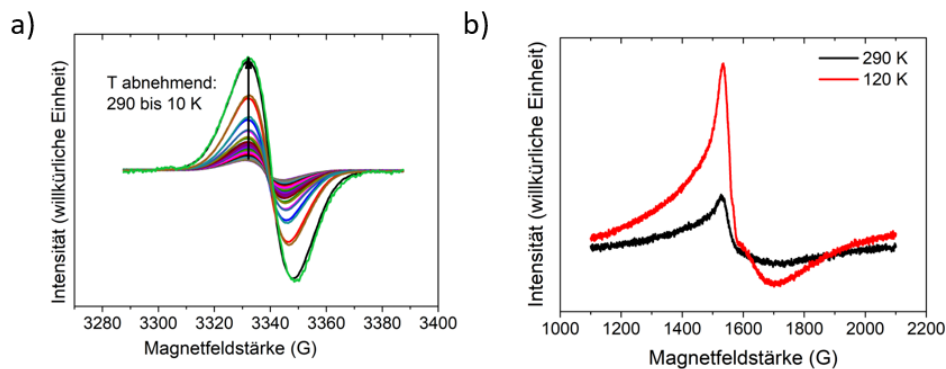


Abbildung 38: ESR-Signalintensität einer Probe aus erhitztem Diheptacen. Signal bei vollem und halbem Feld (a,b).

Um diesen Mechanismus zu untermauern wurden Elektronenspinresonanz-Messungen (Abb.38) (*engl. electron paramagnetic resonance, EPR*) von erhitzten Diheptacen-Pulverproben durchgeführt. Mit dieser Methode ist es möglich, über die resonante Mikrowellenabsorption einer Probe im äußeren Magnetfeld Materialien mit einem permanenten magnetischen Moment (ungepaarte Elektronen) nachzuweisen.

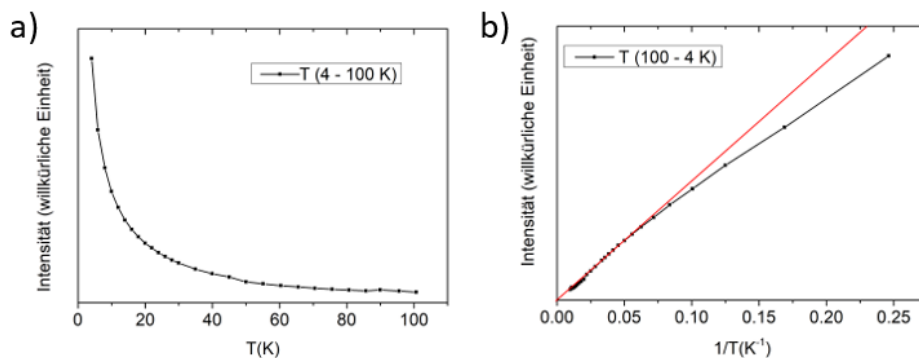


Abbildung 39: ESR-Signalintensität gegen die Temperatur T (a) und  $1/T$  (b).

Nach dem Erhitzen der Diheptacene-Probe konnten zwei Signale (bei ganzem und halbem Feld) nachgewiesen werden, welche aufgrund der chemischen Verschiebung von 3338 G einem organischen Radikal zugeordnet werden konnten. Dieses Signal hat sich erst nach dem Erhitzen gebildet, somit konnte es einem Reaktionsprodukt der thermischen Behandlung der Diheptacene zugewiesen werden. Das Signal bei halben Feld weist auf einen biradikalischen Charakter der detektierten Spezies hin.<sup>(127)</sup> Beide Signale zeigen die gleiche reversible Temperaturabhängigkeit. Über die reversible Temperaturabhängigkeit können Rückschlüsse auf den elektronischen Grundzustand der Verbindung gezogen werden: Mathematisch lässt sich die Temperaturabhängigkeit der ESR-Signalintensität über eine *Bleaney-Bowers-Funktion*<sup>(128)</sup> mit der allgemeinen Gaskonstanten  $R$ , der Austauschwechselwirkung  $J$  ( $J = 0.5 \cdot \Delta E_{ST}$ ) und der Temperatur  $T$  beschreiben (Vgl. Gl.18):<sup>(128)</sup>

$$I = \frac{C}{T} \cdot \frac{3\exp\left(\frac{-2J}{RT}\right)}{1+3\exp\left(\frac{-2J}{RT}\right)} \quad (18)$$

Reversible temperaturabhängige ESR-Messungen (5 °C Schritte) wurden im Temperaturbereich von 4 K bis Raumtemperatur durchgeführt (Vgl. Abb.38, 39) und zeigen eine klare Steigerung und ein exponentielles Verhalten der Signalintensität bei niedrigen Temperaturen. Gemäß der *Bleaney-Bowers-Funktion* kann eine positive Signalzunahme beim Abkühlen nun bedeuten, dass die analysierte Spezies einen Triplett-Grundzustand hat, oder dass ein Singulett-Grundzustand vorliegt, bei dem der Energieabstand zwischen dem Singulett und dem Triplett-Zustand sehr gering ist. Bei der Auftragung der Signalintensität gegen  $1/T$  kann eine Abweichung vom

linearen Verhalten festgestellt werden (Abbildung 38b). Dies spricht eher für eine Singulett-Spezies, die eine sehr kleine energetische Lücke zwischen Singulett und Triplett aufweist. Die experimentelle Lücke wurde mit der *Bleaney-Bowers-Funktion* bestimmt und die Analyse ergab für  $\Delta E_{ST}$  einen Wert von +0.022 eV.

Weitere Hinweise auf die Reaktivität von Heptacen in der Gasphase können über Photoelektronen-Photoion-Koinzidenzspektroskopie (ms-TPES) erhalten werden. Diese Methode ist besonders geeignet, um Reaktionsprodukte zu identifizieren, da sie es möglich macht, massenselektiert Photoelektronenspektren in der Gasphase aufzunehmen. Die thermische Zersetzung des Diheptacens erfolgte bei 280 °C und bei einem Druck von  $5 \times 10^{-7}$  mbar und resultierte in der Verdampfung von Heptacen (278 g/mol) und Dihydroheptacenen (280 g/mol). Nach einer relativ kurzen Zeit versiegte der Molekülfluss in der Gasphase und es verblieb ein schwarzer Rest, den man auch nicht bei höheren Temperaturen (+100 °C) sublimieren konnte. Dies könnte ein Indiz für eine Polymerisation im Festkörper sein.

Die elektronischen Strukturen der Massen 280 und 278 g/mol sind in Abb.41 dargestellt. Anhand der unterschiedlichen Ionisierungsenergie können mindestens zwei unterschiedliche Dihydroheptacene mit der Masse 280 g/mol, das 5,18-, 7,16- und das 6,17-Dihydroheptacen (Vgl. Tab.8, Abb.40 Strukturen 2-4) klar identifiziert werden.

Tabelle 8: Vergleich der experimentellen, vertikalen und adiabatischen Ionisierungsenergien (IE) von Dihydroheptacen-Isomeren.

<i>Isomer</i>	$IE_{exp}/eV$	$IE_{ad.}(CBS-QB3)/eV$	$IE_{vert.}(CBS-QB3)/eV$
1,4-DHH (1)	-	6.19	6.14
5,18-DHH (2)	-	6.36	6.41
6,17-DHH (3)	6.7	6.72	6.78
7,16-DHH (4)	7.1	6.87	6.95

Die Ionisierungsenergien von vier Dihydroheptacenen wurden dafür verglichen, und die geringste Abweichung mit dem Experiment war bei den oben genannten Isomeren gegeben. Dies ist nicht verwunderlich, da diese Isomere auch in der Synthese der Diheptacene nachgewiesen werden konnten (40), und es sich laut Rechnung um

die stabilsten Verbindungen mit lediglich 0.06 eV Energieunterschied handelt. Auch ist es möglich, dass eine sehr geringe Dihydroheptacen-Verunreinigung der Dimere, die unter der Nachweisgrenze für  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liegt, zur Bildung größerer Mengen Dihydroheptacen geführt hat. Es könnte allerdings auch ein Indiz für den oben genannten Mechanismus der Zersetzung sein.

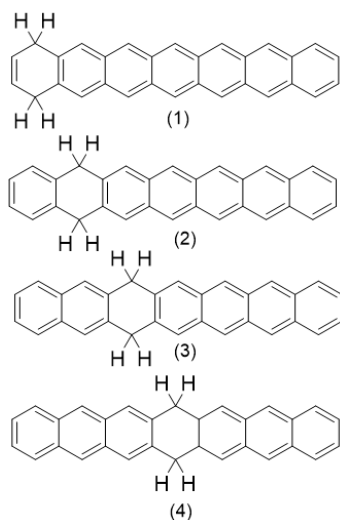


Abbildung 40: Allgemeine Strukturformeln der berechneten Diheptacen-Isomere (1-4).

Es wurden Photoelektronenspektren von Heptacen ( $M = 278 \text{ g/mol}$ ) in der Gasphase aufgenommen und anhand einer Franck-Condon-Simulation beschrieben. Über eine Franck-Condon Simulation ist es möglich Aussagen über die Wahrscheinlichkeit von Schwingungsübergängen zu machen, da bei der Photoionisation neben der Ionisierung eine Anregung in einen Schwingungszustand des Radikalkations stattfindet. Im Falle des Heptacenradikalkations sind die über die Franck-Condon-Simulation berechneten aktiven Moden:  $193,57 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v9)$ ),  $390,37 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(2v9)$ ),  $528,29 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v29)$ ),  $782,35 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v45)$ ),  $1200 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v80)$ ),  $1.409,86 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v98)$ ) und  $1.543,75 \text{ cm}^{-1}$  ( $0(0) \Rightarrow 1(1v111)$ ). Die Übergänge wurden mit einer Gaußfunktion verbreitert dargestellt. Die Struktur des simulierten und des experimentellen Spektrums weicht zwischen 6.2 und 6.4 eV leicht ab. Dies kommt daher zustande, dass das Molekül im heißen Zustand ionisiert wurde, und somit auch Anregungen, die nicht aus dem Schwin-

gungsgrundzustand erfolgen, möglich sind. Bei der Simulation hingegen wurde ein Temperaturwert von  $-273,15\text{ °C}$  angenommen. Die Ionisierung bei 6.2 und 7.2 eV erfolgte aus den  $B_{3u}$  und  $A_u$ -symmetrischen HOMO und HOMO-1-Orbitalen. Um die Ionisierungsenergie längerer Acene theoretisch zu beschreiben wurden Rechnungen durchgeführt.

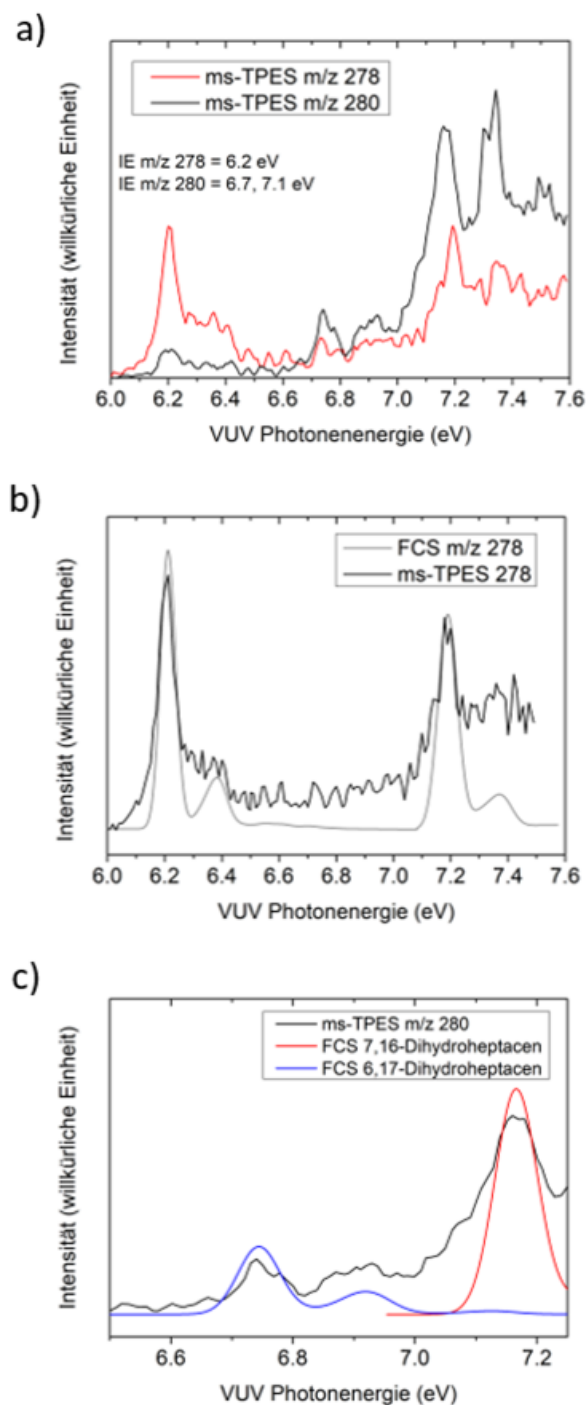


Abbildung 41: Unterschiede zwischen den ms-TPES-Spektren von Heptacen und den Dihydroheptacenen (3,4) (a) und jeweilige Einzelspektren mit FCS (b,c).

Eine zentrale Materialgröße ist die erste Ionisierungsenergie (IE) eines Moleküls, diese ist definiert als entweder die energetische Differenz zwischen dem neutralen Molekül und dem Radikalkation in der Geometrie des Neutralteilchens (vertikale

IE) oder die Energiedifferenz zwischen den stabilsten Geometrien von Neutralteilchen und Radikalkation (adiabatische IE). Die Ionisierungsenergien der Acene wurden schon vielfach theoretisch beschrieben,<sup>(18; 24)</sup> allerdings gelang die Messung der experimentellen Ionisierungsenergie nur bis zum Hexacen.<sup>(129)</sup> Um die Ionisierungsenergien von Benzol (1A), Naphthalin (2A) und der Acene bis Heptacen (7A) mit dem CBS-QB3 Theorieniveau und die Ergebnisse mit Rechnungen aus der Literatur zu vergleichen wurden die Werte in Abbildung 42 dargestellt.

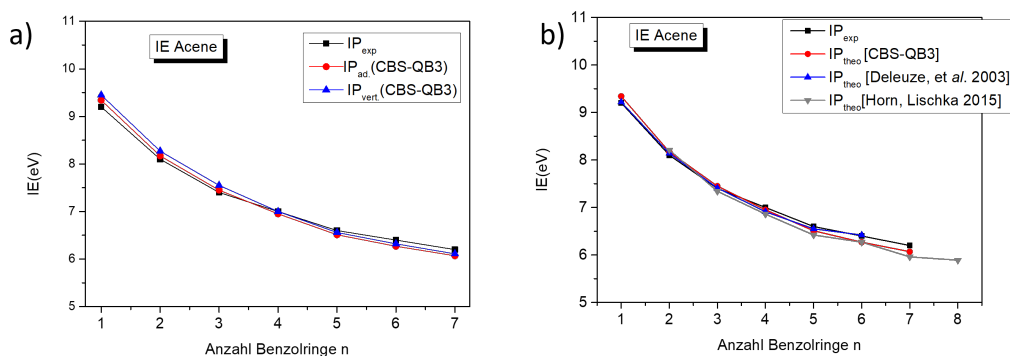


Abbildung 42: Auftragung der vertikalen, adiabatischen (CBS-QB3-Theorieniveau) und experimentellen Ionisierungsenergie (IE) von Benzol bis Heptacen gegen die Anzahl der Benzolringe (a). Vergleich von experimentellen und theoretischen Ionisierungsenergien längerer Acene mit der Literatur <sup>(18; 24)</sup> (b).

Die berechneten Ionisierungsenergien (CBS-QB3 Theorieniveau) von Benzol bis Heptacen sind zusammen mit den experimentellen Ionisierungsenergien in Tabelle 9 beschrieben. Auffällig ist, dass sich die adiabatischen und vertikalen Ionisierungsenergien nur um 0.1-0.05 eV unterscheiden. Dies lässt sich dadurch erklären, dass sich die Geometrie der Radikalkationen im Vergleich zu den Neutralteilchen nur geringfügig ändert (siehe Strukturen im Anhang).

Tabelle 9: Vergleich der Ionisierungsenergien von Benzol bis Heptacen.

<i>Acen</i>	$IE_{exp}/eV$	$IE_{ad.}(CBS-QB3)/eV$	$IE_{vert.}(CBS-QB3)/eV$
1A	9.24 <sup>(130)</sup>	9.34	9.45
2A	8.15 <sup>(130)</sup>	8.17	8.27
3A	7.41 <sup>(131)</sup>	7.45	7.55
4A	6.97 <sup>(131)</sup>	6.91	7.00
5A	6.61 <sup>(131)</sup>	6.51	6.56
6A	6.44 <sup>(129)</sup>	6.27	6.32
7A	6.20	6.07	6.11

Um nun die Größe der HOMO-LUMO Bandlücke zu bestimmen wurden die Elektronenaffinitäten (EA) von Benzol bis Heptacen berechnet und mit experimentellen Werten verglichen (Abb.42, Tab. 10). Die adiabatische Elektronenaffinität ( $EA_{ad}$ ) ist die Energiedifferenz zwischen dem Grundzustand des Radikalanions und dem Grundzustand des Neutralteilchens. Wieder ist die Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten, den experimentellen Spektren und den berechneten Werten sehr gut.

