

Beobachtung und Anregung von Oberflächenreaktionen mit dem Rastertunnelmikroskop

Ludwig Bartels

Univ. of California, Riverside

- Rastertunnelmikroskopie
- Untersuchung von Methoden der Organischen Chemie anhand einzelner Moleküle
- Die Diffusionsdynamik von CO auf Kupferoberflächen
- Zusammenfassung



Beobachtung und Anregung von Oberflächenreaktionen mit dem Rastertunnelmikroskop

- Rastertunnelmikroskopie
- Untersuchung von Methoden
der Organischen Chemie
anhand einzelner Moleküle
- Die Diffusionsdynamik von
CO auf Kupferoberflächen
- Zusammenfassung

Dank an:

Dr. Kin Wong

Dr. Rao Bommisetty

Dr. Anwei Liu

Dr. Viatcheslav Grebenev

Dr. Ernst Knoesel

Dr. Jiangwei Ma

Dr. Andreas Thoß

Dr. Daniel Vempaire

Ki-Young Kwon

Robert Perry

Erick Ulin-Avila

Xing Lin

Tong Jiao

Qibin Zhang

Jintao Zhang

Casey Dugger

Sara Dirvianskis

Greg Pawin

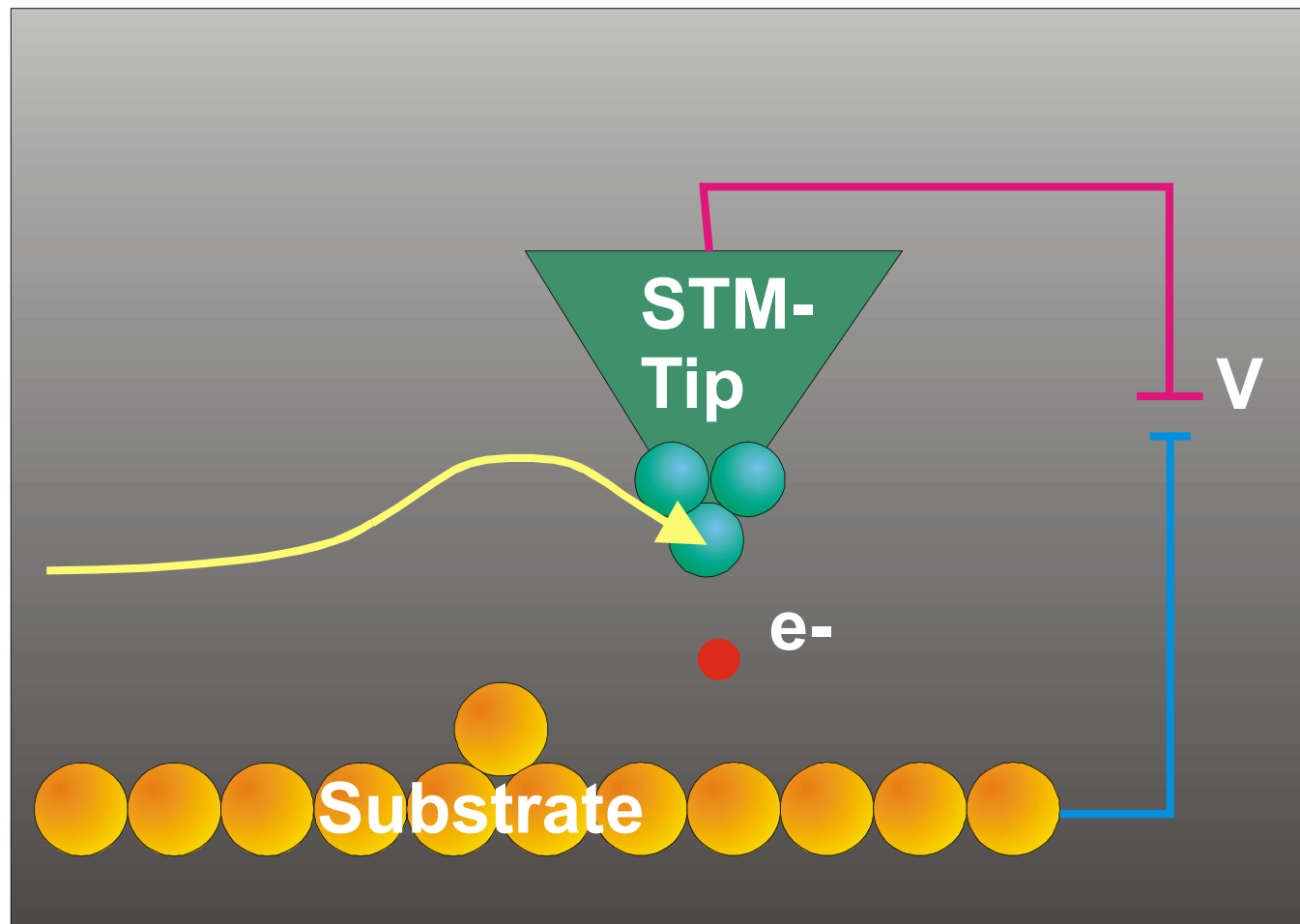
Greg Aniol

Luke Nysen

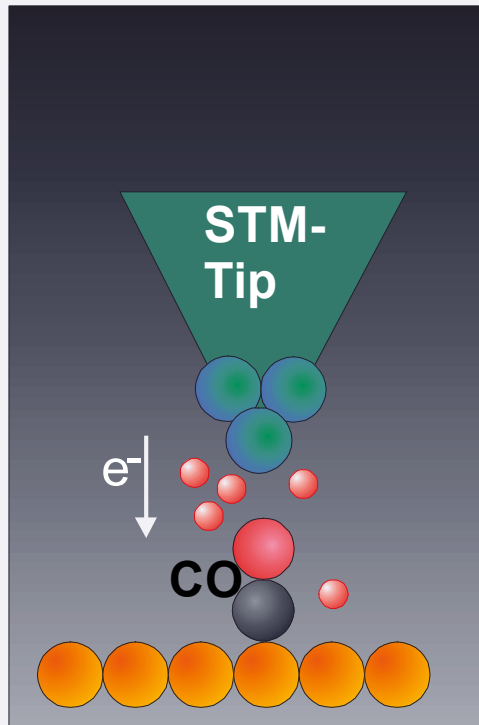
Elizabeth Cheng

Suzanne Ahmed

Grundlagen STM



Grundlagen STM



Field: 0-5V/nm

Current Density: 0- 10^8 A/cm²

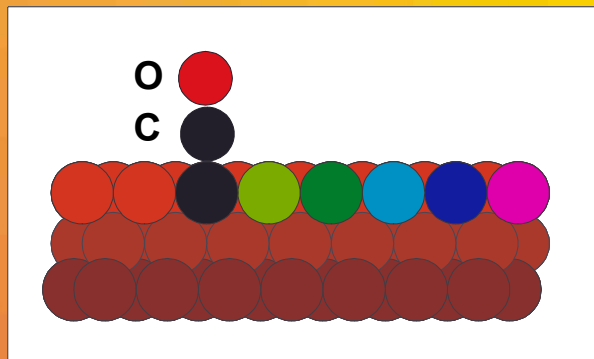
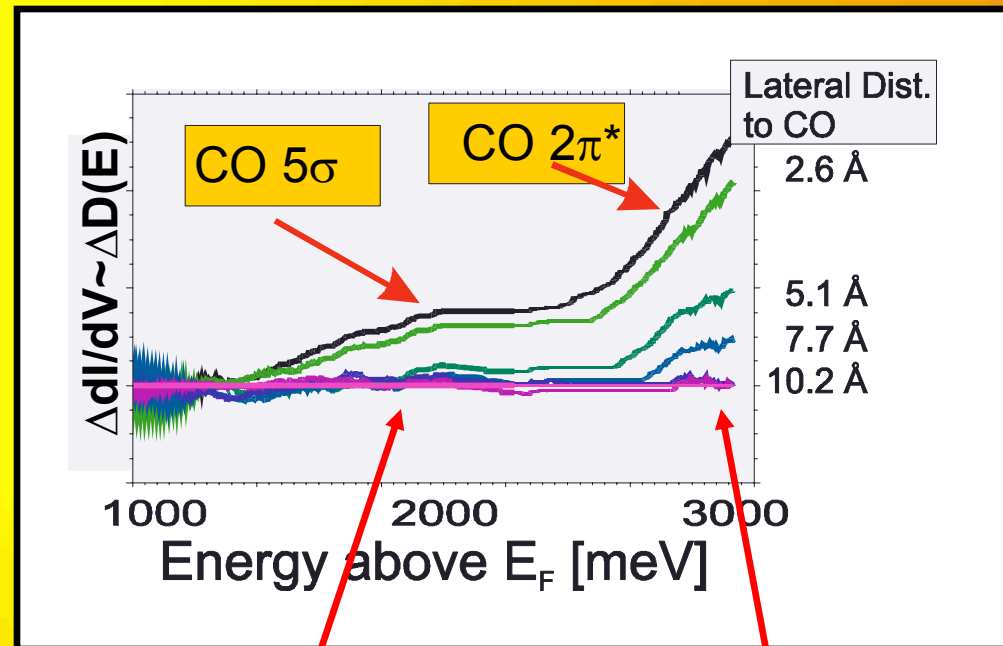
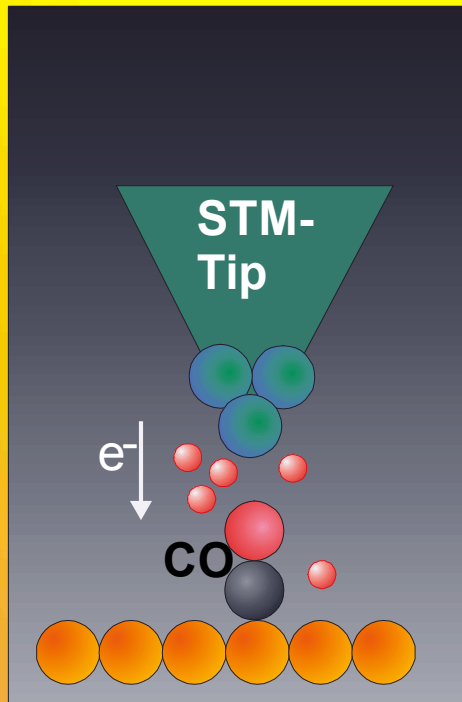
Distance: 7Å