Tabelle 10: Vergleich der Elektronenaffinitäten von Benzol bis Heptacen.

<i>Acen</i>	$EA_{exp}/eV$	$EA_{ad.}(CBS-QB3)/eV$	$EA_{vert.}(CBS-QB3)/eV$
1A	-1.1 <sup>(132)</sup>	-1.10	-1.64
2A	-0.19 <sup>(132)</sup>	-0.31	-0.27
3A	0.53 <sup>(133)</sup>	0.65	0.54
4A	1.07 <sup>(134)</sup>	1.21	1.10
5A	1.39 <sup>(135)</sup>	1.60	1.50
6A	-	1.92	1.83
7A	-	2.15	2.06

In Abbildung 42 sind die Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien der isolierten Moleküle schematisch aufgetragen und die Güte der Rechnungen mit der Literatur verglichen. Allgemein kann man sagen, dass die Elektronenaffinität zunimmt und Ionisierungsenergie (Vgl. Tab. 10+11) sowie die fundamentale Bandlücke in der

Reihe der Acene abnimmt.

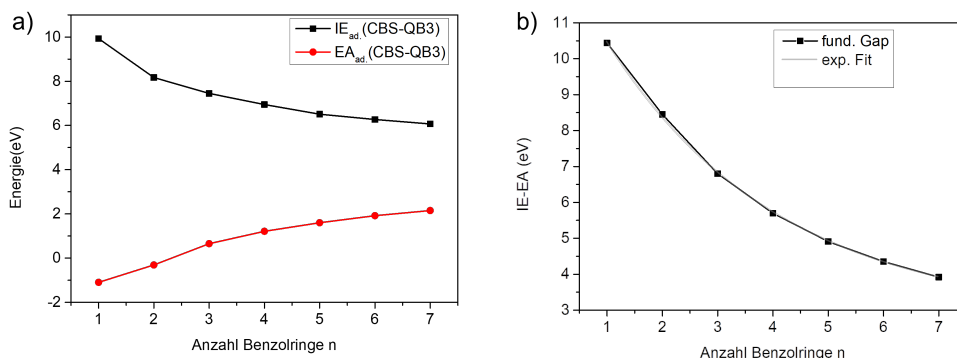


Abbildung 43: Berechnete Elektronenaffinitäten und Ionisierungsenergien von Benzol bis Heptacen (a) und exponentieller Fit der fund. Bandlücke ( $y = 2.78 \text{ eV} + 10.59 \text{ eV} \exp(-n/3.13)$ ,  $R^2 = 0.99953$ ) (b).

Tabelle 11: Parameter des exponentiellen Fits der Bandlücken von Benzol bis Heptacen, analog zu Ref.<sup>(122)</sup>

<b>Funktion</b>	$E_0 + A \cdot \exp(-n/t)$
$\chi^2$	0.0265
$R^2$	0.99953
$E_0$	$2.78119 \pm 0.1252$
$A$	$10.5881 \pm 0.09399$
$t$	$3.12706 \pm 0.11354$

Die Bandlücken von Benzol bis Heptacen wurden mit Hilfe eines exponentiellen Fits mit der Funktion  $E = E_0 + A \exp[-n/t]$  beschrieben (Vgl. Abb.43 und Tab.11).  $n$  steht für die Anzahl der Benzolringe, und  $E_0$ ,  $A$  und  $t$  beschreiben zusätzliche Parameter. Für eine sehr große Anzahl an Benzolringen geht der Exponentialterm gegen 0, und die Funktion verläuft gegen den Wert von  $E_0$  ( $2.78 \pm 0.13 \text{ eV}$ ). Die Extrapolation der optischen Bandlücke ergab einen Wert von  $1.23 \text{ eV}$ <sup>(29)</sup> bzw.  $1.18 \text{ eV}$ ,<sup>(47)</sup> wohingegen die elektronische Bandlücke, die aus STS-Daten ermittelt wurde, gegen  $0.95 \pm 0.05 \text{ eV}$ <sup>(122)</sup> für ein unendlich langes  $\pi$ -System verläuft. Diese Ergebnisse sind nicht verwunderlich, da die Bandlücke, die aus der Differenz von Ionisierungs-

energie und Elektronenaffinität ermittelt wird, aufgrund von Polarisierungseffekten und der Exzitonenbindungsenergie in der Regel deutlich größer ist.<sup>(136)</sup>

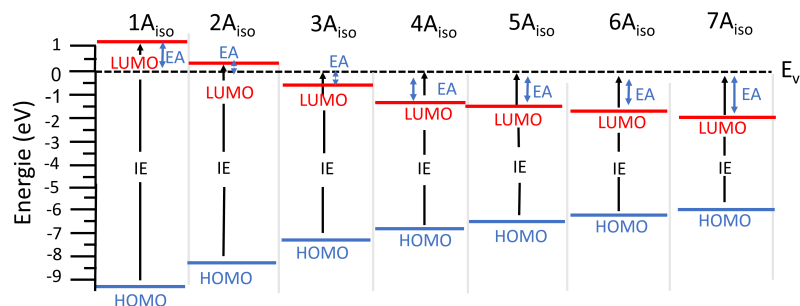


Abbildung 44: Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten von Benzol bis Heptacen, berechnet mit dem CBS-QB3-Theorieniveau.

Zusammenfassend gibt sich ein sehr stimmiges Bild aus der Abnahme der Bandlücke, der Zunahme der Elektronenaffinität und der Abnahme der Ionisierungsenergie in Abhängigkeit der Acenlänge. Abbildung 44 zeigt dieses Verhalten für die isolierten Moleküle von Benzol bis Heptacen relativ zum Vakuumniveau. Die HOMO und LUMO-Orbitale rutschen energetisch immer näher zusammen.

## 4.5 Oberflächensynthese von Peritetracen auf Cu(110)

Das Interesse an den optischen und elektronischen Eigenschaften von Nanographen und Nanographenausschnitten hat die Entwicklung neuer Synthesestrategien, wie zum Beispiel die thermisch induzierte Cyclodehydrogenierung auf Metalloberflächen, angetrieben. *n*-Periacene sind kleine Ausschnitte des Nanographengitters und können als an den *peri*-Positionen zusammengesetzte Acene beschrieben werden, wobei *n* die Anzahl der annelierten Ringe bezeichnet, die durch den lateralen Zusammenschluss zu rechteckigen Nanographenstücken gebildet werden. Einige lösungsbasierte Synthesestrategien Periacene ( $n \geq 2$ ) herzustellen waren aufgrund der schlechten Löslichkeit der Zielverbindungen nicht erfolgreich.<sup>(137; 138)</sup> Die Gruppe von R. Fischer hat 2015 zum ersten Mal gezeigt, dass sich aus 6,6'-Bipentacen-Molekülen auf einem Au(111)-Kristall Peripentacen über eine thermisch induzierte Schollreaktion herstellen lässt.<sup>(13)</sup> Trotz der erschwerten Synthese sind Periacene vielversprechende Kandidaten in der Spintronik und in anderen elektronischen Anwendungen.<sup>(139; 140)</sup> Es wurde bereits gezeigt dass die Oberflächensynthese von Phenanthro[1,10,9,8-opqra]perylen auf Cu(110) erfolgreich war, allerdings auf Cu(111) zur Bildung von Nanographen führte.<sup>(38; 83)</sup> Alle Oberflächensynthesen von Periacenen wurden aus den Vorstufen, die an ihrem mittleren Benzolring verknüpft sind durchgeführt. Somit ist die Frage offen, ob eine Oberflächenreaktion ebenfalls möglich ist wenn die Acenmoleküle an den äußeren Benzolringen verknüpft sind, da die beiden Acene für eine erfolgreiche Synthese parallel angeordnet sein müssen.

In diesem Kapitel wird die thermisch induzierte Cyclodehydrogenierung von 1,1'-Biteracen (Bi4A) zu Peritetracen auf einem Cu(110)-Kristall im Ultrahochvakuum untersucht. (Vgl. Abb.45)

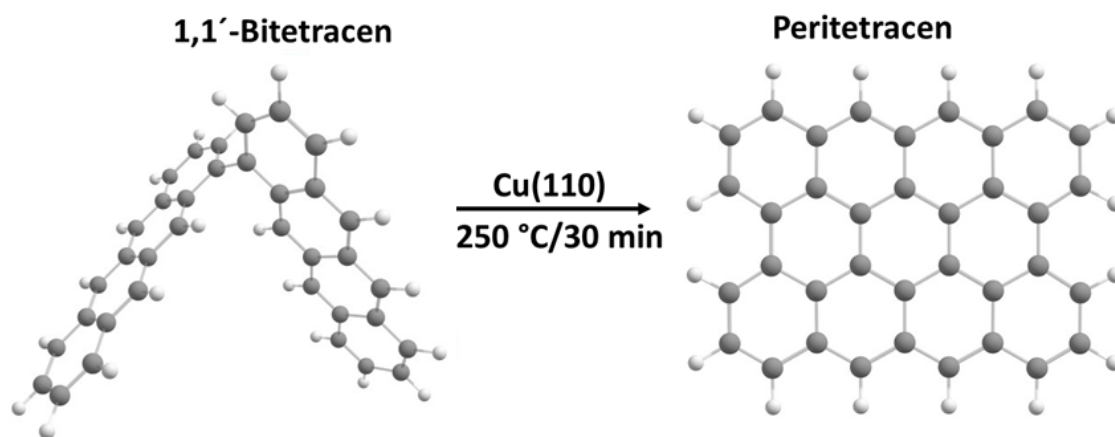


Abbildung 45: Optimierte Geometrie von Peritetracen und 1,1'-Bitetracen (B3LYP/6-311G\*\*<sup>\*</sup>-Theorieniveau).

Dafür wurden die 1,1'-Bitetracenmoleküle über Molekularstrahldeposition auf einen reinen Cu(110)-Kristall aufgedampft. Über das Heizen der Bitetracen-Moleküle auf der Oberfläche bei 250°C für 30 min sollten Peritetracenmoleküle hergestellt werden, welche mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht werden können. Außerdem soll in diesem Kapitel gezeigt werden, dass sich unter den gleichen Bedingungen kein Peritetracen aus geheiztem Tetracen (4A) bildet.

Um sicherzustellen, dass es möglich ist, die 1,1'-Bitetracenvorstufe ohne Zerstörung des Moleküls aufzudampfen, wurden zunächst PM-IRRAS-Messungen von einem ca. 10 nm dicken Film auf Kupfer vorgenommen und mit der Messung einer Pulverprobe in einem KBr-Pressling verglichen. Zusätzlich wurden die PM-IRRAS-Messung mit einer DFT-Rechnung des Moleküls (B3LYP/6-311G\*\*<sup>\*</sup> Theorieniveau) verglichen (Abb.46 a,b). Die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment ist zufriedenstellend. Beim Vergleich fallen geringe Unterschiede in der Intensität von experimentellen und theoretischen Banden auf. Insgesamt sind aber alle sehr intensiven Banden auch in den Rechnungen vorhanden. Um eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Experiment zu gewährleisten wurden die theoretischen Schwingungsbanden über eine Gaußfunktion (Linienbreite,  $10\text{ cm}^{-1}$ ) dargestellt. Zwei markante Schwingungen sind im Experiment sichtbar:  $898.6\text{ cm}^{-1}$  und  $1289.4\text{ cm}^{-1}$ . Der Vergleich mit den Rechnungen zeigt, dass sich in diesen Energiebereichen *out-of-plane* und *in-plane* Schwingungen bezüglich der Molekülebene eines Tetracen-Moleküls befinden.

Die PM-IRRAS-Methode ermöglicht es die Orientierung von Molekülfilmen zu ermitteln. Die PM-IRRAS-Technik kombiniert die zweifache Transmission durch den Molekülfilm und die Reflexionsmessung an einer metallischen Oberfläche. Die Verwendung von polarisierter Strahlung hat den Vorteil, dass das Spektrum nur Wechselwirkungen mit Dipolen der Moleküls parallel zur Einfallsebene des eintreffendes Strahls zeigt. Im KBr-Pressling der Pulverprobe würde man keine Vorzugsorientierung der Moleküle erwarten, somit dient diese Messung als Vergleich. Deswegen wurden die Intensitätsverhältnisse zwischen den markantesten Peaks  $898.6\text{ cm}^{-1}$  (*out-of-plane*) und  $1289.4\text{ cm}^{-1}$  (*in-plane*) verglichen und ein Verhältnis von ca. 3:1 (Film) bzw. 2:1 (KBr-Pressling) bestimmt. Dieses Ergebnis liefert kein Hinweis auf eine Vorzugsorientierung der Moleküle im 10 nm dicken Film.

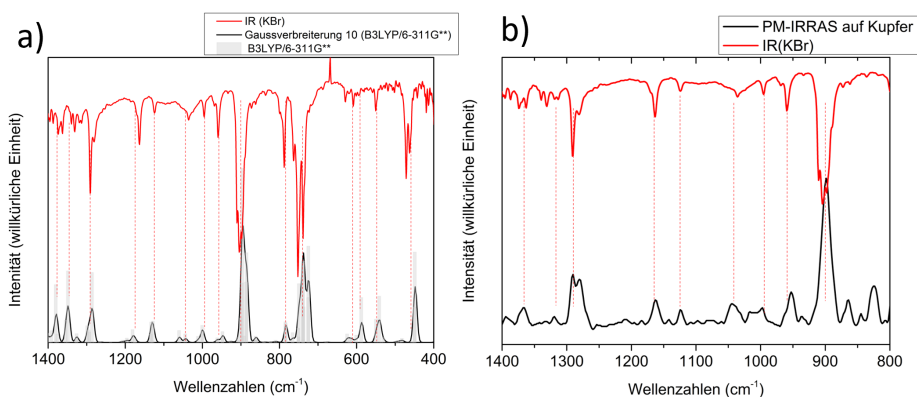


Abbildung 46: IR-Spektren der 1,1'-Bitetracenvorstufe: Vergleich des Transmissionspektrums der Festkörperprobe in Kaliumbromid mit dem berechneten IR-Spektrum (B3LYP/6-311G\*\*) (a) und der PM-IRRAS-Messung eines 10 nm dicken Films auf Kupfer (b).

Zum Vergleich wurden noch Messungen von Tetracen im KBr-Pressling und auf der Cu(110)-Oberfläche durchgeführt (Vgl. Anhang). Deutliche Unterschiede in den PM-IRRAS-Messungen sind ein mögliches Indiz dafür, dass die Moleküle zerstörungsfrei im Ultrahochvakuum auf die Oberfläche sublimiert werden können. Die Verknüpfung neuer C-C-Bindungen zwischen zwei Aromaten ist über eine Oberflächen-Schollreaktion möglich. Der exakte Reaktionsmechanismus ist noch nicht bewiesen und wird kontrovers diskutiert. Dennoch sind zwei alternative Reakti-

onsmechanismen über ein Radikal-Kation (*engl. radical cation pathway*) oder ein Arenium-Kation (*engl. arhenium cation pathway*) in Lösung akzeptiert.<sup>(141)</sup> Der auf der Oberfläche ablaufende radikalische Mechanismus der Schollreaktion von 1,1'-Bitetracen ist in Abbildung 47 dargestellt. So könnte die Reaktion zum Peritetracen schrittweise über die Bildung einzelner C-C-Bindungen ablaufen.

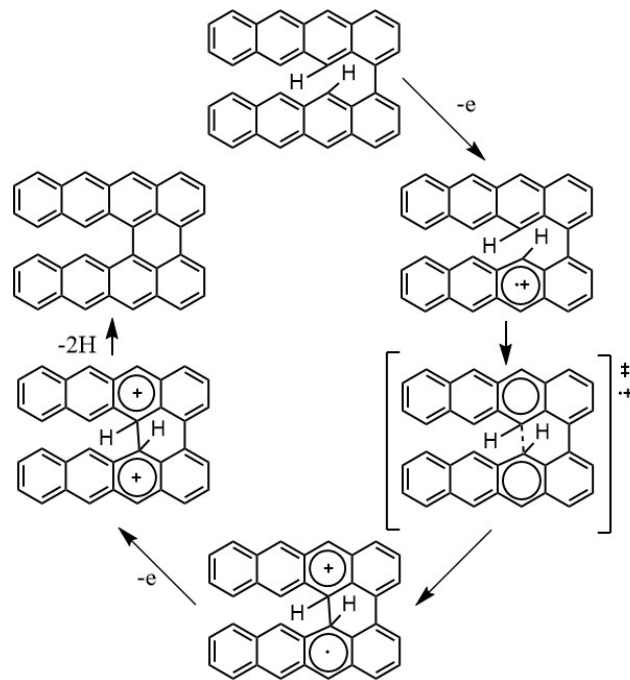


Abbildung 47: Radikalischer Mechanismus der Scholl-Reaktion von 1,1'-Bitetracen auf Cu(110). Mechanismus dargestellt im Uhrzeigersinn.

Die STM-Studien von 1,1'-Bitetracen und Tetracen auf Cu(110) sind in Abbildung 48 dargestellt. Hierzu wurden Monolagen aufgedampft und für 30 min auf ca. 250 °C geheizt. Deutliche strukturelle Unterschiede sind zwischen den beiden Darstellungen oben und unten sichtbar. Über ein Höhenprofil kann die Breite der Strukturen abgeschätzt werden. Diese Messung wurde an vielen unterschiedlichen Stellen überprüft (Vgl. Anhang). Die Breite der Moleküle beträgt im Falle von Tetracen 0.6 nm und im Falle des 1,1'-Bitetracens 1.2 nm. Auch die Vorzugsorientierung der Moleküle ist unterschiedlich. Tetracen orientiert sich mit seiner langen Achse direkt entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung des Substrats, wohingegen geheiztes 1,1'-Bitetracen in beide Richtungen angeordnet ist. Die Tetracenmoleküle erscheinen an den Enden etwas heller, was auf eine leichte Durchbiegung der Moleküle hindeutet, analog

zu Pentacen auf Cu(110).<sup>(142)</sup> Die 1,1'-Bitetracen Moleküle scheinen im Vergleich dazu flach auf der Oberfläche angeordnet zu sein. Eine kleine Lücke zwischen den Molekülen legt die Vermutung nahe, dass die Schollreaktion möglicherweise nicht vollständig abgelaufen ist und sich vermutlich noch nicht alle drei C-C-Bindungen ausgebildet haben.

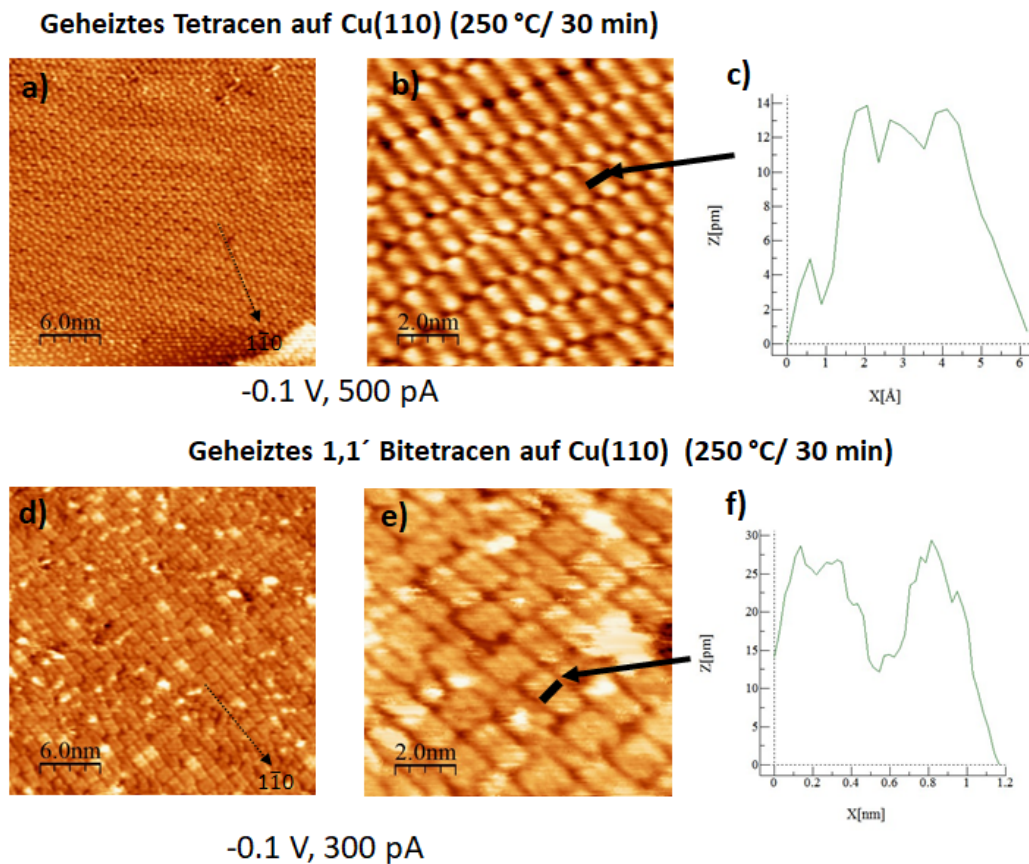


Abbildung 48: STM-Aufnahmen geheizter Tetracen- (a,b) und 1,1'-Bitetracen-Monolagen (d,e) bei (0.1 V/300-500 pA). Die Orientierung des Substrates ist durch einen schwarzen Pfeil gekennzeichnet. Höhenprofil an markierter Stelle (c,f).

Die Strukturen aus den STM-Messungen wurden zusätzlich noch mit DFT-Rechnungen von Tetracen, 1,1'-Bitetracen und Peritetracen verglichen (Vgl. Abbildung im Anhang). Alle STM-Aufnahmen wurden mit einer Spannung von -0.1 V aufgenommen. Bei dieser Spannung würden wir erwarten, dass Elektronen aus dem besetzten LUMO-Orbital von Tetracen<sup>(21)</sup> und möglicherweise dem HOMO-Orbital von Peritetracen zur Spitze fließen.

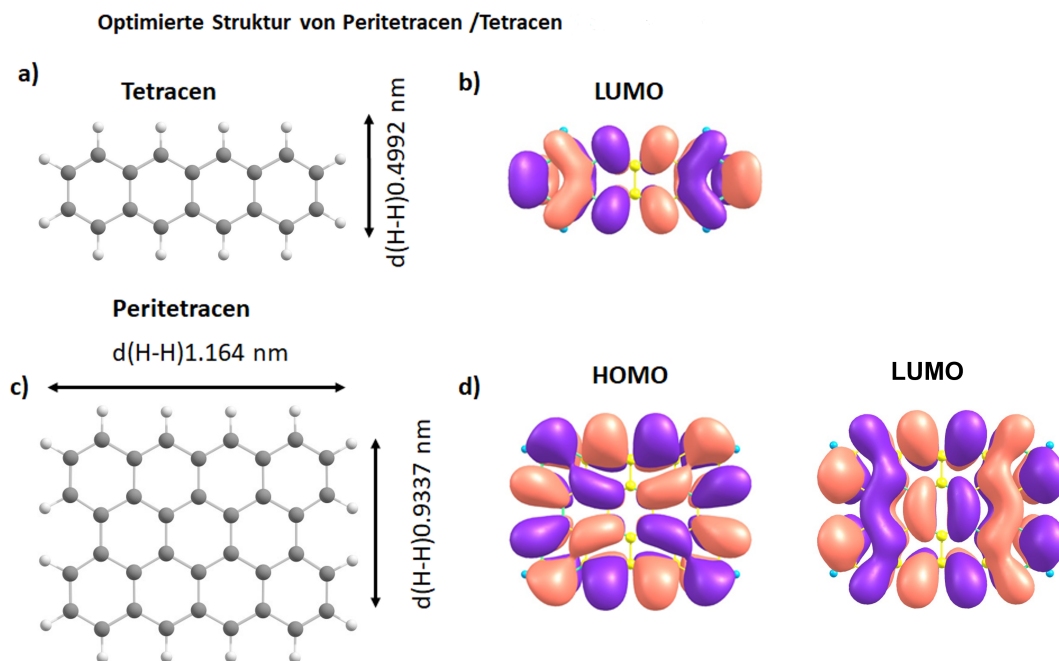


Abbildung 49: Optimierte Struktur von Peritetracen und Tetracen (B3LYP/6-311G\*\*<sup>-</sup>-Theorieniveau) (a,b,c,d).

Deswegen sind die Molekülorbitale des isolierten Moleküls in Abbildung 49 dargestellt. Die Übereinstimmungen zwischen Rechnungen und Experimenten sind gut. Einzig die Einbuchtung in Mitte der 1,1'-Bitetracen Moleküle stimmt nicht mit der Struktur des HOMOs in der Gasphase überein. Dies könnte auf einen Messfehler oder eine nicht ganz vollständig abgelaufene Reaktion hindeuten.

## 5 Zusammenfassung

Diese Dissertation befasst sich mit den elektronischen Eigenschaften und Orientierung von längeren Acenen an der Grenzfläche zu Cu(110) und Ag(110)-Einkristallen, im Film und in der Gasphase, sowie der Oberflächensynthese von Peritetracen auf Cu(110).

Zu diesem Zweck wurden von mir Hexacen- und Heptacendimermoleküle im Arbeitskreis Bettinger hergestellt. Diese konnten im Ultrahochvakuum erhitzt und über organische Molekularstrahldeposition als monomere Acene auf einen hochreinen Einkristall aufgebracht werden. Über die Methoden STM, LEED, XPS, UPS, ARPES und POT konnte die elektronische Struktur und die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche und im Film im Vergleich zu Tetracen und Pentacen untersucht werden. Die C 1s-Rumpfniveaus der Acene in einem über 5 nm dicken Film zeigen deutliche Unterschiede, die mit einer unterschiedlichen stöchiometrischen Zusammensetzung der Kohlenstoffkomponenten (innere und äußere C-Hs und C-Cs) erklärt werden können. Auch an der Grenzfläche zu den Metallsubstraten zeigen sich deutliche Unterschiede in den C 1s-Peaks. Über einen Ladungstransfer vom Metall zum Substrat bildet sich eine asymmetrische Peakform zu höheren Bindungsenergie aus. Über POT-Messungen konnte ein mit der Länge der Acene zunehmender Ladungstransfer auf dem Cu(110)-Substrat beobachtet werden, der den Grenzflächendipol in entscheidender Weise beeinflusst. So ist bei allen Acenen auf beiden Substraten das LUMO gefüllt, bei Hexacen und Heptacen ist zusätzlich noch das LUMO+1 teilweise besetzt. Durch eine ausgeprägte Paulirepulsion wird trotz des großen Ladungstransfers eine negative Änderung der Austrittsarbeit beobachtet. Hinweise auf einen Ladungstransfer konnten aus XAS-Messungen und DFT-Rechnungen ermittelt werden. Auch in der Orientierung der Moleküle auf den beiden Metallsubstraten konnten Unterschiede festgestellt werden. Auf der schwächer wechselwirkenden Silberoberfläche konnten mehr Adsorptionsstrukturen nachgewiesen werden als auf dem Kupfer-Substrat.

Über Photoelektron-Photoion-Koinzidenzspektroskopie konnte zum ersten Mal die

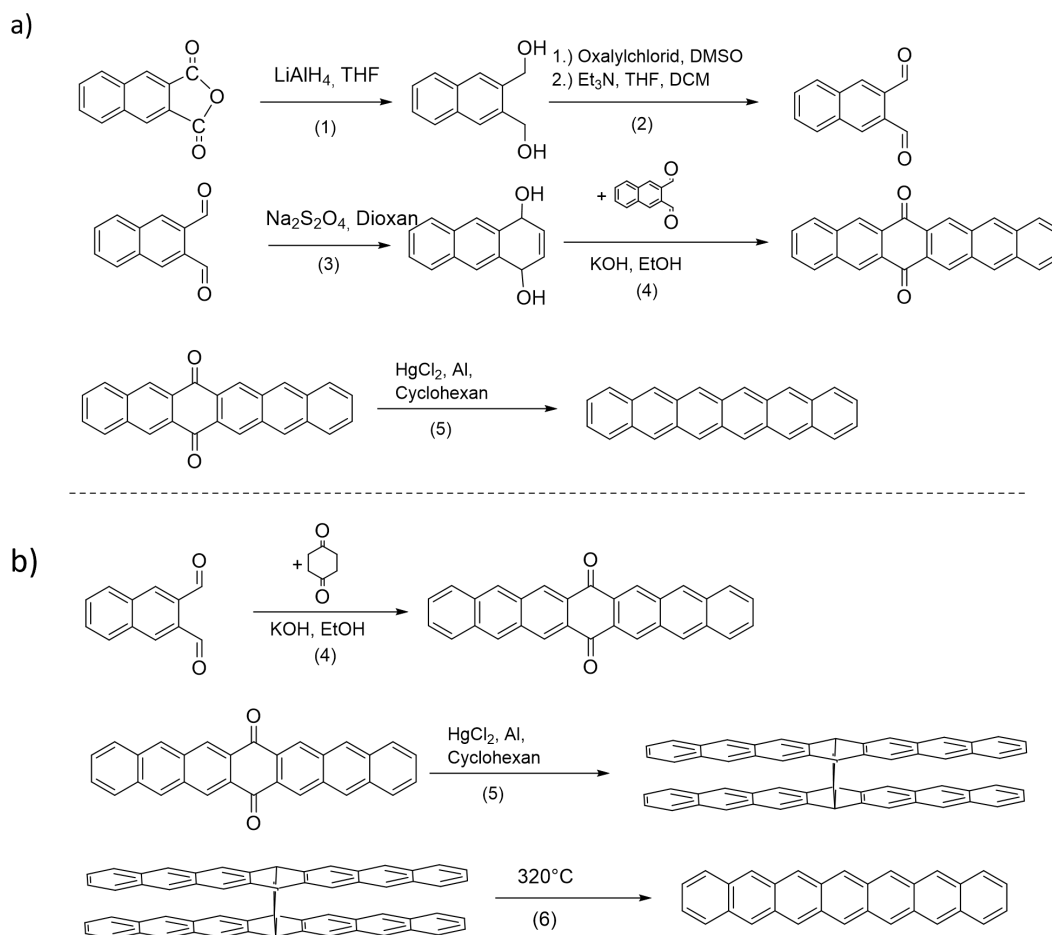
Ionisierungsenergie von Heptacen in der Gasphase gemessen werden. Der Vergleich mit den experimentellen Daten kürzerer Acene und DFT-Rechnungen zeigt, dass die Ionisierungsenergie und die fundamentale Bandlücke mit zunehmender Acenlänge abnimmt, während gleichzeitig die Elektronenaffinität zunimmt. Über die ESR-Messung des erhitzten Diheptacen-Pulvers ist es möglich, Aussagen über die thermische Stabilität und Zersetzung von Diheptacen zu Heptacen zu machen. Im Einklang zur theoretischen Beschreibung der Cycloreversion findet dieser Prozess über eine schrittweise Spaltung des Heptacendimers und über eine biradikalische Zwischenstufe statt, sodass auch größere Mengen unterschiedlicher Dihydroheptacene entstehen können.

Im letzten Teil wurde die Oberflächenreaktion einer 1,1'-Bitetracen-Vorstufe auf einem Cu(110)-Substrat zu Peritetracen untersucht. Die 1,1'-Bitetracen-Moleküle wurden im Vorfeld von John Bauer aus dem Arbeitskreis Bettinger hergestellt. Zunächst wurden die Moleküle auf einen hochreinen Cu(110)-Kristall aufgedampft und für 30 min auf 250 °C geheizt. Anschließend wurde die Probe unter dem Rastertunnelmikroskop untersucht und mit einer Tetracen/Cu(110)-Probe verglichen, die unter gleichen Bedingungen behandelt wurde. Es wurden klare Hinweise auf eine teilweise abgelaufene Oberflächenreaktion zum Peritetracen festgestellt, wohingegen die Tetracenmoleküle beim Erhitzen scheinbar intakt bleiben. Die Stabilität des 1,1'-Bitetracen-Vorläufers unter Ultrahochvakuumssublimationsbedingungen konnte anhand von IR-Messungen bestätigt werden.

# Anhang

## Syntheserouten von Hexacen und Heptacen

Die Synthese von Hexacen (Vgl. Abb.50a) erfolgte über eine 5-stufige Reaktion nach Ref.<sup>(5)</sup>: Im ersten Schritt (1) wird Naphthalindicarbonsäureanhydrid mit  $\text{LiAlH}_4$  zum Naphthalindiyl-2,3-methanol reduziert. Danach findet eine Swern-Reaktion zum Naphthalin-2,3-dialdehyd statt (2). Der nächste Schritt stellt die Reduktion zum 1,4-Anthracendiol dar (3). Die anschließende Aldolreaktion erzeugt das 6,15-Hexacenchinon (4), welches über eine modifizierte MPV-Reduktion zum Hexacen reduziert werden kann (5).



Die Darstellung von Heptacen<sup>(40)</sup> fand analog zur Synthese von Hexacen über

eine vierfache Aldolkondensation mit Cyclohexandion statt (4) (Vgl. Abb.50b). Anders als bei Hexacen wurden bei der Reduktion im nächsten Schritt zwei Heptacendimere hergestellt (5). Diese können über eine thermische [4+4]-Cycloreversion bei 320°C zum Heptacen gespalten werden (6).

## Darstellung der Diheptacene über eine modifizierte Ponndorf-Verley-Reduktion

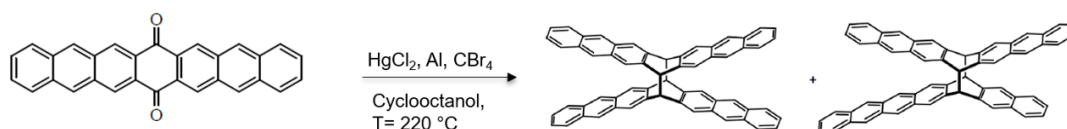


Abbildung 51: Synthese der Diheptacene über eine modifizierte Ponndorf-Verley-Reduktion. Es können  $D_{2h}$ - und  $C_s$ -symmetrische Diheptacene hergestellt werden.