Tip Speed: 0-10μm/s

Time Resolution: 10μs-Days

Spatial Resolution: 1pm

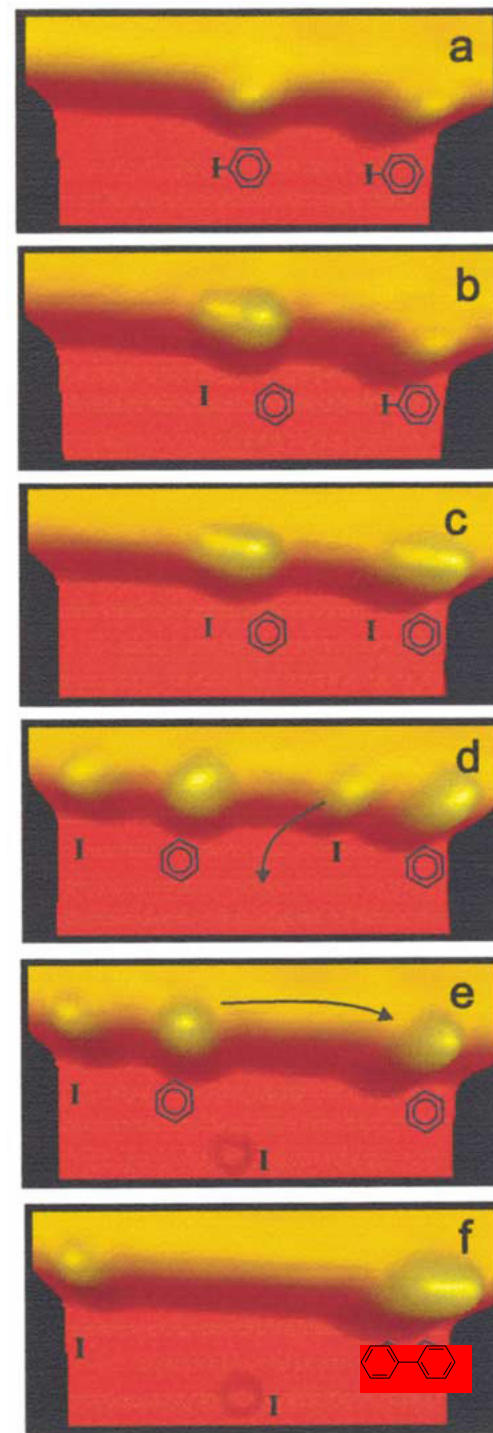
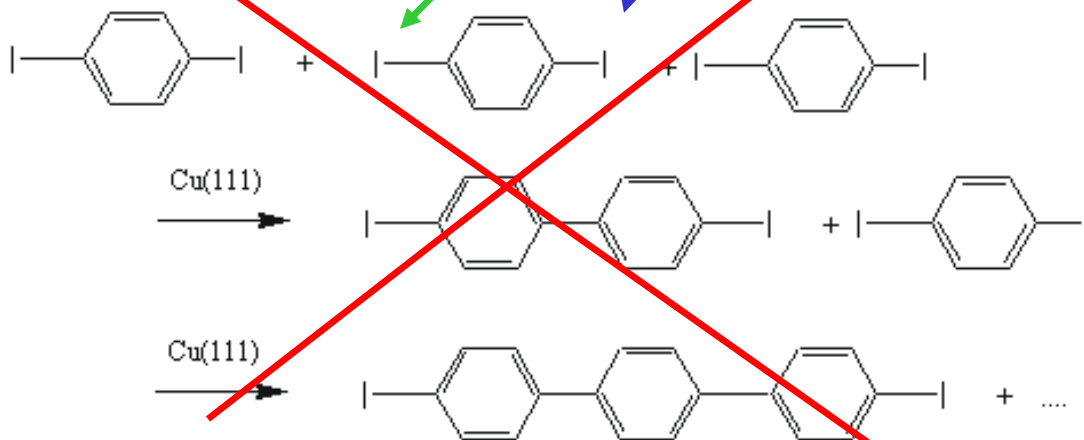
Ortsaufgelöste Spektroskopie



Einzelmolekülsynthese mit dem STM

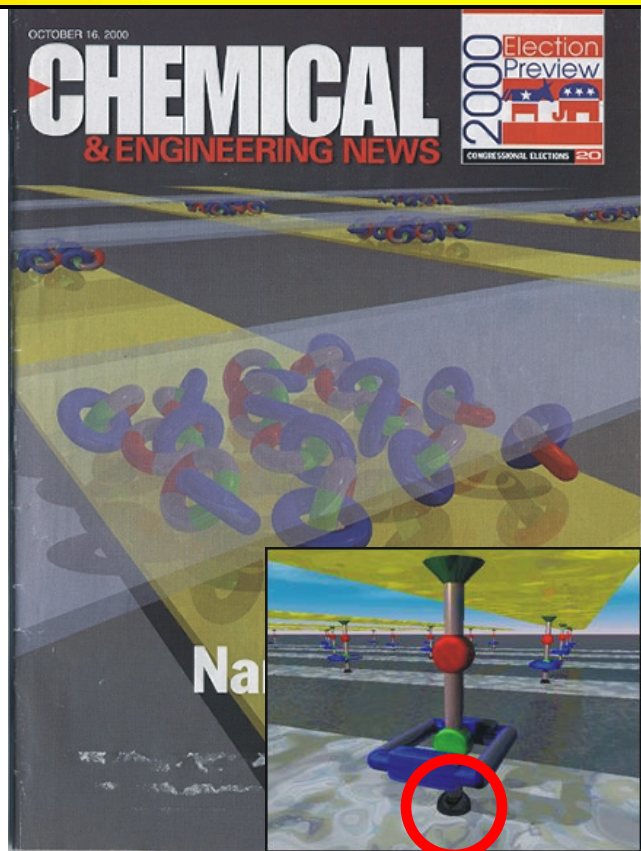
Kontrolle über die Reaktivität
einzelner Gruppen wird benötigt

Ursprüngliches Vorhaben

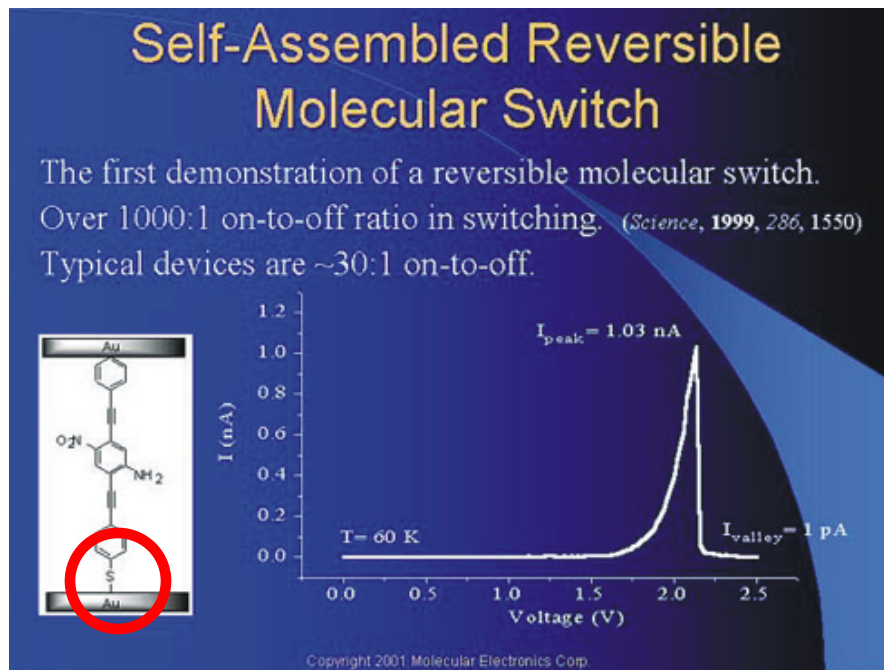


Hla, Bartels, Meyer, Rieder, PRL 85, 2777 (2000)

Molekularelektronik



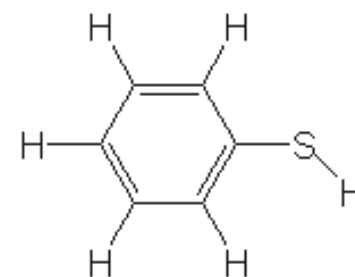
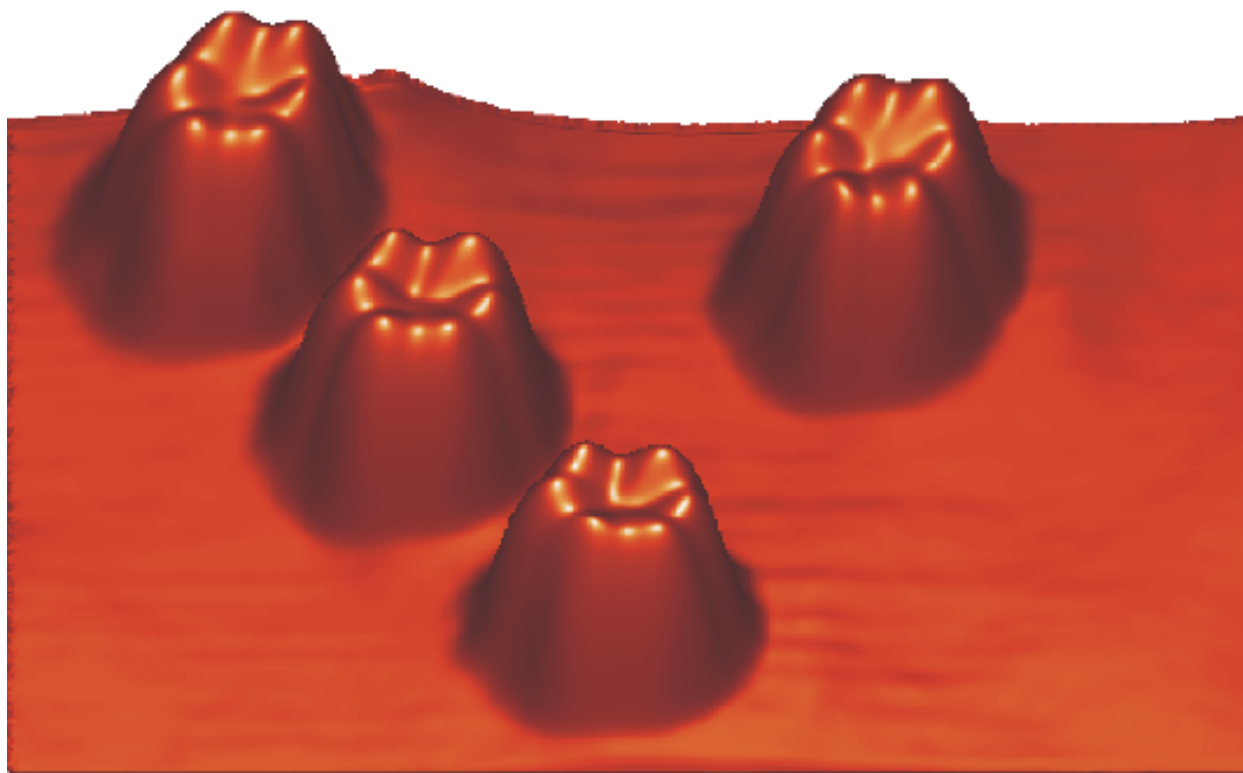
J.F. Stoddart, J.R. Heath, et al.,
JACS 123, 12632 (2001)