In einem 100-ml Schlenkcolben werden Al-Pulver (200 mg, 7.4 mmol), Tetrabromomethan (17 mg, 51  $\mu\text{mol}$ ) und  $\text{HgCl}_2$  (20 mg, 74  $\mu\text{mol}$ ) in Cyclooctanol (16 ml) unter Argon-Atmosphäre suspendiert. Die Mischung wird im Ölbad bei 205-225 °C für 0.5 h erhitzt. 7,16-Heptacenechinon (400 mg, 0.98 mmol) wird hinzugegeben. Nach 1.5 h wird die Mischung langsam abgekühlt auf 25 °C. Im Anschluss wird das Reaktionsgemisch mit  $\text{HCl}/\text{EtOH}$  (20 ml konz.  $\text{HCl}$  auf 1 l  $\text{EtOH}$ ) hydrolysiert und zentrifugiert. Die Lösung wird verworfen und der Feststoff wird mehrmals mit einer 1:1 Mischung aus Wasser und Ethanol, mit Ethanol und mit Toluol gewaschen bis die Lösung farblos ist. Nach dem Trocknen wird 130 mg der Heptacendimere erhalten (0.17 mmol, 35 %).

IR (KBr  $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ ) 1629, 1445, 1296, 950, 909s, 894, 867, 739s, 466.  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{CDBr}_3$ ,  $\delta/\text{ppm}$ ): 5.25 (m), 5.30 (s), 7.17 (m), 7.25 (m), 7.29 (m), 7.33 (m), 7.55 (s), 7.68 (s), 7.72 (s), 7.85 (m), 8.09 (s), 8.13 (s), 8.32 (s), 8.42 (s).

## Vergleich der Adsorptionsstrukturen von Hexacen auf Ag(110)

Dieser Teil befasst sich mit der Frage, ob das Heizen einer Monolage Hexacen auf Ag(110) einen Einfluss auf die Orientierung der Moleküle hat. Dazu wurden Hexacen-Moleküle im Ultrahochvakuum auf ein sauberes Ag(110)-Substrat bei Raumtemperatur aufgedampft und entweder gleich untersucht oder geheizt und dann mit dem STM untersucht. Der Vergleich der STM und LEED-Messungen einer ungeheizten mit einer geheizten (5 min auf 280 °C) Hexacen-Monolage auf einem Ag(110)-Kristall sind in Abbildung 52 dargestellt.

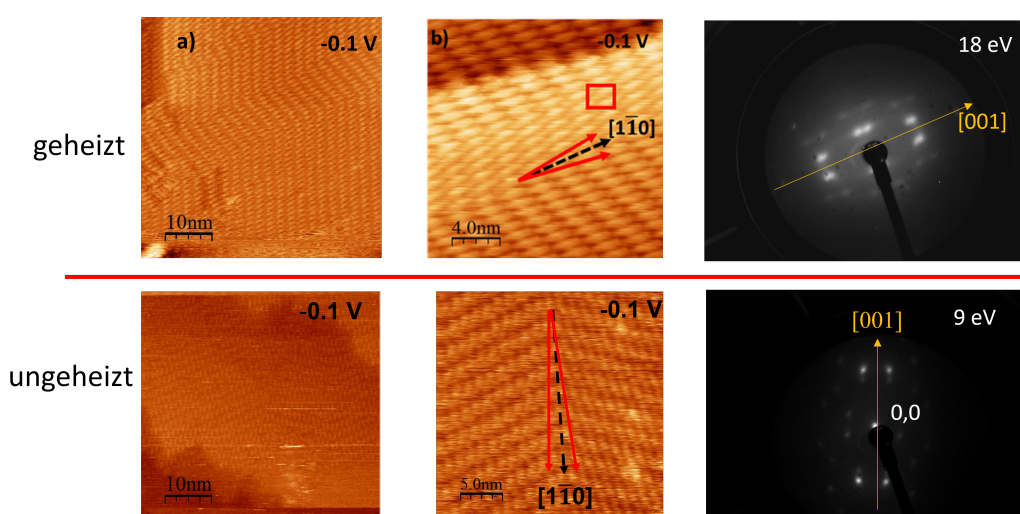


Abbildung 52: Vergleich der geheizten und ungeheizten Hexacen-Monolagen auf Ag(110). STM- und LEED-Aufnahmen.

Weder durch die STM-Messungen (Nahordnung) noch in den LEED-Bildern (Fernordnung) sind nennenswerte Unterschiede zwischen den Orientierungen der adsorbierten Moleküle sichtbar. Möglicherweise können unter anderen Bedingungen (Länge des Heizschritts, Temperatur des Substrates beim Aufdampfen und Temperatur der Probe beim Messen) Unterschiede festgestellt werden.

## Kohn-Sham-Molekülorbitale von Hexacen

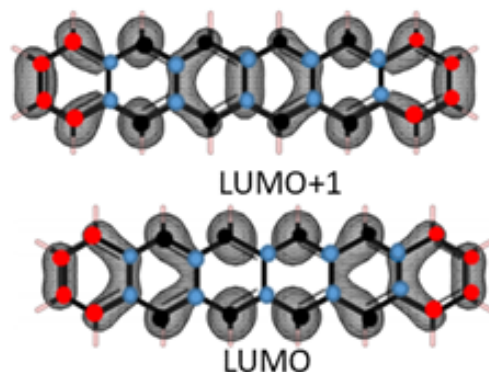


Abbildung 53: Kohn-Sham-Molekülorbitale (LUMO und LUMO+1, GPAW-Methode) des isolierten Hexacen-Moleküls. Die zu unterscheidenden Kohlenstoffspezies sind farbig eingezeichnet.

## Vergleich der Adsorptionshöhe von Hexacen auf Cu(110) und Ag(110)

Die von Andreas Windischbacher berechneten (PBE+D3) vertikalen Adsorptionshöhen der einzelnen Kohlenstoff-Atome zum Metall ( $\text{\AA}$ ) in den experimentell ermittelten Adsorptionsanordnungen (entlang der Cu-Reihen und entlang der Silberreihen mit einer Rotation der Moleküle um  $\pm 6^\circ$ ) sind Abb.54 gezeigt.

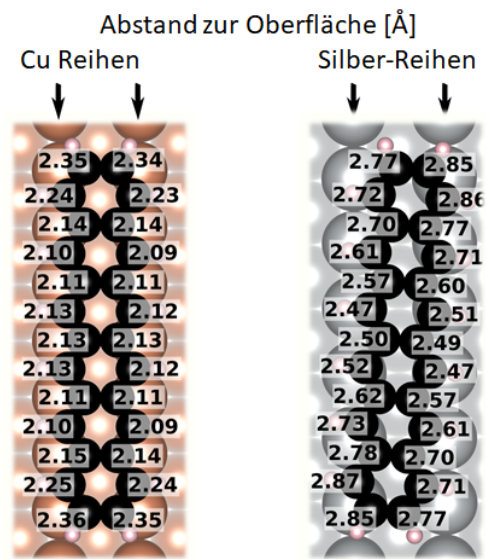


Abbildung 54: Vergleich der Adsorptionshöhen von Hexacen auf Cu(110) und auf Ag(110)

In beiden Fällen konnte an den Enden der Moleküle eine Durchbiegung festgestellt werden, die im Fall von Silber stärker ausgeprägt ist. Die vertikale Distanz zwischen der organischen Verbindung und den Metallen ist signifikant kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radii von Metall und Kohlenstoff. Dies ist ein Indiz für eine starke chemische Bindung (Chemisorption).

## Valenzbandspektren der längeren Acene auf Ag(110) und Cu(110)

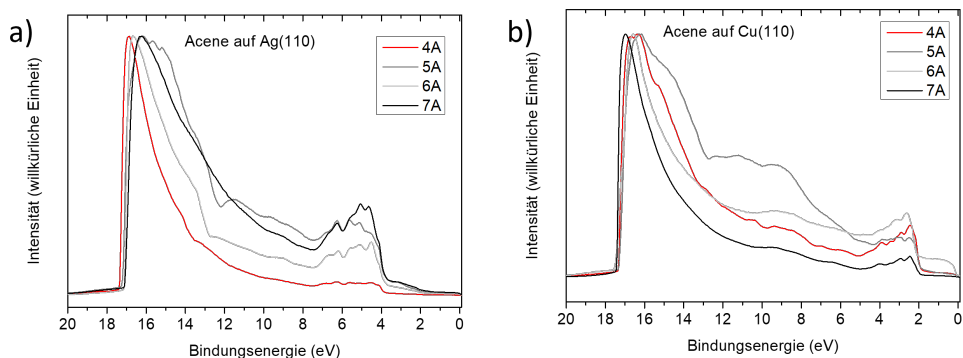


Abbildung 55: Vergleich der Valenzbandspektren von Acen-Monolagen auf Ag(110) (a) und Cu(110) (b) zur Bestimmung der Austrittsarbeit. Alle Spektren wurden mit einer HeI Anregung ( $h\nu = 21.2$  eV) gemessen.

## IR-Messungen von Tetracen und 1,1'-Bitetracen im Vergleich

Abb.56 zeigt den Vergleich der Transmissions- (a) und der PM-IRRAS-Spektren (b) von Tetracen und 1,1'-Bitetracen. Nur geringe Unterschiede sind zwischen den Molekülen im KBr-Pressling zu sehen. Bi4A zeigt zwei zusätzliche Banden im Bereich zwischen  $2500$  und  $3000$   $\text{cm}^{-1}$ . Auch sind die Banden um einige Wellenzahlen verschoben. Deutliche Unterschiede sind in den PM-IRRAS-Spektren zu sehen, so dass eine klare Unterscheidung möglich ist. Dies ist ein klares Indiz, dass das Molekül beim Erhitzen stabil ist und die C-C-Bindung zwischen den beiden Tetracen-Ringen nicht geöffnet wird. Beim Vergleich von Pulver und 10 nm Oberflächenspektrum auf Kupfer fällt auf, dass die Tetracen-Moleküle vermutlich eine Vorzugsorientierung aufweisen. Die Tetracen Moleküle liegen im Festkörper in einem Fischgrätenmuster (*herringbone*) angeordnet vor.

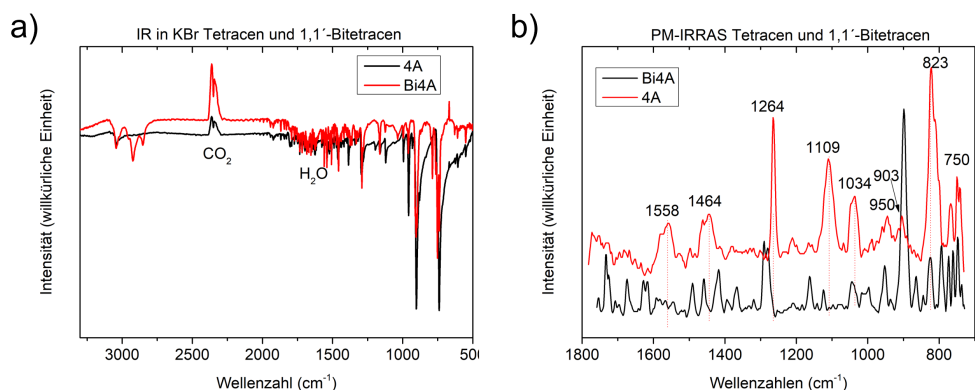


Abbildung 56: Vergleich der PM-IRRAS-Messungen von einer 10 nm dicken Tetracen- und einer 1,1'-Bitetracen-Schicht auf Cu(110).

## XPS- und UPS-Messungen von Bitetracen und Tetracen im Vergleich

Um die Unterschiede in der elektronischen Struktur zu untersuchen wurden UPS- und XPS-Messungen von Tetracen und 1,1'-Bitetracenfilmen (Abb.57), mit einer Schichtdicke von mehr als 4 nm durchgeführt. Im direkten Vergleich der beiden Moleküle kann man nur wenige Unterschiede erkennen: In den Valenzbandspektren sehen wir im Falle von Tetracen Peaks bei 1.7, 3.0, 6.6 und 8.7 eV und bei 1,1'-Bitetracen Peaks bei 1.7, 3.1, 6.6 und 9.1 eV. Zwei zusätzliche Peaks erscheinen im Bereich von 5 und 8 eV im Tetracen-Film. Die C 1s-Spektren des Filmes lassen sich gut mit einem stöchiometrischen Modell aus drei unterschiedlichen Kohlenstoffkomponenten beschreiben.

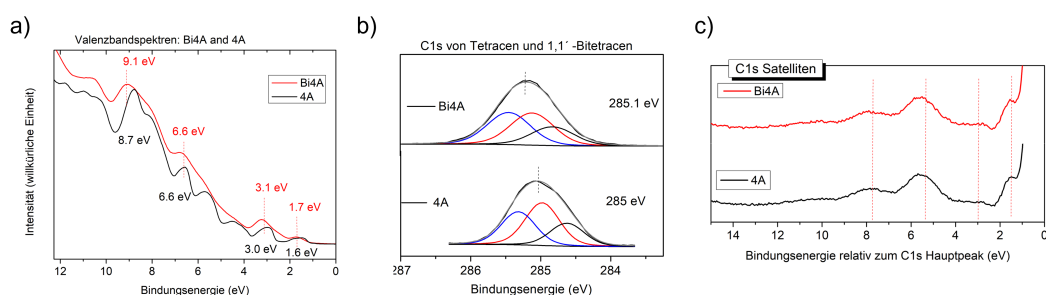


Abbildung 57: UPS- (a) und XPS-Spektren (b,c) von 1,1'-Bitetracen und Tetracen im Vergleich.

Auch die Satellitenstrukturen der C 1s-Peaks unterscheiden sich nicht signifikant. Dies deutet auf eine ähnliche HOMO-LUMO-Bandlücke hin.

### XPS-Spektren von einem 1,1'-Bitetracen-Film, einer Monolage und einer geheizten Monolage im Vergleich

Um die Oberflächenreaktion von 1,1'-Bitetracen zum Peritetracen zu untersuchen wurden XPS-Messungen von einer dicken Schicht, einer Monolage und einer geheizten Monolage durchgeführt (Abb.58). Wieder wurde ein stöchiometrisches Fit-Modell verwendet, um die Peakformen zu beschreiben. Es sollte herausgefunden werden, ob beim Heizen aus einer Monolage 1,1'-Bitetracen ( $C_{36}H_{22}$ ) Peritetracen mit einer anderen chemischen Zusammensetzung ( $C_{36}H_{17}$ ) entsteht.

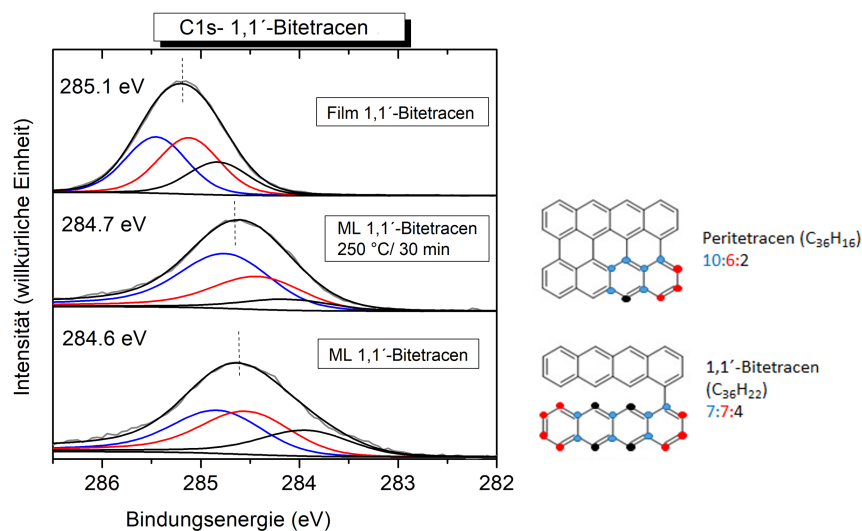


Abbildung 58: C 1s-Niveau von 1,1'-Bitetracen: Film, Monolage und geheizte Monolage mit stöchiometrischem Peak-Fit.

In allen drei Fällen beschreibt der Peak-Fit die experimentellen Daten gut. Dies könnten ein Hinweis auf eine abgelaufene Reaktion sein.

## Linienprofile an STM-Aufnahme von geheizten 1,1'-Bitetracen-Molekülen auf Cu(110)

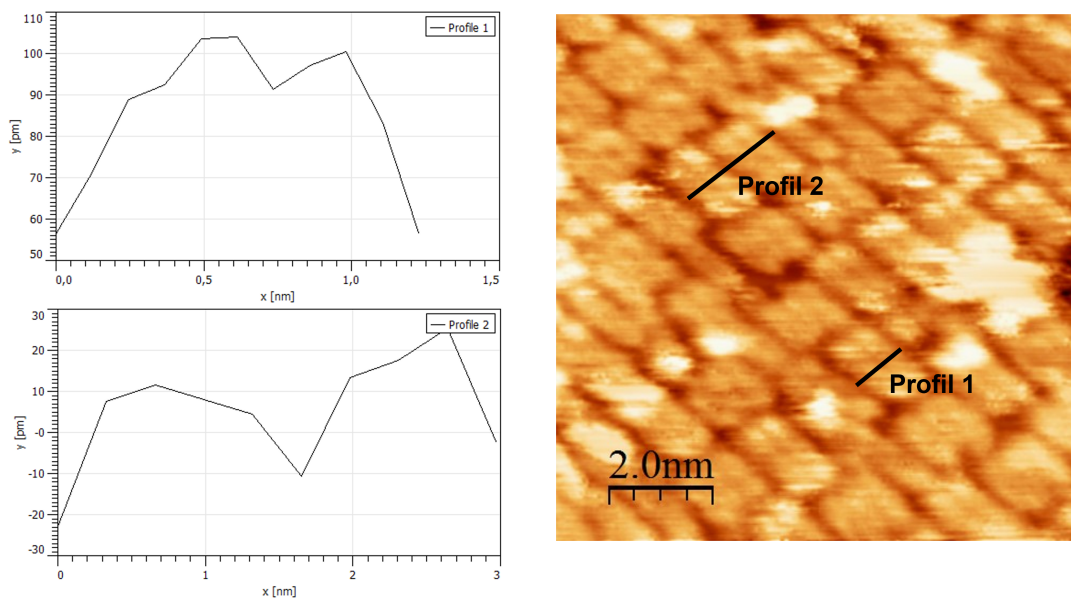


Abbildung 59: Linienprofile an STM-Aufnahme von geheizten 1,1'-Bitetracen-Molekülen auf Cu(110).