Thiol Bindung zum Substrat

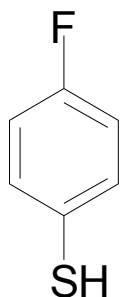
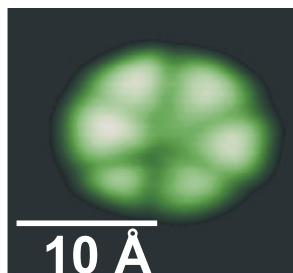
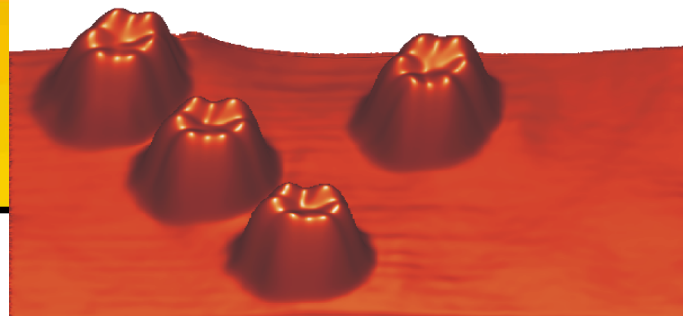
M.A. Reed, J.M. Tour, et al.,
Science 278, 252 (1997).

Thiophenol/Cu(111)

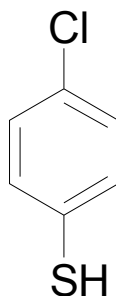
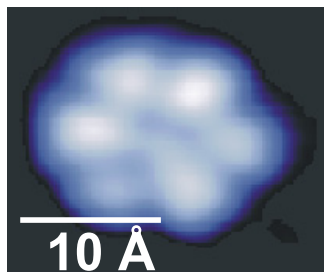


15 K

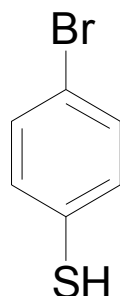
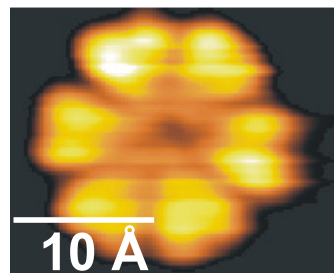
Para-Substituierte Thiophenole



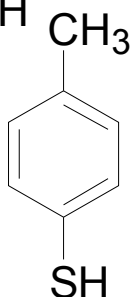
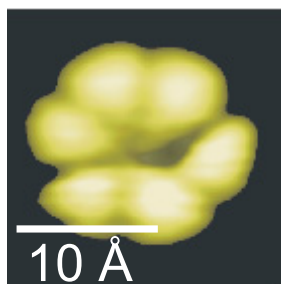
p-Fluoro-Thiophenol



p-Chloro-Thiophenol

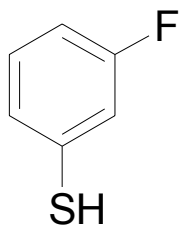
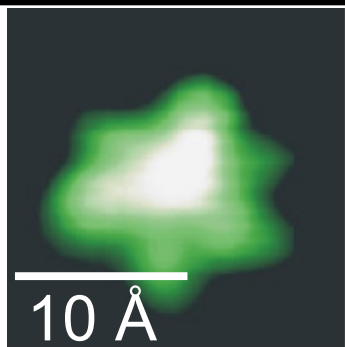
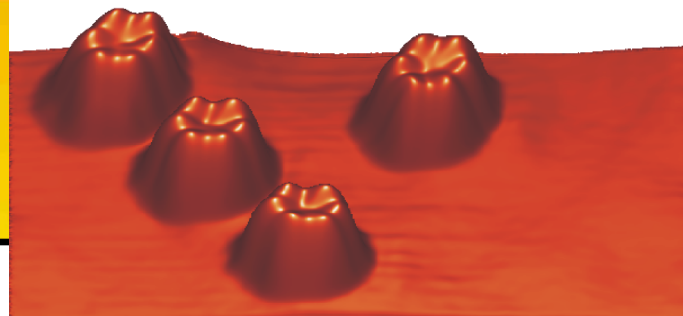


p-Bromo-Thiophenol

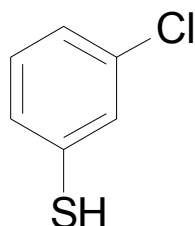
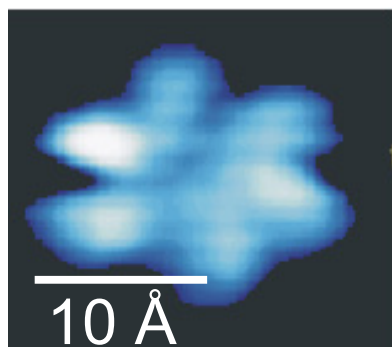


p-Methyl-Thiophenol

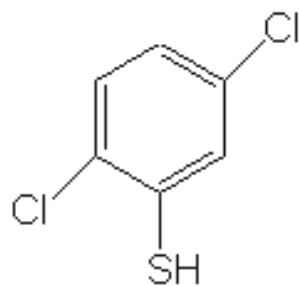
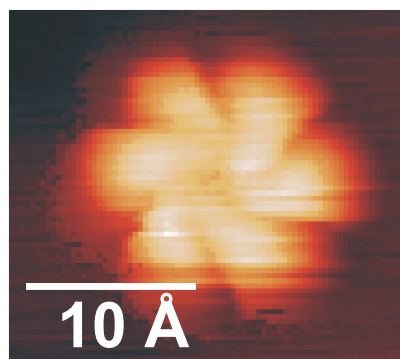
Asymmetrisch Substituierte Thiophenole



m-Fluoro-Thiophenol

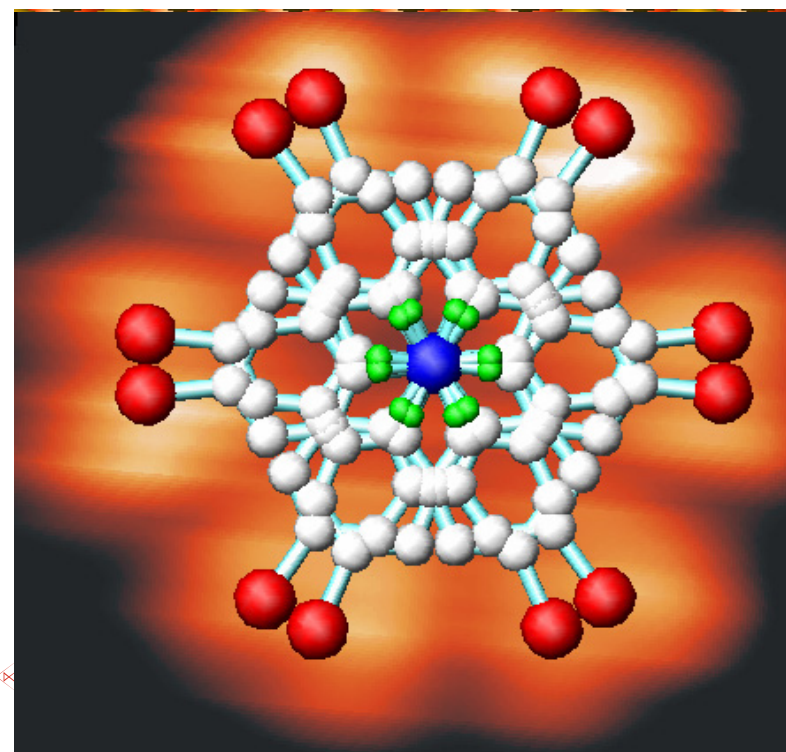
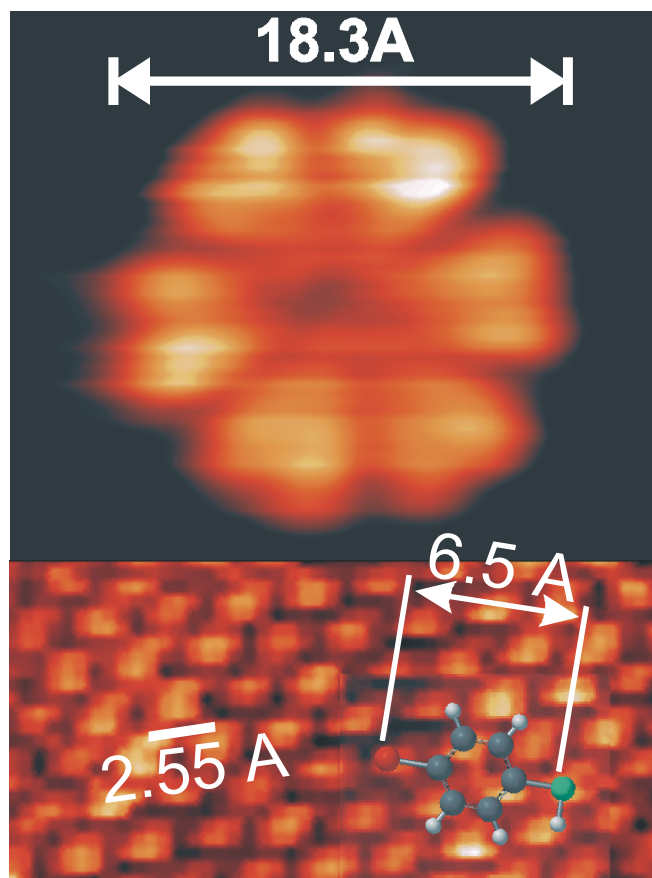


m-Chloro-Thiophenol

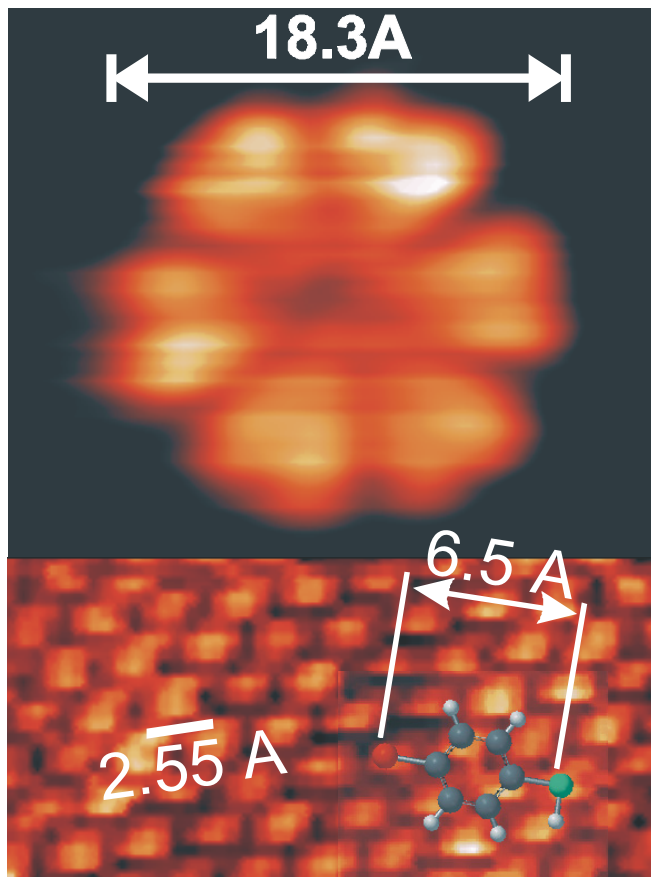


2,5-Dichloro-Thiophenol

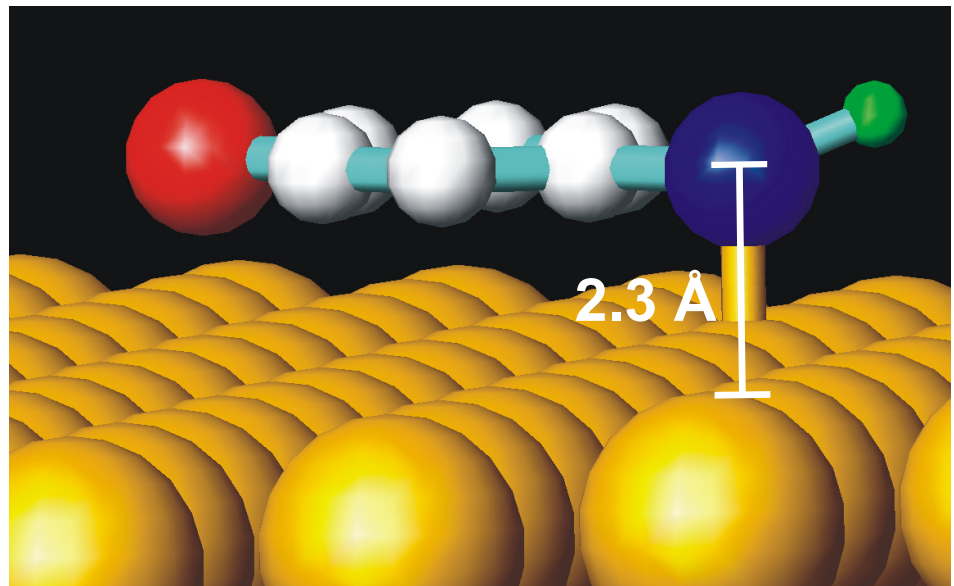
p-Bromothiophenol



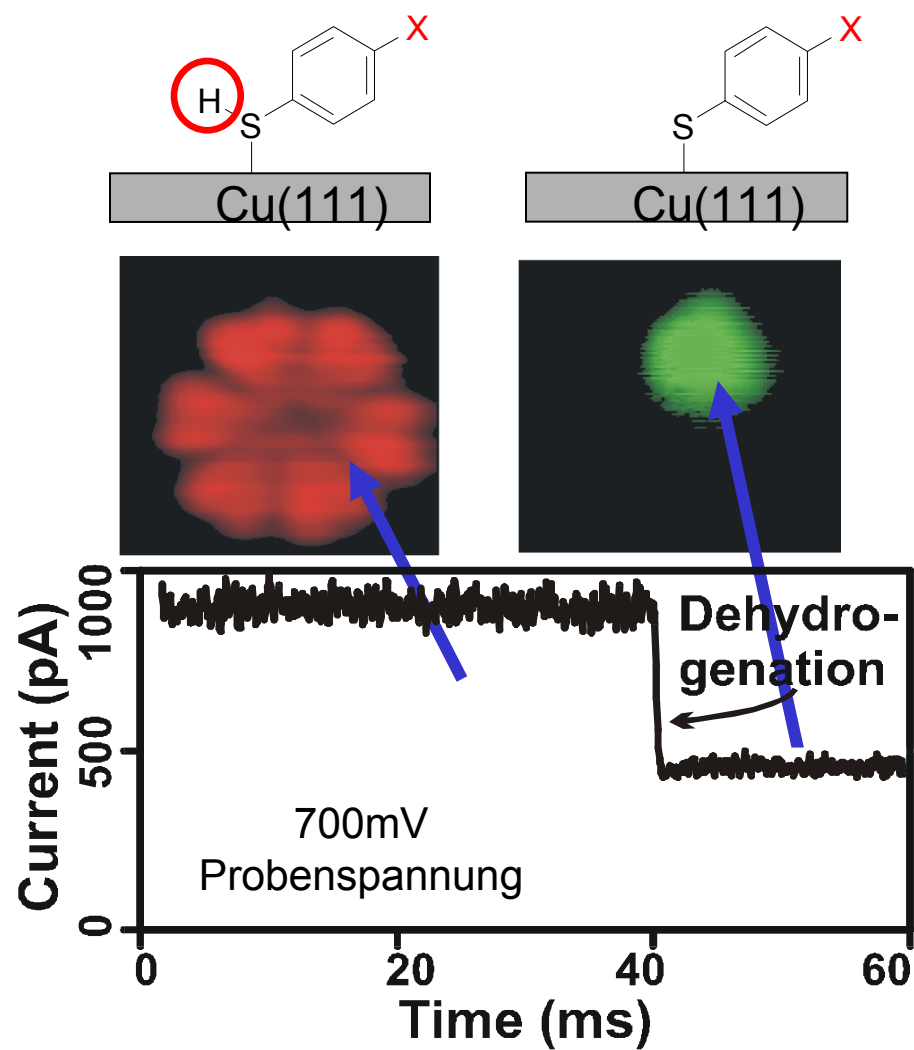
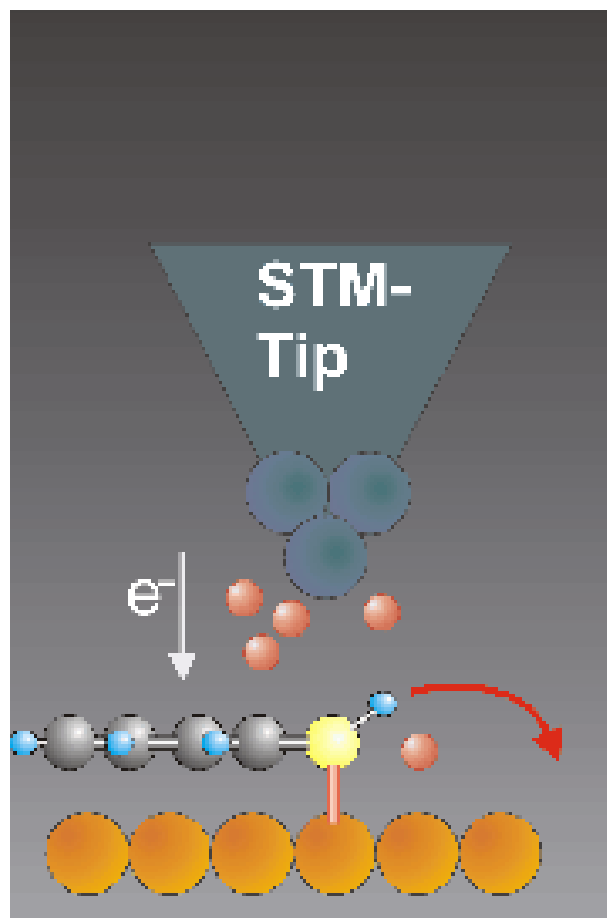
p-Bromothiophenol