## DFT-Rechnungen

### Optimierte Struktur des neutralen Benzolmoleküls

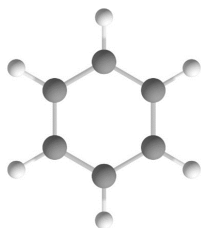


Abbildung 60: Optimierte Struktur des isolierten Benzolmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	0.000000000	1.448583000	0.000000000
C	1.254509000	0.724291000	0.000000000
C	-1.254509000	0.724291000	0.000000000

C	1.254509000	-0.724291000	0.000000000
C	0.000000000	-1.448583000	0.000000000
C	-1.254509000	-0.724291000	0.000000000
H	0.000000000	2.517857000	0.000000000
H	2.180528000	1.258928000	0.000000000
H	-2.180528000	1.258928000	0.000000000
H	2.180528000	-1.258928000	0.000000000
H	0.000000000	-2.517857000	0.000000000
H	-2.180528000	-1.258928000	0.000000000

CBS-QB3 (0 K)= -231.789729 E<sub>h</sub>

### Optimierte Struktur des Benzolradikalkations

C	0.000000000	1.448583000	0.000000000
C	1.254509000	0.724291000	0.000000000
C	-1.254509000	0.724291000	0.000000000
C	1.254509000	-0.724291000	0.000000000
C	0.000000000	-1.448583000	0.000000000
C	-1.254509000	-0.724291000	0.000000000
H	0.000000000	2.517857000	0.000000000
H	2.180528000	1.258928000	0.000000000
H	-2.180528000	1.258928000	0.000000000
H	2.180528000	-1.258928000	0.000000000
H	0.000000000	-2.517857000	0.000000000
H	-2.180528000	-1.258928000	0.000000000

CBS-QB3 (0 K)= -231.446546 E<sub>h</sub>

## Optimierte Struktur des neutralen Naphthalinmoleküls

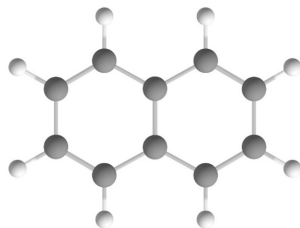


Abbildung 61: Optimierte Struktur des isolierten Naphthalinmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

H	0.000000000	1.241968000	-2.485413000
C	0.000000000	1.243515000	-1.400245000
C	0.000000000	2.429435000	-0.707401000
C	0.000000000	2.429435000	0.707401000
C	0.000000000	1.243515000	1.400245000
C	0.000000000	0.000000000	0.715641000
C	0.000000000	0.000000000	-0.715641000
C	0.000000000	-1.243515000	-1.400245000
C	0.000000000	-2.429435000	-0.707401000
C	0.000000000	-2.429435000	0.707401000
C	0.000000000	-1.243515000	1.400245000
H	0.000000000	3.372263000	-1.242786000
H	0.000000000	3.372263000	1.242786000
H	0.000000000	1.241968000	2.485413000
H	0.000000000	-1.241968000	2.485413000
H	0.000000000	-3.372263000	1.242786000
H	0.000000000	-3.372263000	-1.242786000
H	0.000000000	-1.241968000	-2.485413000

CBS-QB3 (0 K) = -385.150896  $E_h$

## Optimierte Struktur des Naphthalinradikalkations

H	0.000000000	1.242028000	-2.484228000
C	0.000000000	1.234316000	-1.399822000
C	0.000000000	2.447839000	-0.694626000
C	0.000000000	2.447839000	0.694626000
C	0.000000000	1.234316000	1.399822000
C	0.000000000	0.000000000	0.715147000
C	0.000000000	0.000000000	-0.715147000
C	0.000000000	-1.234316000	-1.399822000
C	0.000000000	-2.447839000	-0.694626000
C	0.000000000	-2.447839000	0.694626000
C	0.000000000	-1.234316000	1.399822000
H	0.000000000	3.383803000	-1.239445000
H	0.000000000	3.383803000	1.239445000
H	0.000000000	1.242028000	2.484228000
H	0.000000000	-1.242028000	2.484228000
H	0.000000000	-3.383803000	1.239445000
H	0.000000000	-3.383803000	-1.239445000
H	0.000000000	-1.242028000	-2.484228000

CBS-QB3 (0 K) = -384.850512  $E_h$

## Optimierte Struktur des neutralen Anthracenmoleküls

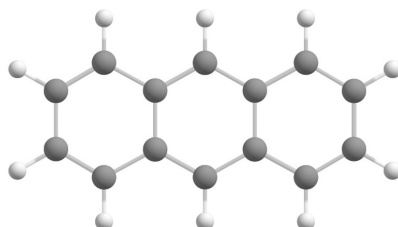


Abbildung 62: Optimierte Struktur des isolierten Anthracenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	0.000000000	2.476537000	1.404833000
C	0.000000000	1.221776000	0.721478000
C	0.000000000	0.000000000	1.401603000
C	0.000000000	1.221776000	-0.721478000
C	0.000000000	0.000000000	-1.401603000
C	0.000000000	-1.221776000	-0.721478000
C	0.000000000	-1.221776000	0.721478000
C	0.000000000	3.654573000	0.712256000
C	0.000000000	2.476537000	-1.404833000
H	0.000000000	0.000000000	-2.487477000
H	0.000000000	-2.476537000	-1.404833000
C	0.000000000	-2.476537000	1.404833000
C	0.000000000	-3.654573000	0.712256000
C	0.000000000	-3.654573000	-0.712256000
H	0.000000000	-2.475615000	-2.489888000
H	0.000000000	-2.475615000	2.489888000
H	0.000000000	-4.599298000	1.244195000
H	0.000000000	-4.599298000	-1.244195000
C	0.000000000	3.654573000	-0.712256000
H	0.000000000	2.475615000	2.489888000
H	0.000000000	0.000000000	2.487477000
H	0.000000000	4.599298000	1.244195000
H	0.000000000	2.475615000	-2.489888000
H	0.000000000	4.599298000	-1.244195000

CBS-QB3 (0 K)= -538.507466 E<sub>h</sub>

### Optimierte Struktur des Anthracenradikalkations

C	0.000000000	2.465146000	1.405042000
C	0.000000000	1.230266000	0.719306000
C	0.000000000	0.000000000	1.403580000

C	0.000000000	1.230266000	-0.719306000
C	0.000000000	0.000000000	-1.403580000
C	0.000000000	-1.230266000	-0.719306000
C	0.000000000	-1.230266000	0.719306000
C	0.000000000	3.661714000	0.701519000
C	0.000000000	2.465146000	-1.405042000
H	0.000000000	0.000000000	-2.488808000
C	0.000000000	-2.465146000	-1.405042000
C	0.000000000	-2.465146000	1.405042000
C	0.000000000	-3.661714000	0.701519000
C	0.000000000	-3.661714000	-0.701519000
H	0.000000000	-2.471250000	-2.489033000
H	0.000000000	-2.471250000	2.489033000
H	0.000000000	-4.602215000	1.238683000
H	0.000000000	-4.602215000	-1.238683000
C	0.000000000	3.661714000	-0.701519000
H	0.000000000	2.471250000	2.489033000
H	0.000000000	0.000000000	2.488808000
H	0.000000000	4.602215000	1.238683000
H	0.000000000	2.471250000	-2.489033000
H	0.000000000	4.602215000	-1.238683000

CBS-QB3 (0 K) = -538.233597  $E_h$

## Optimierte Struktur des neutralen Tetracenmoleküls

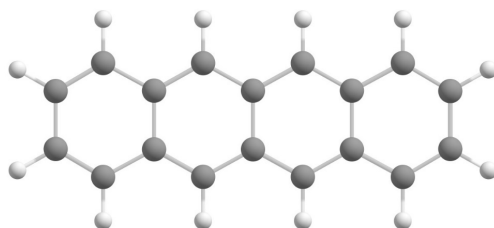


Abbildung 63: Optimierte Struktur des isolierten Tetracenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	0.000000000	3.706503000	1.407169000
C	0.000000000	2.446492000	0.724906000
C	0.000000000	1.233748000	1.404455000
C	0.000000000	2.446492000	-0.724906000
C	0.000000000	1.233748000	-1.404455000
C	0.000000000	0.000000000	-0.725049000
C	0.000000000	0.000000000	0.725049000
C	0.000000000	4.881016000	0.714636000
C	0.000000000	3.706503000	-1.407169000
H	0.000000000	1.234054000	-2.490205000
C	0.000000000	-1.233748000	-1.404455000
C	0.000000000	-1.233748000	1.404455000
C	0.000000000	-2.446492000	0.724906000
C	0.000000000	-2.446492000	-0.724906000
H	0.000000000	-1.234054000	-2.490205000
H	0.000000000	-1.234054000	2.490205000
C	0.000000000	4.881016000	-0.714636000
H	0.000000000	3.706013000	2.492194000
H	0.000000000	1.234054000	2.490205000
H	0.000000000	3.706013000	-2.492194000
C	0.000000000	-3.706503000	1.407169000
C	0.000000000	-3.706503000	-1.407169000

C	0.000000000	-4.881016000	-0.714636000
C	0.000000000	-4.881016000	0.714636000
H	0.000000000	-3.706013000	2.492194000
H	0.000000000	-3.706013000	-2.492194000
H	0.000000000	-5.826642000	1.244927000
H	0.000000000	-5.826642000	-1.244927000
H	0.000000000	5.826642000	-1.244927000
H	0.000000000	5.826642000	1.244927000

CBS-QB3 (0 K)= -691.861143 E<sub>h</sub>

### Optimierte Struktur des Tetracenradikalkations

C	0.000000000	3.693670000	1.407292000
C	0.000000000	2.453772000	0.721416000
C	0.000000000	1.227238000	1.406413000
C	0.000000000	2.453772000	-0.721416000
C	0.000000000	1.227238000	-1.406413000
C	0.000000000	0.000000000	-0.724547000
C	0.000000000	0.000000000	0.724547000
C	0.000000000	4.881050000	0.705895000
C	0.000000000	3.693670000	-1.407292000
H	0.000000000	1.229410000	-2.491458000
C	0.000000000	-1.227238000	-1.406413000
C	0.000000000	-1.227238000	1.406413000
C	0.000000000	-2.453772000	0.721416000
C	0.000000000	-2.453772000	-0.721416000
H	0.000000000	-1.229410000	-2.491458000
H	0.000000000	-1.229410000	2.491458000
C	0.000000000	4.881050000	-0.705895000
H	0.000000000	3.698046000	2.491197000
H	0.000000000	1.229410000	2.491458000

H	0.000000000	3.698046000	-2.491197000
C	0.000000000	-3.693670000	1.407292000
C	0.000000000	-3.693670000	-1.407292000
C	0.000000000	-4.881050000	-0.705895000
C	0.000000000	-4.881050000	0.705895000
H	0.000000000	-3.698046000	2.491197000
H	0.000000000	-3.698046000	-2.491197000
H	0.000000000	-5.823760000	1.239363000
H	0.000000000	-5.823760000	-1.239363000
H	0.000000000	5.823760000	-1.239363000
H	0.000000000	5.823760000	1.239363000

CBS-QB3 (0 K) = -691.607214  $E_h$

### Optimierte Struktur des neutralen Pentacenmoleküls

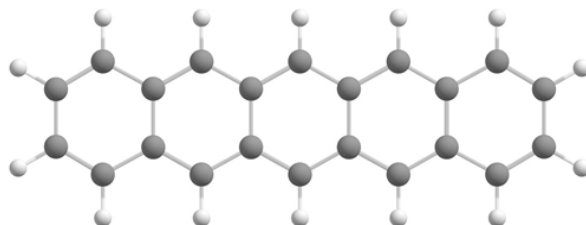


Abbildung 64: Optimierte Struktur des isolierten Pentacenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	2.464267000	1.406075000	0.000044000
C	1.224500000	0.727501000	0.000022000
C	0.000000000	1.406573000	0.000006000
C	1.224500000	-0.727501000	0.000016000
C	0.000000000	-1.406573000	-0.000006000
C	-1.224500000	-0.727501000	-0.000022000
C	-1.224500000	0.727501000	-0.000016000
C	3.672665000	0.726752000	0.000060000

C	2.464267000	-1.406075000	0.000033000
H	0.000000000	-2.492188000	-0.000010000
C	-2.464266000	-1.406075000	-0.000044000
C	-2.464266000	1.406075000	-0.000032000
C	-3.672665000	0.726752000	-0.000054000
C	-3.672665000	-0.726752000	-0.000060000
H	-2.464843000	-2.491791000	-0.000048000
H	-2.464843000	2.491791000	-0.000028000
C	3.672665000	-0.726752000	0.000054000
H	2.464843000	2.491791000	0.000048000
H	0.000000000	2.492188000	0.000010000
C	4.935293000	1.408421000	0.000082000
H	2.464843000	-2.491791000	0.000028000
C	4.935293000	-1.408421000	0.000071000
C	6.108046000	0.715880000	0.000097000
C	6.108046000	-0.715880000	0.000092000
H	4.935044000	2.493432000	0.000086000
H	4.935044000	-2.493432000	0.000066000
H	7.054138000	1.245313000	0.000114000
H	7.054138000	-1.245313000	0.000104000
C	-4.935293000	1.408421000	-0.000071000
C	-4.935293000	-1.408421000	-0.000082000
C	-6.108046000	-0.715880000	-0.000097000
C	-6.108046000	0.715880000	-0.000092000
H	-4.935044000	2.493432000	-0.000066000
H	-4.935044000	-2.493432000	-0.000086000
H	-7.054138000	1.245313000	-0.000104000
H	-7.054138000	-1.245313000	-0.000114000

CBS-QB3 (0 K) = -845.214369  $E_h$

## Optimierte Struktur des Pentacenradikalkations

C	2.453985000	1.407501000	0.000043000
C	1.227064000	0.726608000	0.000022000
C	0.000000000	1.408942000	0.000006000
C	1.227064000	-0.726608000	0.000016000
C	0.000000000	-1.408942000	-0.000006000
C	-1.227064000	-0.726608000	-0.000022000
C	-1.227064000	0.726608000	-0.000016000
C	3.676470000	0.722858000	0.000060000
C	2.453985000	-1.407501000	0.000032000
H	0.000000000	-2.494005000	-0.000010000
C	-2.453985000	-1.407501000	-0.000043000
C	-2.453985000	1.407501000	-0.000032000
C	-3.676470000	0.722858000	-0.000054000
C	-3.676470000	-0.722858000	-0.000060000
H	-2.456450000	-2.492439000	-0.000048000
H	-2.456450000	2.492439000	-0.000028000
C	3.676470000	-0.722858000	0.000054000
H	2.456450000	2.492439000	0.000048000
H	0.000000000	2.494005000	0.000010000
C	4.921176000	1.408589000	0.000082000
H	2.456450000	-2.492439000	0.000028000
C	4.921176000	-1.408589000	0.000070000
C	6.103107000	0.708797000	0.000097000
C	6.103107000	-0.708797000	0.000092000
H	4.924363000	2.492509000	0.000086000
H	4.924363000	-2.492509000	0.000066000
H	7.047081000	1.240190000	0.000114000
H	7.047081000	-1.240190000	0.000104000
C	-4.921176000	1.408589000	-0.000070000

C	-4.921176000	-1.408589000	-0.000082000
C	-6.103107000	-0.708797000	-0.000097000
C	-6.103107000	0.708797000	-0.000092000
H	-4.924363000	2.492509000	-0.000066000
H	-4.924363000	-2.492509000	-0.000086000
H	-7.047081000	1.240190000	-0.000104000
H	-7.047081000	-1.240190000	-0.000114000

CBS-QB3 (0 K) = -844.975132  $E_h$

### Optimierte Struktur des neutralen Hexacenmoleküls

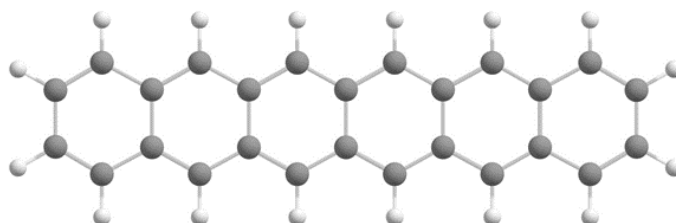


Abbildung 65: Optimierte Struktur des isolierten Hexacenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	0.000000000	3.693409000	1.407003000
C	0.000000000	2.450492000	0.728898000
C	0.000000000	1.230641000	1.407842000
C	0.000000000	2.450492000	-0.728898000
C	0.000000000	1.230641000	-1.407842000
C	0.000000000	0.000000000	-0.729466000
C	0.000000000	0.000000000	0.729466000
C	0.000000000	4.899540000	0.727776000
C	0.000000000	3.693409000	-1.407003000
H	0.000000000	1.230905000	-2.493417000
C	0.000000000	-1.230641000	-1.407842000
C	0.000000000	-1.230641000	1.407842000