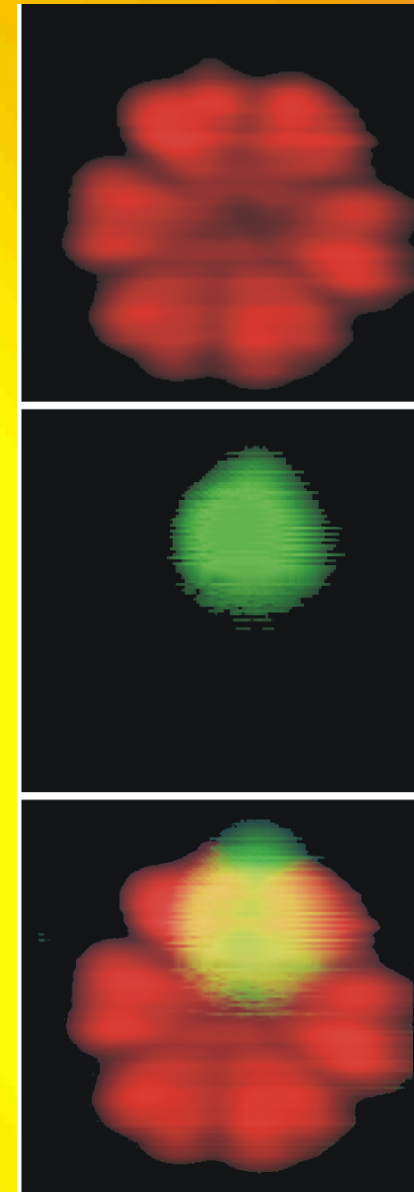
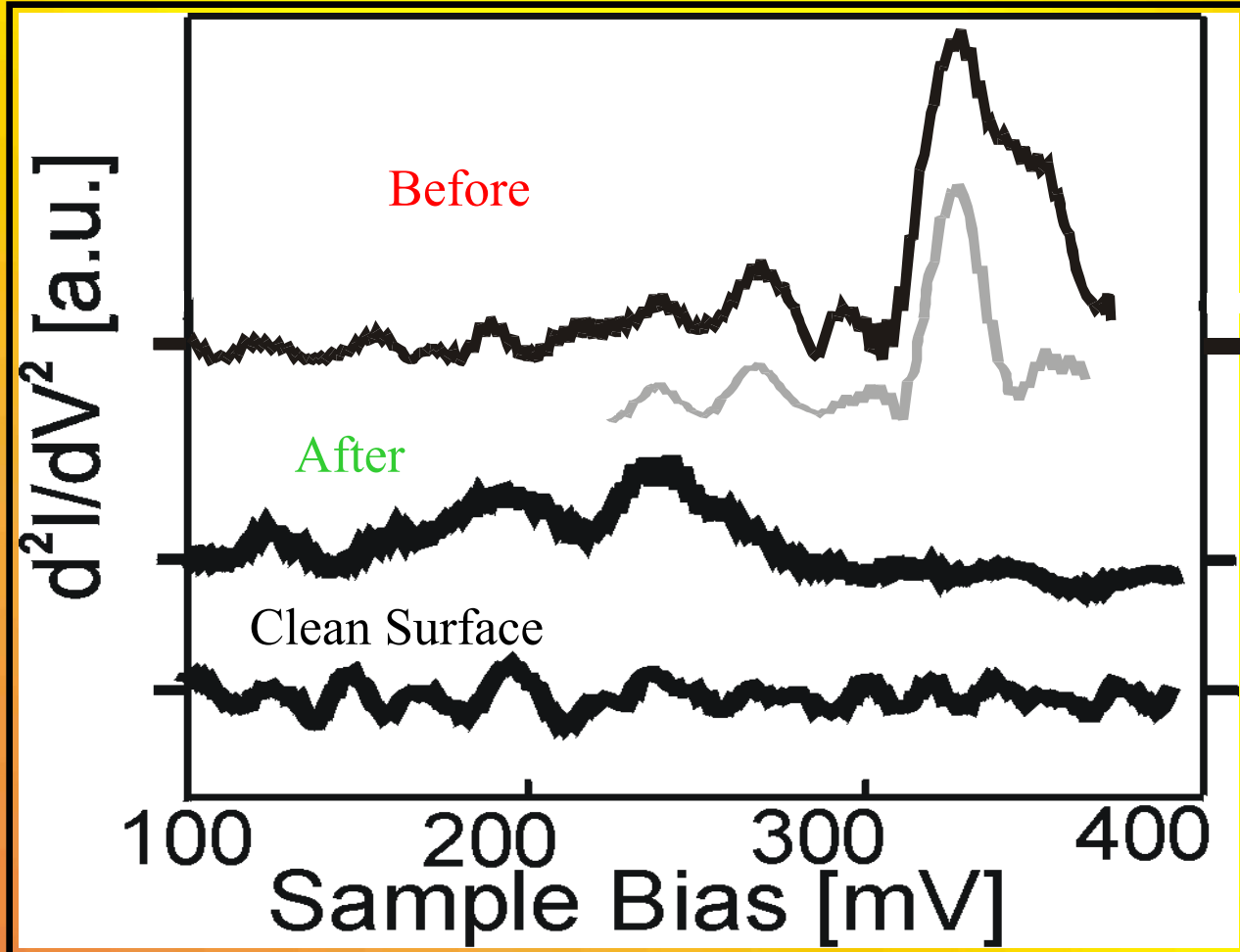
- Literaturwerte für die S-Cu Bindung: 2.1-2.4 Å
- Benzol-Metall Bindungen: <2 Å



Thiol Aktivierung



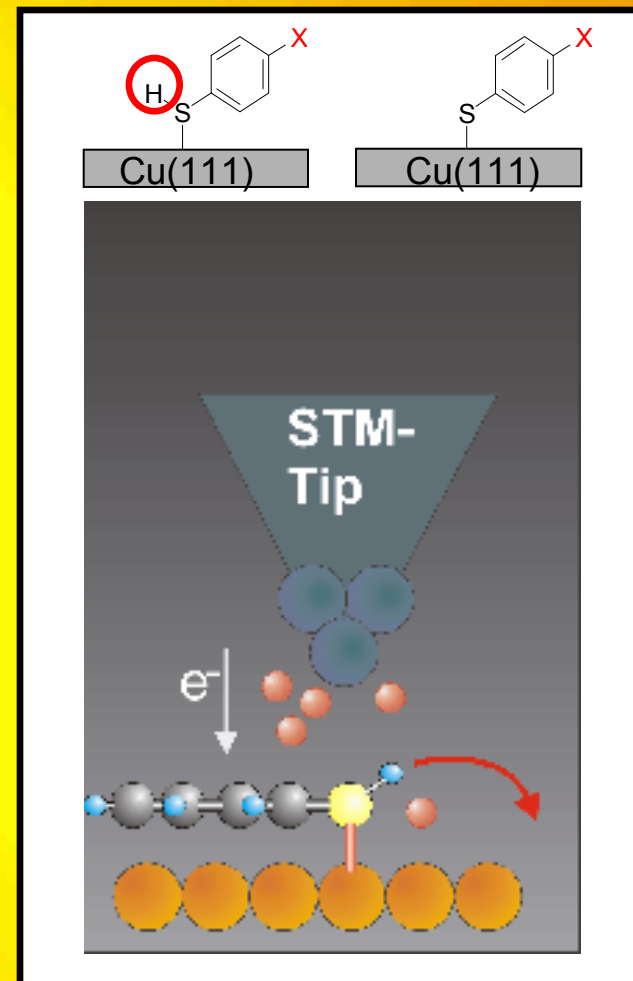
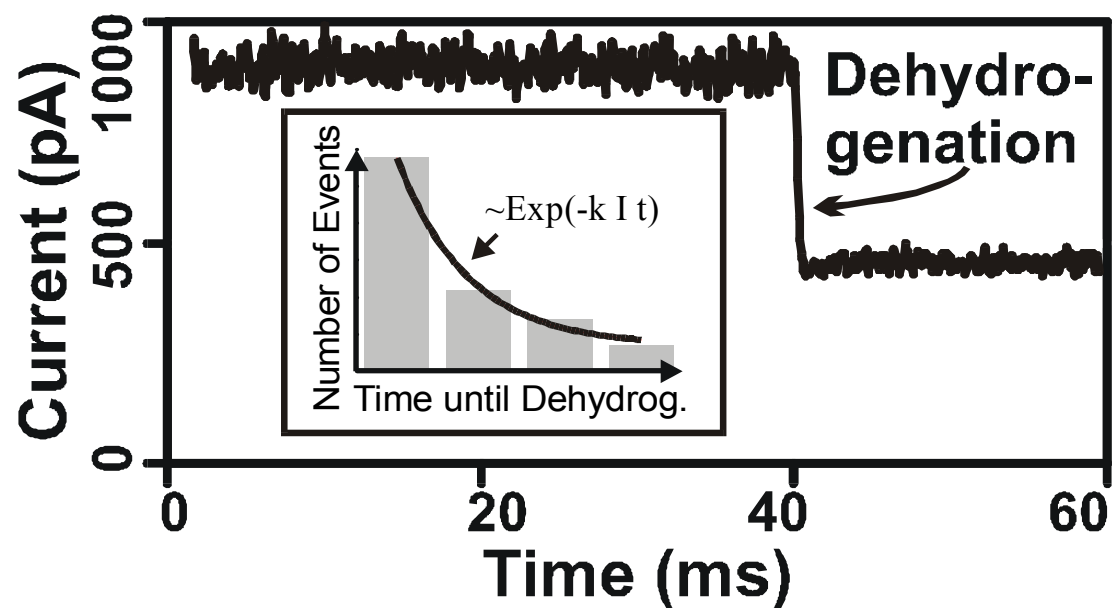
Schwingungsspektroskopie der Wasserstoffabspaltung