C	0.000000000	-2.450492000	0.728898000
C	0.000000000	-2.450492000	-0.728898000
H	0.000000000	-1.230905000	-2.493417000
H	0.000000000	-1.230905000	2.493417000
C	0.000000000	4.899540000	-0.727776000
H	0.000000000	3.694145000	2.492702000
H	0.000000000	1.230905000	2.493417000
C	0.000000000	6.163552000	1.409113000
H	0.000000000	3.694145000	-2.492702000
C	0.000000000	6.163552000	-1.409113000
C	0.000000000	7.335369000	0.716556000
C	0.000000000	7.335369000	-0.716556000
H	0.000000000	6.163443000	2.494115000
H	0.000000000	6.163443000	-2.494115000
H	0.000000000	8.281713000	1.245523000
H	0.000000000	8.281713000	-1.245523000
C	0.000000000	-3.693409000	1.407003000
C	0.000000000	-3.693409000	-1.407003000
C	0.000000000	-4.899540000	-0.727776000
C	0.000000000	-4.899540000	0.727776000
H	0.000000000	-3.694145000	2.492702000
H	0.000000000	-3.694145000	-2.492702000
C	0.000000000	-6.163552000	1.409113000
C	0.000000000	-6.163552000	-1.409113000
C	0.000000000	-7.335369000	0.716556000
C	0.000000000	-7.335369000	-0.716556000
H	0.000000000	-6.163443000	2.494115000
H	0.000000000	-8.281713000	1.245523000
H	0.000000000	-8.281713000	-1.245523000
H	0.000000000	-6.163443000	-2.494115000

CBS-QB3 (0 K)= -998.566774 E<sub>h</sub>

### Optimierte Struktur des Hexacenradikalkations

C	0.000000000	3.680738000	1.408035000
C	0.000000000	2.452497000	0.727500000
C	0.000000000	1.225706000	1.409927000
C	0.000000000	2.452497000	-0.727500000
C	0.000000000	1.225706000	-1.409927000
C	0.000000000	0.000000000	-0.729026000
C	0.000000000	0.000000000	0.729026000
C	0.000000000	4.899619000	0.723990000
C	0.000000000	3.680738000	-1.408035000
H	0.000000000	1.226505000	-2.494956000
C	0.000000000	-1.225706000	-1.409927000
C	0.000000000	-1.225706000	1.409927000
C	0.000000000	-2.452497000	0.727500000
C	0.000000000	-2.452497000	-0.727500000
H	0.000000000	-1.226505000	-2.494956000
H	0.000000000	-1.226505000	2.494956000
C	0.000000000	4.899619000	-0.723990000
H	0.000000000	3.683016000	2.492929000
H	0.000000000	1.226505000	2.494956000
C	0.000000000	6.148235000	1.409409000
H	0.000000000	3.683016000	-2.492929000
C	0.000000000	6.148235000	-1.409409000
C	0.000000000	7.326733000	0.710792000
C	0.000000000	7.326733000	-0.710792000
H	0.000000000	6.150654000	2.493382000
H	0.000000000	6.150654000	-2.493382000
H	0.000000000	8.271497000	1.240927000

H	0.000000000	8.271497000	-1.240927000
C	0.000000000	-3.680738000	1.408035000
C	0.000000000	-3.680738000	-1.408035000
C	0.000000000	-4.899619000	-0.723990000
C	0.000000000	-4.899619000	0.723990000
H	0.000000000	-3.683016000	2.492929000
H	0.000000000	-3.683016000	-2.492929000
C	0.000000000	-6.148235000	1.409409000
C	0.000000000	-6.148235000	-1.409409000
C	0.000000000	-7.326733000	0.710792000
C	0.000000000	-7.326733000	-0.710792000
H	0.000000000	-6.150654000	2.493382000
H	0.000000000	-8.271497000	1.240927000
H	0.000000000	-8.271497000	-1.240927000
H	0.000000000	-6.150654000	-2.493382000

CBS-QB3 (0 K) = -998.336455  $E_h$

### Optimierte Struktur des neutralen Heptacenmoleküls

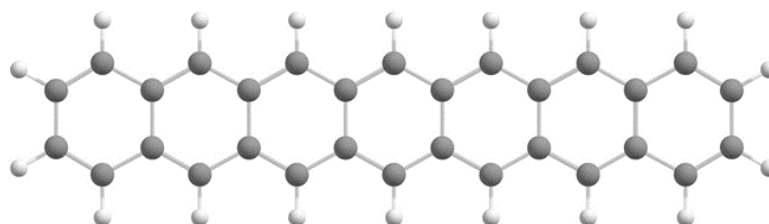


Abbildung 66: Optimierte Struktur des isolierten Heptacenmoleküls (in Å) (CBS-QB3-Theorieniveau).

C	0.000000000	8.562848000	0.716933000
H	0.000000000	7.391517000	2.494500000
C	0.000000000	7.391548000	1.409504000
C	0.000000000	7.391548000	-1.409504000

C	0.000000000	6.126777000	0.728353000
C	0.000000000	8.562848000	-0.716933000
C	0.000000000	6.126777000	-0.728353000
C	0.000000000	4.921885000	1.407537000
H	0.000000000	4.922714000	-2.493227000
H	0.000000000	7.391517000	-2.494500000
C	0.000000000	3.677246000	0.729701000
H	0.000000000	4.922714000	2.493227000
C	0.000000000	2.459893000	1.408600000
C	0.000000000	3.677246000	-0.729701000
H	0.000000000	2.460310000	-2.494155000
C	0.000000000	4.921885000	-1.407537000
C	0.000000000	1.225948000	0.730613000
H	0.000000000	2.460310000	2.494155000
C	0.000000000	0.000000000	1.408926000
C	0.000000000	1.225948000	-0.730613000
C	0.000000000	0.000000000	-1.408926000
C	0.000000000	2.459893000	-1.408600000
C	0.000000000	-1.225948000	0.730613000
H	0.000000000	0.000000000	2.494458000
C	0.000000000	-1.225948000	-0.730613000
H	0.000000000	0.000000000	-2.494458000
C	0.000000000	-2.459893000	-1.408600000
C	0.000000000	-2.459893000	1.408600000
H	0.000000000	-2.460310000	2.494155000
C	0.000000000	-3.677246000	0.729701000
H	0.000000000	-2.460310000	-2.494155000
C	0.000000000	-3.677246000	-0.729701000
C	0.000000000	-4.921885000	1.407537000
C	0.000000000	-4.921885000	-1.407537000
H	0.000000000	-4.922714000	2.493227000

C	0.000000000	-6.126777000	0.728353000
H	0.000000000	-4.922714000	-2.493227000
C	0.000000000	-6.126777000	-0.728353000
C	0.000000000	-7.391548000	1.409504000
C	0.000000000	-7.391548000	-1.409504000
H	0.000000000	-7.391517000	2.494500000
C	0.000000000	-8.562848000	0.716933000
H	0.000000000	-7.391517000	-2.494500000
C	0.000000000	-8.562848000	-0.716933000
H	0.000000000	-9.509331000	-1.245640000
H	0.000000000	-9.509331000	1.245640000
H	0.000000000	9.509331000	1.245640000
H	0.000000000	9.509331000	-1.245640000

CBS-QB3 (0 K) = -1151.919234  $E_h$

### Optimierte Struktur des Heptacenradikalkations

C	0.000000000	8.551357000	0.712205000
H	0.000000000	7.377033000	2.493982000
C	0.000000000	7.375120000	1.409943000
C	0.000000000	7.375120000	-1.409943000
C	0.000000000	6.123451000	0.724893000
C	0.000000000	8.551357000	-0.712205000
C	0.000000000	6.123451000	-0.724893000
C	0.000000000	4.907515000	1.408342000
H	0.000000000	4.909536000	-2.493233000
H	0.000000000	7.377033000	-2.493982000
C	0.000000000	3.677347000	0.728037000
H	0.000000000	4.909536000	2.493233000
C	0.000000000	2.451471000	1.410343000
C	0.000000000	3.677347000	-0.728037000

H	0.000000000	2.452479000	-2.495335000
C	0.000000000	4.907515000	-1.408342000
C	0.000000000	1.226362000	0.730028000
H	0.000000000	2.452479000	2.495335000
C	0.000000000	0.000000000	1.410962000
C	0.000000000	1.226362000	-0.730028000
C	0.000000000	0.000000000	-1.410962000
C	0.000000000	2.451471000	-1.410343000
C	0.000000000	-1.226362000	0.730028000
H	0.000000000	0.000000000	2.496022000
C	0.000000000	-1.226362000	-0.730028000
H	0.000000000	0.000000000	-2.496022000
C	0.000000000	-2.451471000	-1.410343000
C	0.000000000	-2.451471000	1.410343000
H	0.000000000	-2.452479000	2.495335000
C	0.000000000	-3.677347000	0.728037000
H	0.000000000	-2.452479000	-2.495335000
C	0.000000000	-3.677347000	-0.728037000
C	0.000000000	-4.907515000	1.408342000
C	0.000000000	-4.907515000	-1.408342000
H	0.000000000	-4.909536000	2.493233000
C	0.000000000	-6.123451000	0.724893000
H	0.000000000	-4.909536000	-2.493233000
C	0.000000000	-6.123451000	-0.724893000
C	0.000000000	-7.375120000	1.409943000
C	0.000000000	-7.375120000	-1.409943000
H	0.000000000	-7.377033000	2.493982000
C	0.000000000	-8.551357000	0.712205000
H	0.000000000	-7.377033000	-2.493982000
C	0.000000000	-8.551357000	-0.712205000
H	0.000000000	-9.496640000	-1.241545000

H	0.000000000	-9.496640000	1.241545000
H	0.000000000	9.496640000	1.241545000
H	0.000000000	9.496640000	-1.241545000

CBS-QB3 (0 K)= -1151.695989  $E_h$

### Optimierte Geometrie eines isolierten 1,1'-Bitetracenmoleküls

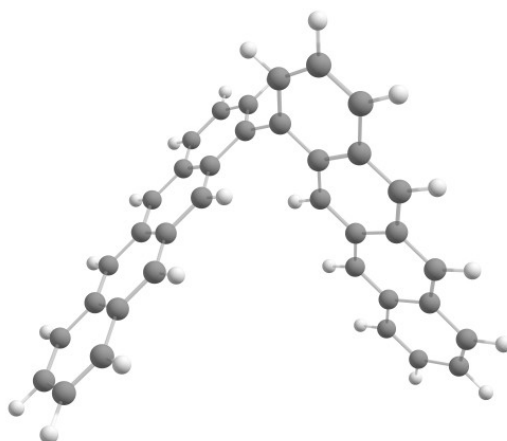


Abbildung 67: Optimierte Struktur eines isolierten 1,1'-Bitetracenmoleküls (in Å)  
(B3LYP/6-311G\*\*<sup>\*</sup>-Theorieniveau).

C	1.834545000	3.454170000	1.060438000
C	0.874593000	3.592899000	0.040918000
C	0.959624000	4.592662000	-0.946928000
C	-0.243689000	2.672457000	0.012174000
C	-1.209102000	2.805895000	-1.003899000
C	-1.116558000	3.794424000	-1.976617000
C	0.001988000	4.716843000	-1.946742000
C	1.743612000	2.458926000	2.027228000
C	-0.330770000	1.670074000	0.997123000
C	-2.044953000	2.113547000	-1.026242000
C	-2.091786000	3.937095000	-3.016330000
C	0.078599000	5.728974000	-2.957896000

C	-0.874593000	5.826494000	-3.928103000
C	-1.976689000	4.916465000	-3.958086000
C	-2.927502000	3.245529000	-3.038314000
C	0.915374000	6.419350000	-2.935169000
C	-0.803186000	6.597617000	-4.686851000
C	-2.722382000	5.012380000	-4.739154000
C	0.630604000	1.528534000	1.991635000
H	2.669243000	4.147753000	1.093186000
H	1.797302000	5.283088000	-0.924763000
C	2.719300000	2.331631000	3.067202000
H	-1.171957000	0.988386000	0.967864000
C	0.557995000	0.494557000	3.000745000
C	2.607659000	1.355823000	4.011035000
C	1.520481000	0.432579000	3.973068000
H	3.548351000	3.031107000	3.087761000
H	3.348980000	1.265443000	4.796896000
H	1.461450000	-0.348031000	4.722985000
C	0.330770000	-1.670074000	0.997123000
C	0.243689000	-2.672457000	0.012174000
C	1.209102000	-2.805895000	-1.003899000
C	-0.874593000	-3.592899000	0.040918000
C	-0.959624000	-4.592662000	-0.946928000
C	-0.001988000	-4.716843000	-1.946742000
C	1.116558000	-3.794424000	-1.976617000
C	-0.630604000	-1.528534000	1.991635000
C	-1.834545000	-3.454170000	1.060438000
H	-1.797302000	-5.283088000	-0.924763000
C	-0.078599000	-5.728974000	-2.957896000
C	2.091786000	-3.937095000	-3.016330000
C	1.976689000	-4.916465000	-3.958086000
C	0.874593000	-5.826494000	-3.928103000

H	-0.915374000	-6.419350000	-2.935169000
H	2.927502000	-3.245529000	-3.038314000
H	2.722382000	-5.012380000	-4.739154000
H	0.803186000	-6.597617000	-4.686851000
C	-1.743612000	-2.458926000	2.027228000
H	1.171957000	-0.988386000	0.967864000
H	2.044953000	-2.113547000	-1.026242000
C	-0.557995000	-0.494557000	3.000745000
H	-2.669243000	-4.147753000	1.093186000
C	-2.719300000	-2.331631000	3.067202000
C	-1.520481000	-0.432579000	3.973068000
C	-2.607659000	-1.355823000	4.011035000
H	-3.548351000	-3.031107000	3.087761000
H	-1.461450000	0.348031000	4.722985000
H	-3.348980000	-1.265443000	4.796896000

$E(\text{RB3LYB}) = -1385.49931416 E_h$

### Optimierte Geometrie eines isolierten Peritetracenmoleküls

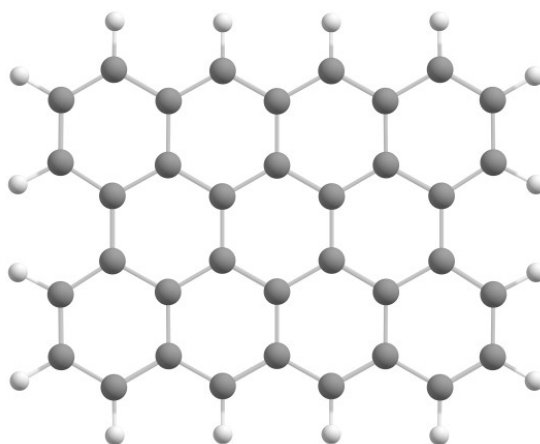


Abbildung 68: Optimierte Struktur eines isolierten Peritetracenmoleküls (in Å)  
(B3LYP/6-311G\*\*-Theorieniveau).

C	0.000000000	1.236155000	0.721763000
C	0.000000000	0.000000000	1.423174000
C	0.000000000	-1.236155000	0.721763000
C	0.000000000	0.000000000	2.868337000
C	0.000000000	-1.227773000	3.552075000
C	0.000000000	-2.449555000	2.874653000
C	0.000000000	-2.463623000	1.431145000
C	0.000000000	2.463623000	1.431145000
C	0.000000000	1.227773000	3.552075000
H	0.000000000	-1.224853000	4.639637000
C	0.000000000	-3.686277000	3.581511000
C	0.000000000	-3.720036000	0.736052000
C	0.000000000	-4.892172000	1.486439000
C	0.000000000	-4.875942000	2.896669000
H	0.000000000	-3.666916000	4.668251000
H	0.000000000	-5.856617000	0.991136000
H	0.000000000	-5.819013000	3.436435000
C	0.000000000	2.449555000	2.874653000
C	0.000000000	3.720036000	0.736052000
H	0.000000000	1.224853000	4.639637000
C	0.000000000	3.686277000	3.581511000
C	0.000000000	4.892172000	1.486439000
C	0.000000000	4.875942000	2.896669000
H	0.000000000	3.666916000	4.668251000
H	0.000000000	5.856617000	0.991136000
H	0.000000000	5.819013000	3.436435000
C	0.000000000	-1.227773000	-3.552075000
C	0.000000000	0.000000000	-2.868337000
C	0.000000000	1.227773000	-3.552075000
C	0.000000000	0.000000000	-1.423174000
C	0.000000000	1.236155000	-0.721763000

C	0.000000000	2.463623000	-1.431145000
C	0.000000000	2.449555000	-2.874653000
C	0.000000000	-2.449555000	-2.874653000
C	0.000000000	-1.236155000	-0.721763000
C	0.000000000	3.720036000	-0.736052000
C	0.000000000	3.686277000	-3.581511000
C	0.000000000	4.875942000	-2.896669000
C	0.000000000	4.892172000	-1.486439000
H	0.000000000	3.666916000	-4.668251000
H	0.000000000	5.819013000	-3.436435000
H	0.000000000	5.856617000	-0.991136000
C	0.000000000	-2.463623000	-1.431145000
H	0.000000000	-1.224853000	-4.639637000
H	0.000000000	1.224853000	-4.639637000
C	0.000000000	-3.686277000	-3.581511000
C	0.000000000	-3.720036000	-0.736052000
C	0.000000000	-4.875942000	-2.896669000
C	0.000000000	-4.892172000	-1.486439000
H	0.000000000	-3.666916000	-4.668251000
H	0.000000000	-5.819013000	-3.436435000
H	0.000000000	-5.856617000	-0.991136000

$$E(\text{RB3LYP}) = -1381.44415080 E_h$$

## Optimierte Geometrie eines isolierten Tetracenmoleküls

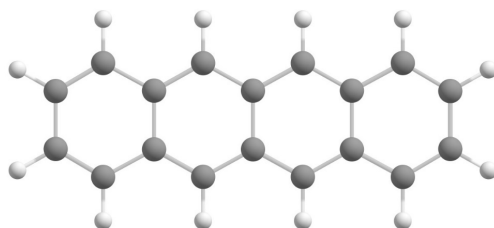


Abbildung 69: Optimierte Struktur eines isolierten Tetracenmoleküls (in Å)  
(B3LYP/6-311G\*\*-Theorieniveau).