Effektivität der Molekularen Anregung

UCR

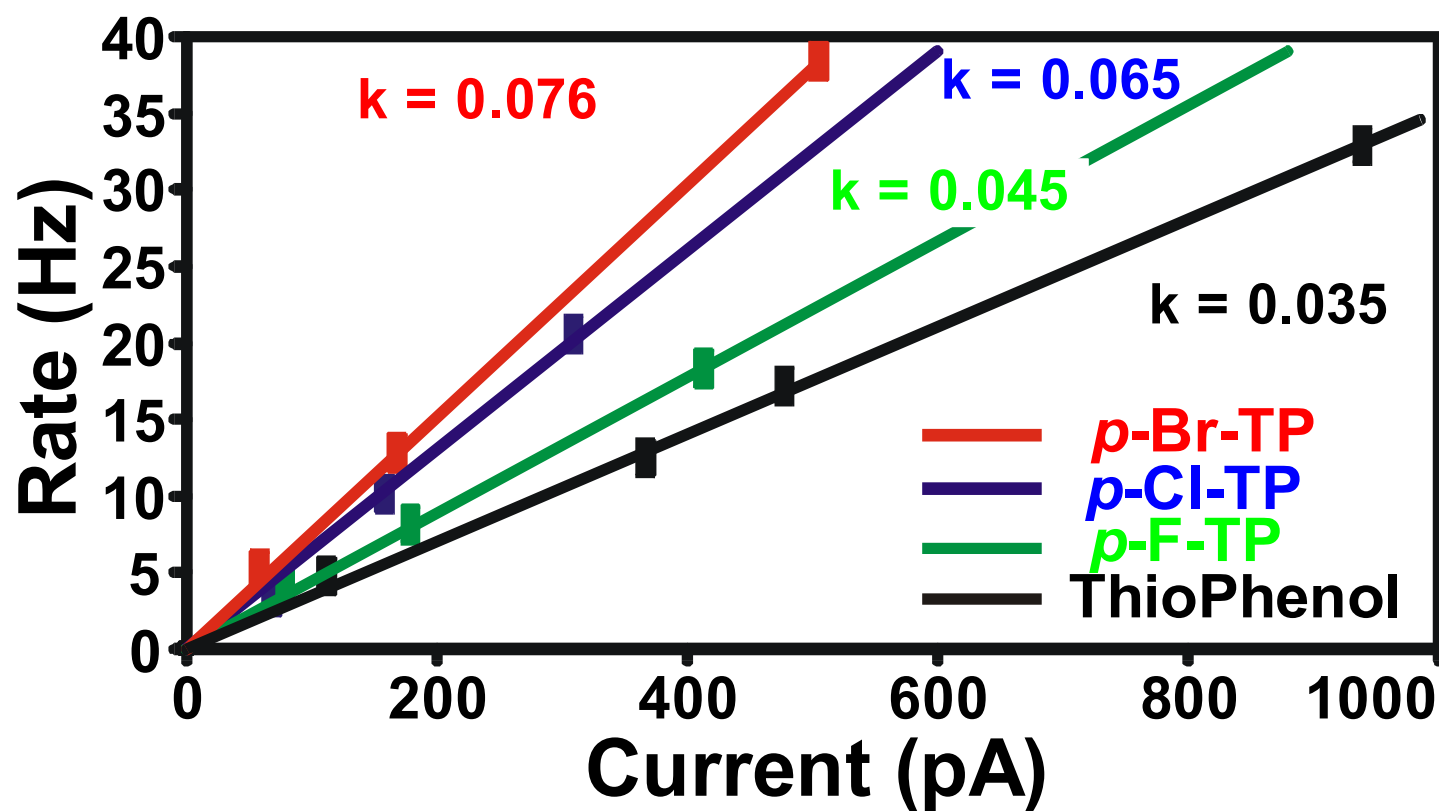
UNIVERSITY OF CALIFORNIA, RIVERSIDE





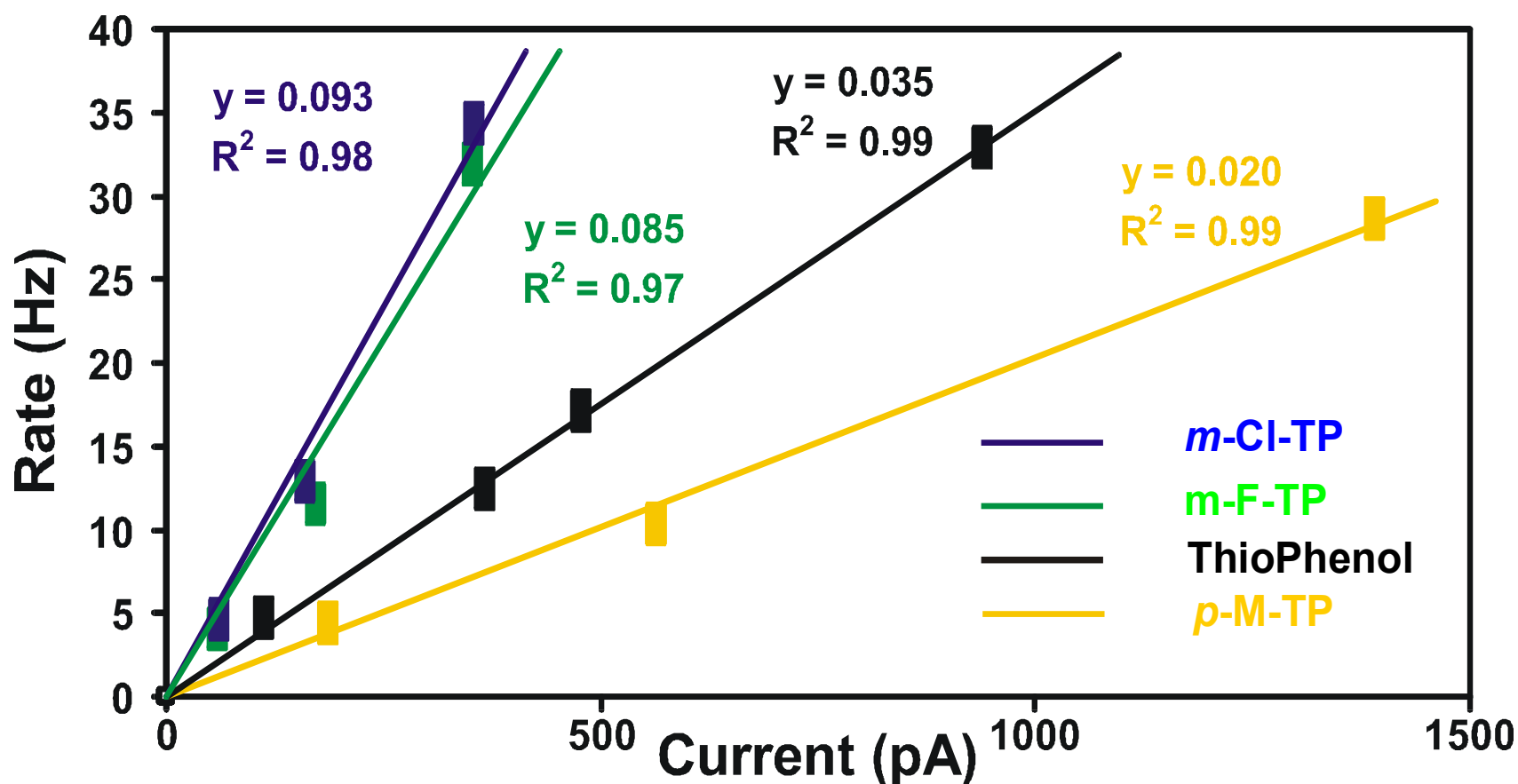
Reaktionsrate

p-Halosubstituierte Thiophenole

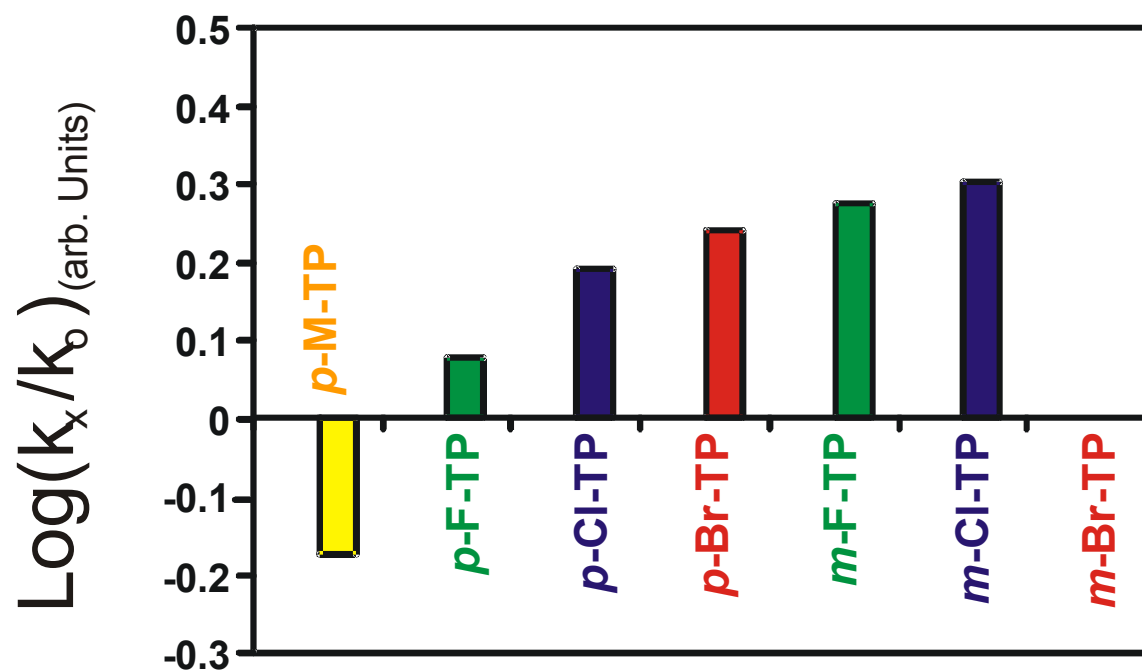


Reaktionsrate

Weitere Thiophenole



Abhängigkeit der Rate vom Substituenten



Die Hammett Gleichung



96

LOUIS P. HAMMETT

Vol. 59

[CONTRIBUTION FROM THE DEPARTMENT OF CHEMISTRY, COLUMBIA UNIVERSITY]

The Effect of Structure upon the Reactions of Organic Compounds. Benzene Derivatives

By LOUIS P. HAMMETT

The effect of a substituent in the meta or para position of the benzene ring upon the rate or upon the equilibrium of a reaction in which the reacting group is in a side chain attached to the ring may be represented by a simple formula which is valid within a reasonable precision in a surprising variety of cases. The formula is

$$-RT \ln K + RT \ln K^0 = \Delta F = A/d^2 \left(\frac{B_1}{D} + B_2 \right)$$

K is a rate constant or an equilibrium constant for

σ is a substituent constant, dependent upon the substituent; ρ is a reaction constant, dependent upon the reaction, the medium and the temperature. Since the only data available consist of values of the $\sigma\rho$ product, it is necessary to assign an arbitrary value to some one σ or ρ . The choice of a value of unity for the ρ constant in the ionization equilibrium of substituted benzoic acids in water solution at 25° was determined by the large amount of accurate data available from the

$$\log [K / K_0] = \sigma$$

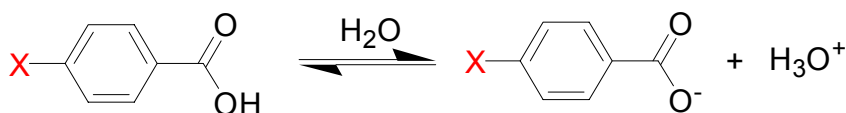
K : Substituierte Benzolsäure

K_0 : Benzolsäure

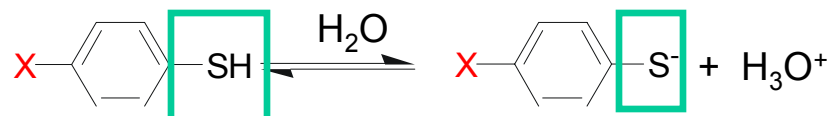
σ -konstante beschreibt
Substituenten

ρ -konstante beschreibt
Reaktion

• Säurestärke der Benzolsäure

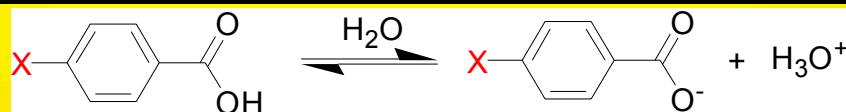


$$K = \frac{[\text{Base}] [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Acid}]}$$



$$\log \left(\frac{k}{k_0} \right) = \rho \times \sigma$$

Hammett σ Konstante



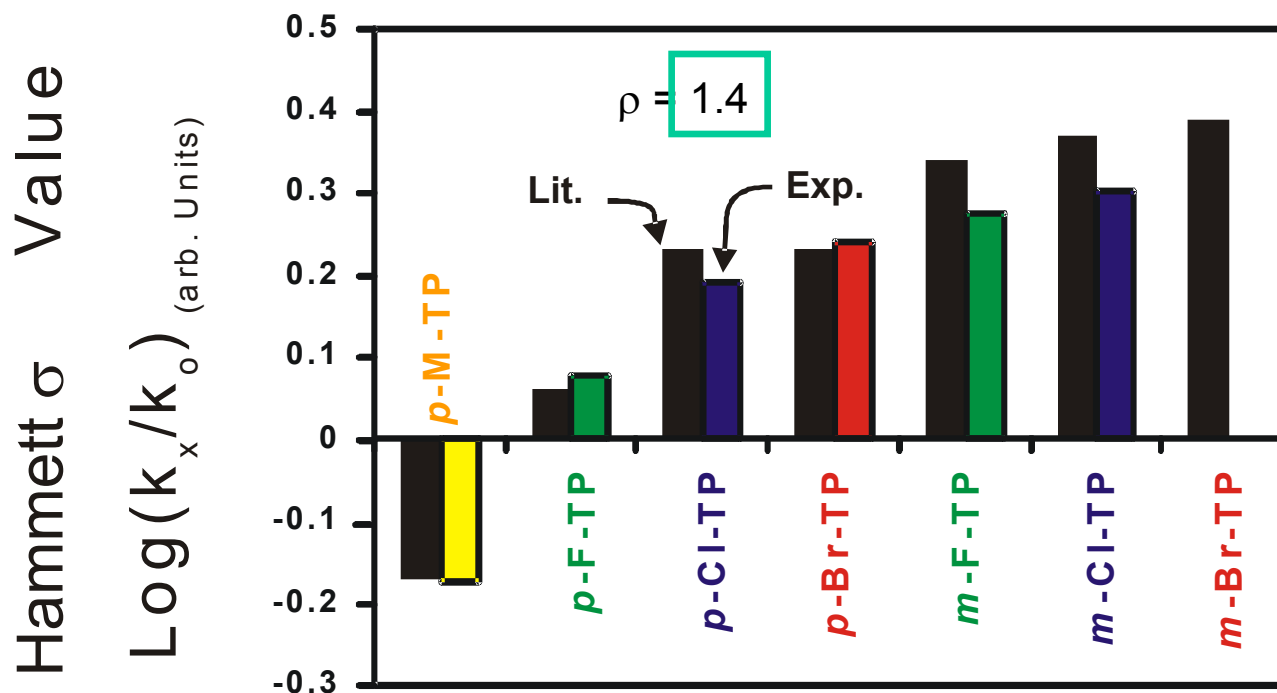
Sut	X	σ_{meta}	σ_{para}	mit of ertainty	
Cyclopropyl		-0.070	0.02	-0.210	0.02
Me		-0.058	0.01	-0.165	0.01
tert-Bu		-0.070	0.02	-0.163	0.04
Isopropyl		-0.080	0.02	-0.151	0.02
Et		-0.060	0.02	-0.150	0.02
CH ₂ Ph		-0.079	0.04	-0.106	0.04
CH ₂ OMe		0.020	0.04	0.026	0.04
CH ₂ I		0.073	0.04	0.086	0.04
CH ₂ Cl		0.086	0.04	0.119	0.04
CH ₂ Br		0.106	0.04	0.119	0.04
CH ₂ CN		0.152	0.04	0.172	0.04
C≡CH		0.198	0.04	0.224	0.04
CO ₂ Me		0.330	0.02	0.445	0.02
CO ₂ Et		0.363	0.04	0.449	0.04
COMe		0.368	0.02	0.486	0.02
POBu ₂		0.376	0.04	0.515	0.04
CF ₃		0.435	0.03	0.528	0.04
PO(OMe) ₂		0.420	0.03	0.550	0.03
POPh ₂		0.440	0.04	0.580	0.04
SO ₂ NH ₂		0.530	0.02	0.580	0.02
CN		0.623	0.02	0.668	0.02
SF ₅		0.613	0.04	0.693	0.04
SO ₂ Me		0.675	0.02	0.717	0.02

- Hammett σ Konstanten werden anhand von Benzolsäure bestimmt und sind in jedem einführendem Lehrbuch der Organischen Chemie zu finden.
- Die Bedeutung der σ Konstante leitet sich aus ihrer Universalität für verschiedene Reaktionen ab.



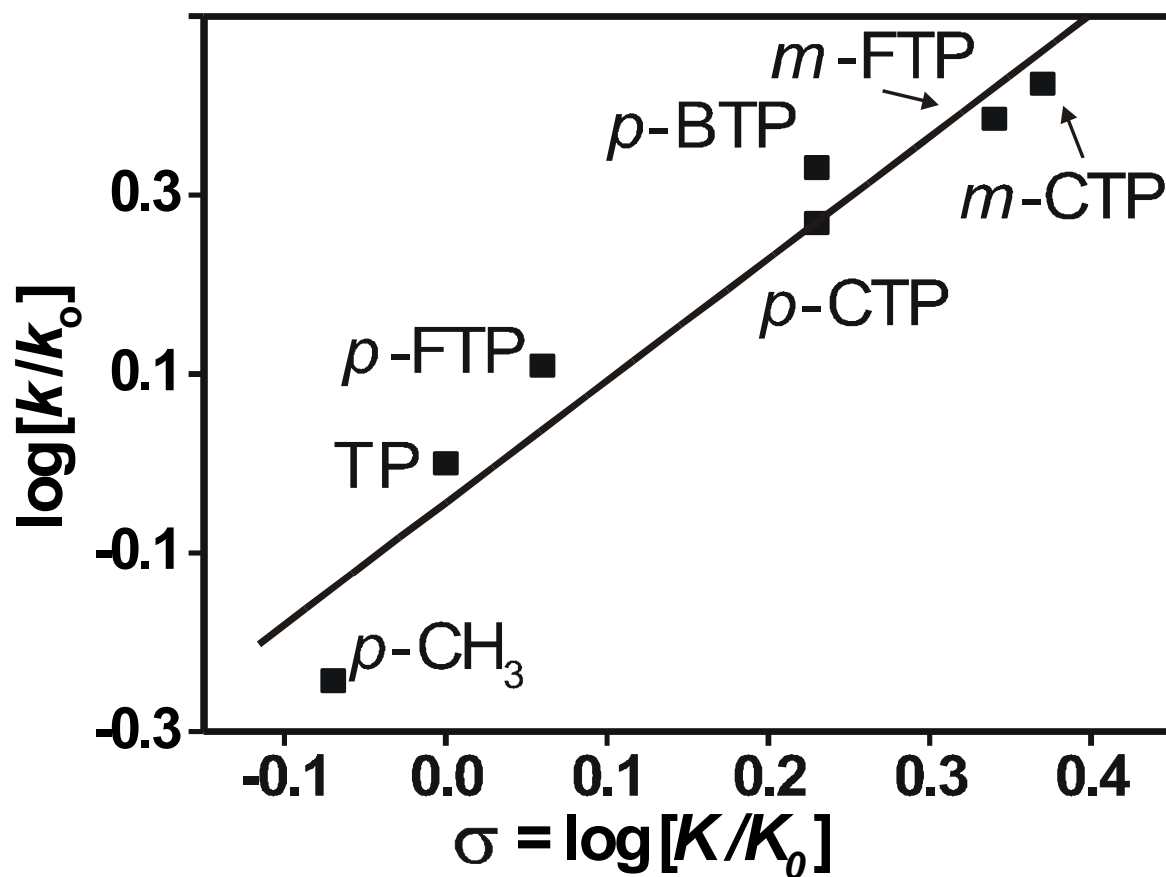
Abhängigkeit der Rate vom Substituenten

$$\log\left(\frac{k}{k_0}\right) = \rho \times \sigma$$





Hammett Relation



70 Jahre Erfahrung in der Auswertung von ρ Konstanten



- Die organische Chemie benutzt ρ Konstanten um den Mechanismus von Reaktionen aufzuklären.