C	0.000000000	1.234722000	1.406848000
C	0.000000000	0.000000000	0.726262000
C	0.000000000	-1.234722000	1.406848000
C	0.000000000	0.000000000	-0.726262000
C	0.000000000	-1.234722000	-1.406848000
C	0.000000000	-2.449184000	-0.725952000
C	0.000000000	-2.449184000	0.725952000
C	0.000000000	2.449184000	0.725952000
C	0.000000000	1.234722000	-1.406848000
H	0.000000000	-1.234742000	-2.494436000
C	0.000000000	-3.709475000	-1.409494000
C	0.000000000	-3.709475000	1.409494000
C	0.000000000	-4.886913000	0.715428000
C	0.000000000	-4.886913000	-0.715428000
H	0.000000000	-3.707505000	-2.496370000
H	0.000000000	-3.707505000	2.496370000
H	0.000000000	-5.833944000	1.246906000
H	0.000000000	-5.833944000	-1.246906000
C	0.000000000	2.449184000	-0.725952000
H	0.000000000	1.234742000	2.494436000
H	0.000000000	-1.234742000	2.494436000
C	0.000000000	3.709475000	1.409494000

H	0.000000000	1.234742000	-2.494436000
C	0.000000000	3.709475000	-1.409494000
C	0.000000000	4.886913000	0.715428000
C	0.000000000	4.886913000	-0.715428000
H	0.000000000	3.707505000	2.496370000
H	0.000000000	5.833944000	1.246906000
H	0.000000000	5.833944000	-1.246906000
H	0.000000000	3.707505000	-2.496370000

$$E(\text{RB3LYP}) = 693.208536367 E_h$$

# Abkürzungsverzeichnis

---

<b>Å</b>	Angström
<b>Abb.</b>	Abbildung
<b>Abs.</b>	Absolut
<b>Ag</b>	Silber
<b>ARUPS</b>	Winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie
<b>Cu</b>	Kupfer
<b>DHH</b>	Dihydroheptacen
<b>EA</b>	Elektronenaffinität
$E_b$	Bindungsenergie
<b>DFT</b>	Dichtefunktionaltheorie
$E_f$	Fermienergie
$E_{kin}$	Kinetische Energie
$E_v$	Vakuum-Niveau
<b>FCS</b>	Franck-Condon-Simulation
<b>FWHM</b>	Peakbreite bei halber Signalintensität
$h, \hbar$	Planksches Wirkungsquantum, red. planksches Wirkungsquantum ( $h/2\pi$ )
<b>HOMO</b>	engl. <b>h</b> ighest <b>o</b> ccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital
<b>IE</b>	Ionisierungsenergie
$\vec{k}$	Wellenvektor
<b>LEED</b>	Beugung niederenergetischer Elektronen an Oberflächen
<b>LUMO</b>	engl. <b>l</b> owest <b>u</b> noccupied <b>m</b> olecular <b>o</b> rbital
<b>ms-TPES</b>	Massenselektierte Photoelektronenspektroskopie
<b>OF</b>	Oberfläche
<b>PAK</b>	Polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff
<b>PES</b>	Photoelektronenspektroskopie
<b>POT</b>	Photoelektronen-Orbital-Tomographie
<b>PM-IRRAS</b>	Polarisationsmodulierte Infrarot-Reflektions-Absorptions-Spektroskopie

<b>R</b>	Allgemeine Gaskonstante (8,314 J/K* $\text{mol}$ )
<b>STM</b>	Rastertunnelmikroskopie
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>UHV</b>	Ultrahochvakuum
<b>UPS</b>	UV-Photoelektronenspektroskopie
<b>VUV</b>	Vakuum-Ultraviolettstrahlung
<b>XAS</b>	Röntgenabsorptionsspektroskopie
<b>XPS</b>	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
$\phi$	Austrittsarbeit
$\theta, \phi$	Polar- und Azimutwinkel
$\psi_{b,f}$	Wellenfunktion des Anfangs- und Endzustands
<i>Bi<sub>4</sub>A</i>	1,1'-Bitetracen
<i>4A</i>	Tetracen
<i>5A</i>	Pentacen
<i>6A</i>	Hexacen
<i>7A</i>	Heptacen

---

## Publikationsliste

1. Sättele, M. S., Windischbacher, A., Greulich, K., Egger L., Haags, A., Kirschner, H., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Gottwald, A., Richter, M., Soubatch, S, Tautz, F. S., Ramsey, M. G., Puschnig, P., Koller, G., Bettinger, H.F., Chassé, T., Peisert, H. The influence of the substrate on molecular orientation and interfacial charge transfer: hexacene on Cu(110) and Ag(110), *J. Phys. Chem. C*, **126**, 5036-5045 (2022).
2. Belser, A., Greulich, K., Sättele, M. S., Fingerle, M., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Chassé, T., Peisert, H. Interface properties of CoPc on nanographene-covered Au(111) and the influence of annealing. *Langmuir* **36**, 10750-10761 (2021).
3. Boné, T., Windischbacher, A., Sättele, M. S., Greulich, K., Egger, L., Jauk, T., Lackner, F., Bettinger, H. F., Peisert, H., Chassé, T., Ramsey, M. G., Sterrer, M., Koller, G., Puschnig, P. Demonstrating the impact of the adsorbate orientation on the charge transfer at organic-metal interfaces. *J. Phys. Chem. C* **17**, 9129-9137 (2021).
4. Greulich, K., Belser, A., Bischof, D., Widdascheck, F., Sättele, M. S., Grüninger, P., Bettinger, H. F., Witte, G., Chassé, T., Peisert, H. B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>-substituted nanographene molecules: influence of planarity on the electronic structure and molecular orientation in thin films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **3**, 825-837 (2021).
5. Sättele, M. S., Windischbacher, A., Egger, L., Haags, A., Hurdax, P., Kirschner, H., Gottwald, A., Richter, M., Bocquet, F. C., Soubatch, S., Tautz, F. S., Bettinger, H. F., Peisert, H., Chassé, T., Ramsey, M. G., Puschnig, P., Koller, G. Going beyond pentacene: photoemission tomography of a heptacene mono-

layer on Ag(110). *J. Phys. Chem. C* **5**, 2918-2925 (2021).

6. Greulich, K., Belser, A., Bölke, S., Grüninger, P., Karstens, R., Sättele, M. S., Ovsyannikov, R., Giangrisostomi, E., Basova, T. V., Klyamer, D., Chassé, T., Peisert, H. Charge transfer from organic molecules to molybdenum disulfide: influence of the fluorination of iron phthalocyanine. *J. Phys. Chem. C* **31**, 16990-16999 (2020).
  
7. Cicculo, F., Glaser, M., Sättele, M. S., Lenz, S., Neugebauer, P., Rechkemmer, Y., Slageren, J., Casu, B. Thin film properties and stability of a potential molecular quantum bit based on copper(II).  
*J. Mater. Chem. C* **6**, 8028-8034 (2018).
  
8. Bettinger, H. F., Einholz, R., Göttler A., Sättele, M. S., Schnepf, A., Schrenk, C., Schundelmeier, S., Speiser, B.  
6,6',11,11'-Tetra((triisopropylsilyl)ethynyl)-: anti-[2.2](1,4)tetracenophane: a covalently coupled tetracene dimer and its structural, electrochemical, and photophysical characterization. *Org. Chem. Front.* **5**, 853-860 (2017).

## Literatur

- [1] Tönshoff, C. & Bettinger, H. F. Pushing the limits of acene chemistry: the recent surge of large acenes. *Eur. J. Chem.* **27**, 3193–3212 (2021).
- [2] Yeh, C. N. & Chai, J. D. Role of kekulé and non-kekulé structures in the radical character of alternant polycyclic aromatic hydrocarbons: a TAO-DFT study. *Sci. Rep.* **6**, 30562 (2016).
- [3] Clar, E. Hexacen, ein grüner, einfacher Kohlenwasserstoff (Aromatische Kohlenwasserstoffe, XXIV. Mittel.). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft B* **72**, 1817–1821 (1939).
- [4] Watanabe, M. *et al.* The synthesis, crystal structure and charge-transport properties of hexacene. *Nat. Chem.* **4**, 574–578 (2012).
- [5] Grüninger, P. *et al.* Electronic structure of hexacene and interface properties on Au(110). *J. Phys. Chem. C* . **122**, 19491–19498 (2018).
- [6] Mondal, R., Tönshoff, C., Khon, D., Neckers, D. C. & Bettinger, H. F. Synthesis, stability, and photochemistry of pentacene, hexacene, and heptacene: a matrix isolation study. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14281–14289 (2009).
- [7] Urgel, J. I. *et al.* On-surface light-induced generation of higher acenes and elucidation of their open-shell character. *Nat. Comm.* **10**, 9 (2019).
- [8] Zugermeier, M. *et al.* On-surface synthesis of heptacene and its interaction with a metal surface. *Nanoscale* **9**, 12461–12469 (2017).
- [9] Zuzak, R. *et al.* Nonacene generated by on-surface dehydrogenation. *ACS Nano* **11**, 9321–9329 (2017).
- [10] Zuzak, R. *et al.* Higher acenes by on-surface dehydrogenation: from heptacene to undecacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 10500–10505 (2018).
- [11] Eisenhut, F. *et al.* Dodecacene generated on surface: reopening of the energy gap. *ACS Nano* **14**, 1011–1017 (2020).

- [12] Mishra, S. *et al.* Tailoring bond topologies in open-shell graphene nanostructures. *ACS Nano* **12**, 11917–11927 (2018).
- [13] Rogers, C. *et al.* Closing the nanographene gap: surface-assisted synthesis of peripentacene from 6,6'-bipentacene precursors. *Angew Chem. Int. Ed.* **54**, 15143–15146 (2015).
- [14] Göpel, W. & Ziegler, C. *Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie* (SpringerVieweg / Teubner, 1994).
- [15] Damascelli, A., Hussain, Z. & Shen, Z. X. Angle-resolved photoemission studies of the cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **75**, 473–541 (2003).
- [16] Woodruff, D. *Modern technique of surface science* (Cambridge University Press, 2016), 3 edn.
- [17] Sättele, M. S. *et al.* Hexacene on Cu(110) and Ag(110): Influence of the substrate on molecular orientation and interfacial charge transfer. *J. Phys. Chem. C* . **126**, 5036–5045 (2022).
- [18] Deleuze, M. S., Claes, L., Kryachko, E. S. & François, J. P. Benchmark theoretical study of the ionization threshold of benzene and oligoacenes. *J. Chem. Phys.* **119**, 3106–3119 (2003).
- [19] Hajgató, B., Deleuze, M. S., Tozer, D. J. & De Proft, F. A benchmark theoretical study of the electron affinities of benzene and linear acenes. *J. Chem. Phys.* **129**, 084308 (2008).
- [20] Sättele, M. S. *et al.* Going beyond pentacene: photoemission tomography of a heptacene monolayer on Ag(110). *J. Phys. Chem. C* **125**, 2918–2925 (2021).
- [21] Yang, X. S. *et al.* Coexisting charge states in a unary organic monolayer film on a metal. *J. Phys. Chem. Lett.* **10**, 6438–6445 (2019).
- [22] Boné, T. G. *et al.* Demonstrating the impact of the adsorbate orientation on the charge transfer at organic-metal interfaces. *J. Phys. Chem. C* . **125**, 9129–9137 (2021).

- [23] Ules, T. *et al.* Orbital tomography of hybridized and dispersing molecular overlayers. *Phys. Rev. B* **90**, 8 (2014).
- [24] Horn, S. & Lischka, H. A comparison of neutral and charged species of one- and two-dimensional models of graphene nanoribbons using multireference theory. *J. Chem. Phys.* **142**, 9 (2015).
- [25] Anthony, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 452–483 (2008).
- [26] Anthony, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chemical Reviews* **106**, 5028–5048 (2006).
- [27] Choi, W., Lahiri, I., Seelaboyina, R. & Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: A review. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* **35**, 52–71 (2010).
- [28] Priyadarsini, S., Mohanty, S., Mukherjee, S., Basu, S. & Mishra, M. Graphene and graphene oxide as nanomaterials for medicine and biology application. *J. Nanostructure* **8**, 123–137 (2018).
- [29] Shen, B., Tatchen, J., Sánchez-García, E. & Bettinger, H. F. Evolution of the optical gap in the acene series: undecacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 10506–10509 (2018).
- [30] Cheng, Y. C. *et al.* Three-dimensional band structure and bandlike mobility in oligoacene single crystals: a theoretical investigation. *J. Chem. Phys.* **118**, 3764–3774 (2003).
- [31] Ortmann, F. *et al.* Materials meets concepts in molecule-based electronics. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 1933–1954 (2015).
- [32] Voz, C. *et al.* Optoelectronic devices based on evaporated pentacene films. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **87**, 567–573 (2005).
- [33] Biermann, D. & Schmidt, W. Diels-Alder reactivity of polycyclic aromatic hydrocarbons. 1. Acenes and benzologs. *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3163–3173 (1980).

- [34] Schleyer, P. V., Manoharan, M., Jiao, H. J. & Stahl, F. The acenes: is there a relationship between aromatic stabilization and reactivity? *Org. Lett.* **3**, 3643–3646 (2001).
- [35] Reddy, A. R., Fridman-Marueli, G. & Bendikov, M. Kinetic and thermodynamic stability of acenes: theoretical study of nucleophilic and electrophilic addition. *J. Org. Chem. Res.* **72**, 51–61 (2007).
- [36] Einstein, A. Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt. *Annalen der Physik* **322**, 132–148 (1905).
- [37] Jiang, D. & Dai, S. Circumacenes versus periacenes: HOMO-LUMO gap and transition from nonmagnetic to magnetic ground state with size. *Chem. Phys. Lett.* **466**, 72–75 (2008).
- [38] Simonov, K. A. *et al.* From graphene nanoribbons on Cu(111) to nanographene on Cu(110): critical role of substrate structure in the bottom-up fabrication strategy. *ACS Nano* **9**, 8997–9011 (2015).
- [39] Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater. Interfaces* **14**, 99–117 (2002).
- [40] Einholz, R. *et al.* Heptacene: characterization in solution, in the solid state, and in films. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4435–4442 (2017).
- [41] Solà, M. Forty years of clar’s aromatic  $\pi$ -sextet rule. *Frontiers in Chemistry* **1**, 8 (2013).
- [42] Clar, E. *The aromatic sextet*, vol. 2 (John Wiley and Sons, London, New York, Sydney, Toronto, 1972).
- [43] Hückel, E. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Zeitschrift für Physik* **70**, 204–286 (1931).

- [44] Bendikov, M. *et al.* Oligoacenes: theoretical prediction of open-shell singlet diradical ground states (vol 126, pg 7416, 2004). *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 10493–10493 (2004).
- [45] Hachmann, J., Dorando, J. J., Avilés, M. & Chan, G. K. L. The radical character of the acenes: a density matrix renormalization group study. *J. Chem. Phys.* **127**, 134309 (2007).
- [46] Bendikov, M., Wudl, F. & Perepichka, D. F. Tetrathiafulvalenes, oligoacenes, and their buckminsterfullerene derivatives: the brick and mortar of organic electronics. *Chem. Rev.* **104**, 4891–4945 (2004).
- [47] Tönshoff, C. & Bettinger, H. F. Photogeneration of octacene and nonacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4125–4128 (2010).
- [48] Djurovich, P. I., Mayo, E. I., Forrest, S. R. & Thompson, M. E. Measurement of the lowest unoccupied molecular orbital energies of molecular organic semiconductors. *Org. Electron.* **10**, 515–520 (2009).
- [49] Brédas, J. L., Beljonne, D., Coropceanu, V. & Cornil, J. Charge-transfer and energy-transfer processes in  $\pi$ -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chem. Rev.* **104**, 4971–5003 (2004).
- [50] Miyazaki, T. *et al.* Heptacene: Synthesis and its hole-transfer property in stable thin films. *Eur. J. Chem.* **27**, 10677–10684 (2021).
- [51] Chow, T. J. Hexacene: synthesis, properties and future perspectives. *Chem. Rec.* **15**, 1137–1139 (2015).
- [52] Marschalk, C. Linear hexacenes. *Bulletin de la Société Chimique de France* **6**, 1112 (1939).
- [53] Campbell, R. B., Monteath Robertson, J. & Trotter, J. The crystal and molecular structure of pentacene. *Acta Crystallogr.* **14**, 705–711 (1961).
- [54] Jančařík, A., Holec, J., Nagata, Y., Šámal, M. & Gourdon, A. Preparative-scale synthesis of nonacene. *Nat. Commun.* **13**, 1–7 (2022).

- [55] Grüninger, P. *et al.* Highly oriented hexacene molecules grown in thin films on Cu(110)-(2 x 1)O. *J. Phys. Chem. C* **123**, 27672–27680 (2019).
- [56] Mondal, R., Shah, B. K. & Neckers, D. C. Photogeneration of heptacene in a polymer matrix. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9612–9613 (2006).
- [57] Fang, T. *Heptacene, Octacene, Nonacene and related Polymers*. Thesis (1986).
- [58] Krüger, J. *et al.* Decacene: on-surface generation. *Angew Chem. Int. Ed.* **56**, 11945–11948 (2017).
- [59] Colazzo, L. *et al.* On-surface synthesis of heptacene on Ag(001) from brominated and non-brominated tetrahydroheptacene precursors. *ChemComm.* **54**, 10260–10263 (2018).
- [60] Franco-Cañellas, A., Duhm, S., Gerlach, A. & Schreiber, F. Binding and electronic level alignment of  $\pi$ -conjugated systems on metals. *Rep. Prog. Phys* **83**, 066501 (2020).
- [61] Duhm, S. *et al.* Pentacene on Ag(111): correlation of bonding distance with intermolecular interaction and order. *ACS Appl. Mater.* **5**, 9377–9381 (2013).
- [62] Koch, N. *et al.* Adsorption-induced intramolecular dipole: correlating molecular conformation and interface electronic structure. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7300–7304 (2008).
- [63] Siegbahn, K. *et al.* Esca, atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy. *Nova Acta Regiae Societatis Scientiarum Upsaliensis* **20**, 1–282 (1967).
- [64] Hertz, H. Ueber einen Einfluss des ultravioletten Lichtes auf die elektrische Entladung. *Annalen der Physik* **267**, 983–1000 (1887).
- [65] Hallwachs, W. Ueber den Einfluss des Lichtes auf elektrostatisch geladene Körper. *Annalen der Physik* **269**, 301–312 (1888).
- [66] Koopmans, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. *Physica* **1**, 104–113 (1934).

- [67] Crispin, X. *et al.* Characterization of the interface dipole at organic/metal interfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 8131–8141 (2002).
- [68] Knupfer, M. & Peisert, H. Electronic properties of interfaces between model organic semiconductors and metals. *Phys. Status Solidi A* **201**, 1055–1074 (2004).
- [69] Ishii, H., Sugiyama, K., Ito, E. & Seki, K. Energy level alignment and interfacial electronic structures at organic/metal and organic/organic interfaces (vol 11, pg 605, 1999). *Adv. Mater.* **11**, 972–972 (1999).
- [70] Malek, A. & Eikerling, M. H. Chemisorbed oxygen at Pt(111): a dft study of structural and electronic surface properties. *Electrocatalysis* **9**, 370–379 (2018).
- [71] Koller, G. *et al.* Intra- and intermolecular band dispersion in an organic crystal. *Science* **317**, 351–355 (2007).
- [72] Offenbacher, H. *et al.* Orbital tomography: molecular band maps, momentum maps and the imaging of real space orbitals of adsorbed molecules. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **204**, 92–101 (2015).
- [73] Ueno, N. & Kera, S. Electron spectroscopy of functional organic thin films: deep insights into valence electronic structure in relation to charge transport property (vol 83, pg 490, 2008). *Prog. Surf. Sci.* **87**, 291–291 (2012).
- [74] Yamane, H. *et al.* Intermolecular energy-band dispersion in PTCDA multilayers. *Phys. Rev. B* **68**, 033102 (2003).
- [75] Weiss, S. *et al.* Exploring three-dimensional orbital imaging with energy-dependent photoemission tomography. *Nat. Commun.* **6**, 8 (2015).
- [76] Puschnig, P. *et al.* Reconstruction of molecular orbital densities from photoemission data. *Science* **326**, 702–706 (2009).
- [77] Feibelman, P. J. & Eastman, D. E. Photoemission spectroscopy-correspondence between quantum theory and experimental phenomenology. *Phys. Rev. B* **10**, 4932–4947 (1974).

- [78] Bradshaw, A. M. & Woodruff, D. P. Molecular orbital tomography for adsorbed molecules: is a correct description of the final state really unimportant? *New J. Phys.* **17**, 013033 (2015).
- [79] Haag, N. *et al.* Signatures of an atomic crystal in the band structure of a  $c_{60}$  thin film. *Phys. Rev. B* **101**, 165422 (2020).
- [80] Schüler, M. *et al.* Local berry curvature signatures in dichroic angle-resolved photoelectron spectroscopy from two-dimensional materials. *Sci. Adv.* **6**, 2730 (2020).
- [81] Egger, L. *et al.* Can photoemission tomography be useful for small, strongly-interacting adsorbate systems? *New J. Phys.* **21**, 043003 (2019).
- [82] Puschnig, P. *et al.* Orbital tomography: deconvoluting photoemission spectra of organic molecules. *Phys. Rev. B* **84**, 8 (2011).
- [83] Yang, X. S. *et al.* Identifying surface reaction intermediates with photoemission tomography. *Nat. Commun.* **10**, 6 (2019).
- [84] Wallauer, R. *et al.* Tracing orbital images on ultrafast time scales. *Science* **371**, 1056–1059 (2021).
- [85] Stöhr, J. & Outka, D. A. Determination of molecular orientations on surfaces from the angular-dependence of near-edge x-ray absorption fine-structure spectra. *Phys. Rev. B* **36**, 7891–7905 (1987).
- [86] Stöhr, J. *NEXAFS Spectroscopy* (Springer, 1992).
- [87] Bardeen, J. Tunnelling from a many-particle point of view. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57–59 (1961).
- [88] Tersoff, J. & Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **31**, 805–813 (1985).
- [89] Oura, K., Lifshits, V. G., Saranin, A. A., Zotov, A. & Katayama, M. *Surf. Sci.* (Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2003), 1 edn.

- [90] Frisch, M. *et al.* Gaussian 16, Rev. C.01. (24. Juli 2019).
- [91] Montgomery, J. A., Frisch, M. J., Ochterski, J. W. & Petersson, G. A. A complete basis set model chemistry. VII. Use of the minimum population localization method. *J. Chem. Phys.* **112**, 6532–6542 (2000).
- [92] Neese, F. The orca program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 73–78 (2012).
- [93] Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **38**, 3098–3100 (1988).
- [94] Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *Chem. Phys.* **98**, 5648–5652 (1993).
- [95] Weigend, F. & Ahlrichs, R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297–3305 (2005).
- [96] Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* **47**, 558–561 (1993).
- [97] Kresse, G. & Joubert, D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical review. B* **59**, 1758–1775 (1999).
- [98] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple (vol 77, pg 3865, 1996). *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396–1396 (1997).
- [99] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *J. Chem. Phys.* **132**, 19 (2010).
- [100] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* **50**, 17953–17979 (1994).
- [101] Hesse, R., Chassé, T., Streubel, P. & Szargan, R. Error estimation in peak-shape analysis of XPS core-level spectra using UNIFIT 2003: how significant are the results of peak fits? *Surf. Interface Anal* **36**, 1373–1383 (2004).

- [102] Horcas, I. *et al.* WSXM: a software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 8 (2007).
- [103] Gozem, S. & Krylov, A. I. The ezSpectra suite: an easy-to-use toolkit for spectroscopy modeling. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 1–22 (2021).
- [104] Yeh, I., J. J.; Lindau. Atomic subshell photoionization cross sections and asymmetry parameters:  $1 \leq Z \leq 103$ . *At. Data Nucl. Data Tables* **32**, 1–155 (1985).
- [105] Seah, M. P. & Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1**, 2–11 (1979).
- [106] Siegrist, T. *et al.* Enhanced physical properties in a pentacene polymorph. *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1732–1736 (2001).
- [107] Giangrisostomi, E. *et al.* Low dose photoelectron spectroscopy at BESSY II: electronic structure of matter in its native state. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **224**, 68–78 (2018).
- [108] Broekman, L. *et al.* First results from a second generation toroidal electron spectrometer. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **144**, 1001–1004 (2005).
- [109] Johnson, M., Bodi, A., Schulz, L. & Gerber, T. Vacuum ultraviolet beamline at the swiss light source for chemical dynamics studies. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A* **610**, 597–603 (2009).
- [110] Alagia, M. *et al.* Core-shell photoabsorption and photoelectron spectra of gas-phase pentacene: experiment and theory. *J. Chem. Phys.* **122**, 124305 (2005).
- [111] Peisert, H., Kolacyak, D. & Chassé, T. Site-specific charge-transfer screening at organic/metal interfaces. *J. Phys. Chem. C* **113**, 19244–19250 (2009).

- [112] García-Lastra, J. M., Rostgaard, C., Rubio, A. & Thygesen, K. S. Polarization-induced renormalization of molecular levels at metallic and semiconducting surfaces. *Phys. Rev. B* **80**, 245427 (2009).
- [113] Deng, W. Q. & Goddard, W. A. Predictions of hole mobilities in oligoacene organic semiconductors from quantum mechanical calculations. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8614–8621 (2004).
- [114] Ruiz, R. *et al.* Pentacene ultrathin film formation on reduced and oxidized Si surfaces. *Phys. Rev. B* **67**, 125406 (2003).
- [115] Meyer zu Heringdorf, F. J., Reuter, M. C. & Tromp, R. M. Growth dynamics of pentacene thin films. *Nature* **412**, 517–20 (2001).
- [116] Rocco, M. L. M. *et al.* Electronic relaxation effects in condensed polyacenes: a high-resolution photoemission study. *Chem. Phys.* **129**, 8 (2008).
- [117] McDonald, O., Cafolla, A. A., Li, Z. S. & Hughes, G. Synchrotron photoemission studies of pentacene films on Cu(110). *Surf. Sci.* **600**, 1909–1916 (2006).
- [118] Takasugi, K. & Yokoyama, T. Coverage induced structural transformations of tetracene on Ag(110). *Chem. Phys.* **144**, 7 (2016).
- [119] Huang, H. *et al.* Coverage dependence of the structure of tetracene on Ag(110). *J. Condens. Matter Phys.* **20**, 315010 (2008).
- [120] Wang, Y. L. *et al.* Structural evolution of pentacene on a Ag(110) surface. *Phys. Rev. B* **69**, 5 (2004).
- [121] Chen, Q., McDowall, A. J. & Richardson, N. V. Ordered structures of tetracene and pentacene on Cu(110) surfaces. *Langmuir* **19**, 10164–10171 (2003).
- [122] Krüger, J. *et al.* Electronic resonances and gap stabilization of higher acenes on a gold surface. *ACS Nano* **12**, 8506–8511 (2018).
- [123] Garnier, F. Thin-film transistors based on organic conjugated semiconductors. *Chem. Phys.* **227**, 253–262 (1998).

- [124] Roberson, L. B. *et al.* Pentacene disproportionation during sublimation for field-effect transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3069–3075 (2005).
- [125] Northrop, B. H., Norton, J. E. & Houk, K. N. On the mechanism of peripentacene formation from pentacene: computational studies of a prototype for graphene formation from smaller acenes. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 6536–6546 (2007).
- [126] Zade, S. S. *et al.* Products and mechanism of acene dimerization. A computational study. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10803–10816 (2011).
- [127] Abe, M. Diradicals. *Chem. Rev.* **113**, 7011–7088 (2013).
- [128] London, A. E. *et al.* A high-spin ground-state donor-acceptor conjugated polymer. *Sci. Adv.* **5**, 1–9 (2019).
- [129] Boschi, R., Clar, E. & Schmidt, W. Photoelektron-spectra of polynuclear aromatics 3. Effect of nonplanarity in sterically overcrowded aromatic-hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **60**, 4406–4418 (1974).
- [130] Clar, E. & Schmidt, W. Correlations between photoelectron and phosphorescence spectra of polycyclic hydrocarbons. *Tetrahedron* **32**, 2563–2566 (1976).
- [131] Schmidt, W. Photoelectron-spectra of polynuclear aromatics. 5. Correlation with ultraviolet-absorption spectra in catacondensed series. *J. Chem. Phys.* **66**, 828–845 (1977).
- [132] Burrow, P. D., Michejda, J. A. & Jordan, K. D. Electron transmission study of the temporary negative-ion states of selected benzenoid and conjugated aromatic-hydrocarbons. *Chem. Phys.* **86**, 9–24 (1987).
- [133] Schiedt, J. & Weinkauff, R. Photodetachment photoelectron spectroscopy of mass selected anions: anthracene and the anthracene-H<sub>2</sub>O cluster. *Chem. Phys. Lett.* **266**, 201–205 (1997).
- [134] Chen, E. S. & Chen, E. C. M. Electron-capture detector and multiple negative ions of aromatic hydrocarbons. *J. Chromatogr. A* **952**, 173–183 (2002).

- [135] Crocker, L., Wang, T. B. & Kebarle, P. Electron-affinities of some polycyclic aromatic-hydrocarbons, obtained from electron-transfer equilibria. *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 7818–7822 (1993).
- [136] Bredas, J.-L. Mind the gap! *Mater. Horiz.* **1**, 17–19 (2014).
- [137] Zöphel, L. *et al.* Toward the peri-pentacene framework. *Eur. J. Chem.* **19**, 17821–17826 (2013).
- [138] Zhang, X. J., Li, J. L., Qu, H., Chi, C. Y. & Wu, J. S. Fused bispentacenequinone and its unexpected michael addition. *Org. Lett.* **12**, 3946–3949 (2010).
- [139] Ye, Q. & Chi, C. Y. Recent highlights and perspectives on acene based molecules and materials. *Chem. Mater.* **26**, 4046–4056 (2014).
- [140] Sun, Z., Ye, Q., Chi, C. Y. & Wu, J. S. Low band gap polycyclic hydrocarbons: from closed-shell near infrared dyes and semiconductors to open-shell radicals. *Chem. Soc. Rev.* **41**, 7857–7889 (2012).
- [141] Jassas, R. S. *et al.* Scholl reaction as a powerful tool for the synthesis of nanographenes: a systematic review. *RSC Adv.* **11**, 32158–32202 (2021).
- [142] Müller, K. *et al.* Multimorphism in molecular monolayers: pentacene on Cu(110). *Phys. Rev. B* **79**, 245421 (2009).

## Danksagung

Meinen größten Dank möchte ich **Herrn Prof. Dr. Thomas Chassé**, **Herrn Prof. Dr. Holger F. Bettinger** und **Herrn Prof. Dr. Heiko Peisert** für die Betreuung meiner Arbeit, den wissenschaftlichen Input und die Hilfe beim Anfertigen der Veröffentlichungen aussprechen. Ich bin dankbar für alles was ich in dieser Zeit lernen durfte, für die Chance eine Doktorarbeit anfertigen zu dürfen, sowie für die gewährten Freiheiten während dieser Zeit.

Bedanken möchte ich mich auch bei unseren Kooperationspartnern aus Graz und Jülich. Insbesondere **Herrn Prof. Dr. Georg Koller**, **Dr. Larissa Egger**, **Dr. Sergey Suboutch** und **Anja Haags** für die angenehmen Messzeiten und gute Zusammenarbeit. **Andreas Windischbacher** gilt mein besonderer Dank für die zahlreichen Diskussionen sowie für die Zusammenarbeit und Hilfe bei meinen Projekten.

Dankbar bin ich auch den Mitarbeitern des **BESSY II**, speziell **Dr. Ruslan Ovsyanikov**, für den technisch *reibungslosen* Ablauf bei den Messungen am Elektronenspeicherring in Berlin-Adlershof. Auch danke ich **Dr. Patrick Hemberger** von der **Swiss Light Source** für seine Unterstützung bei meiner Messzeit und seine Hilfe bei der Auswertung der Ergebnisse.

Dem Arbeitskreis Chassé danke ich für die kollegiale Atmosphäre, insbesondere **Ivana Mirsc**, **Dustin Quinones**, **Sven Bölke** und **Katharina Greulich** für ihre tatkräftige Mitarbeit in allen Bereichen des Arbeitskreises und die Einführung ins STM.

Ich danke auch allen aktuellen und früheren Mitarbeitern des Arbeitskreis Bettinger, vor allem **Virinder Bhagat** und **Divanshu Gupta** für die zahlreichen *friday traditions*. **John Bauer** danke ich für die Synthese der 1,1'-Bitetracenmoleküle. **Maren Klein** danke ich für dafür, dass sie mein Projekt weiterführt, und **Dr. Peter Grüninger**, dass er mich in das Thema eingearbeitet hat.

Zuletzt gilt mein Dank meinen **Eltern** und meinem Mann **Jan Philipp Wagner**,  
die mich in den vergangenen Jahren unterstützt haben.