$\rho > 0$: Der Übergangszustand hat einen Elektronenüberschuß im Ringsystem

Injektion von Elektronen aus dem Tunnelstrom

$|\rho| > 1$: Die Reaktion ist stärker suszeptibel zu Substitution am Ring als Benzolsäure in Wasser

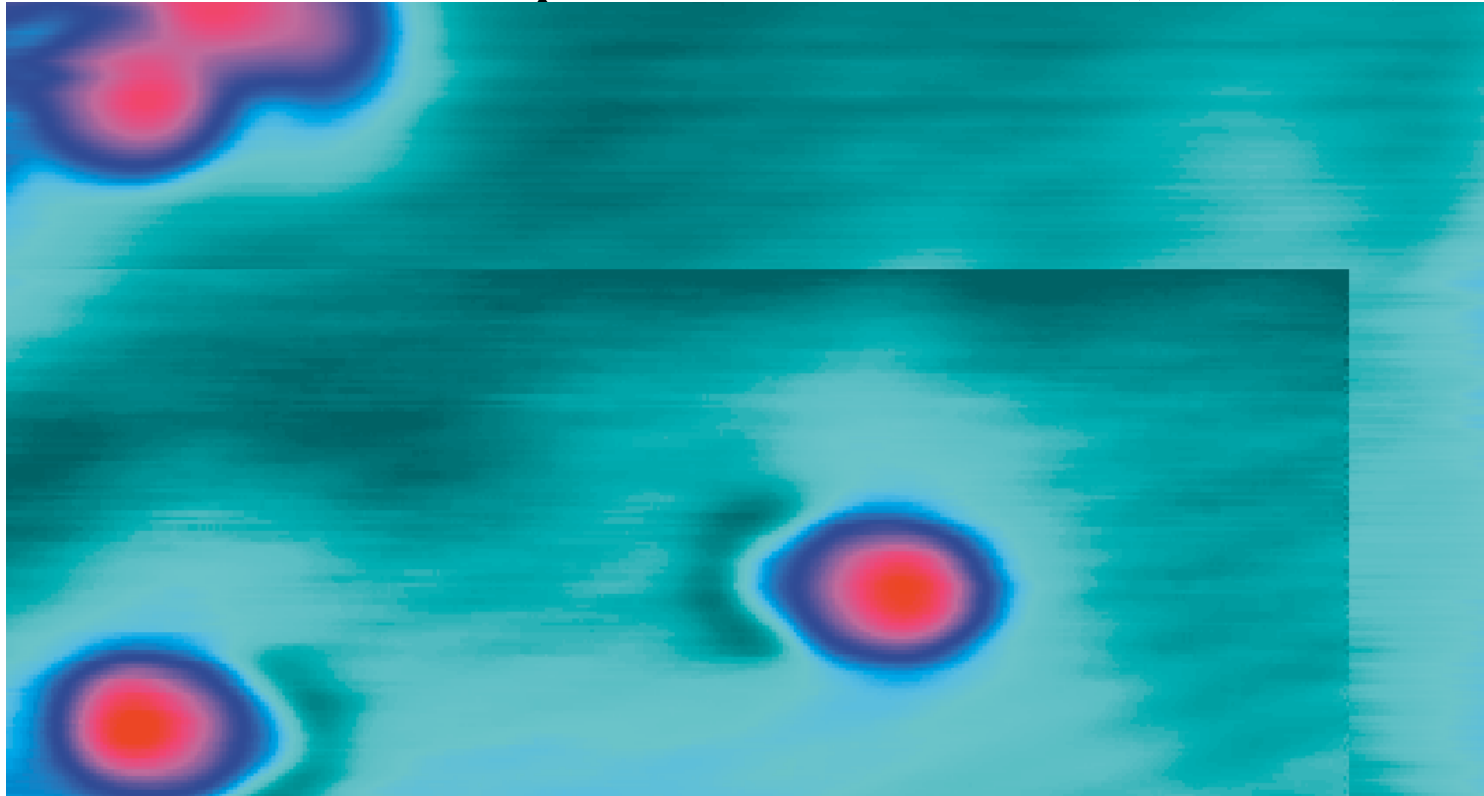
Das Metallsubstrat schirmt Effekte der Substitution

B.V. Rao et al., Proceeding of the National Academy (in press)

Laterale Manipulation

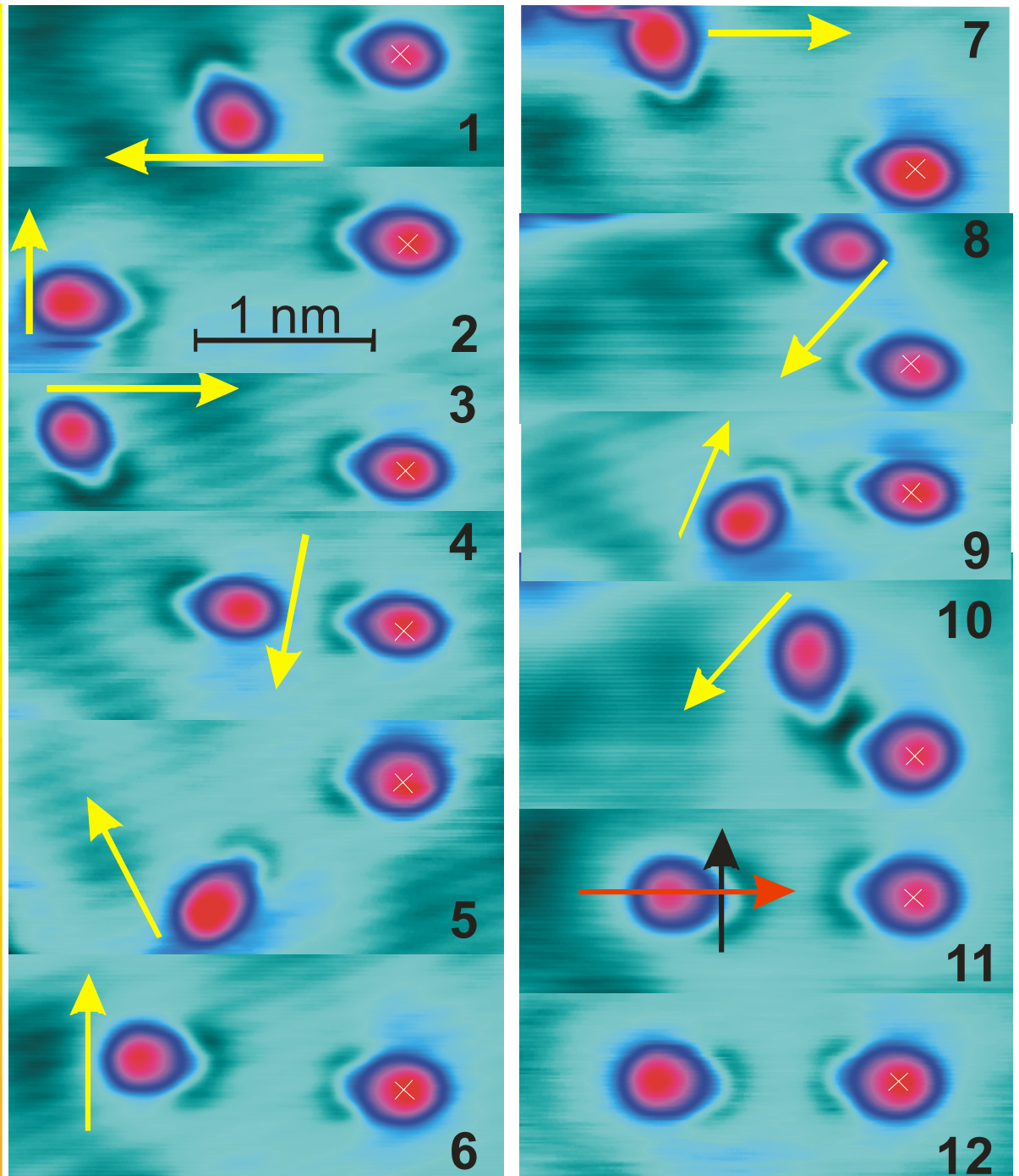
4-Bromothiophenol

- Laterale Manipulation: 100 mV, 10 nA, 15K

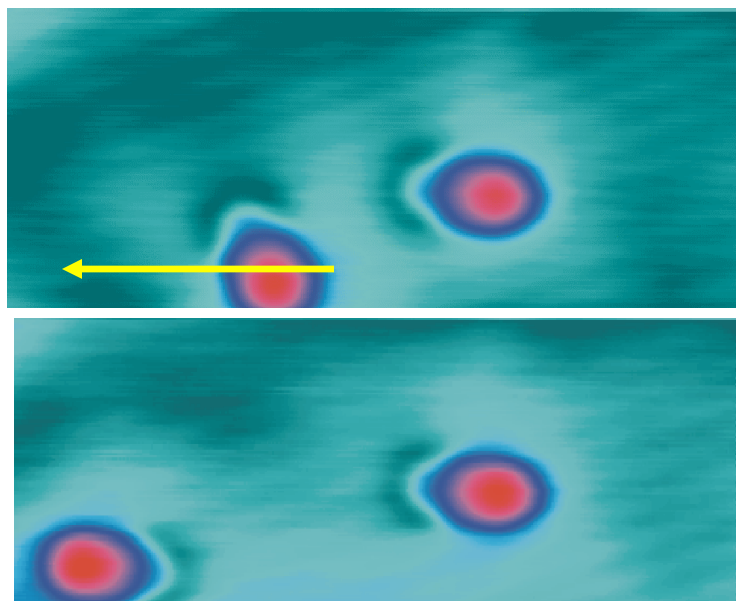


Bartels L, et al. CPL 385, 36 (2004)

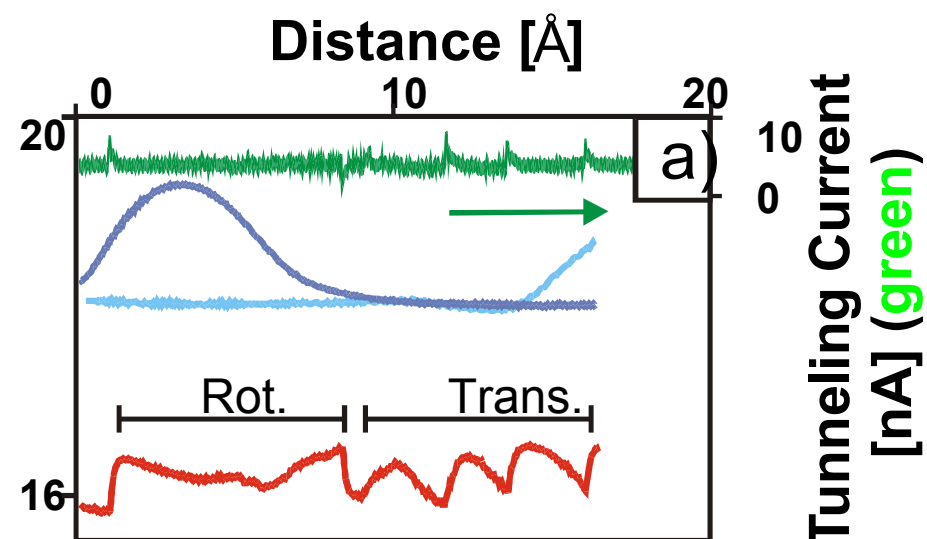
Laterale
Manipulation
von *p*-
Bromothio-
phenol



Laterale Manipulation von *p*-BromoThioPhenol

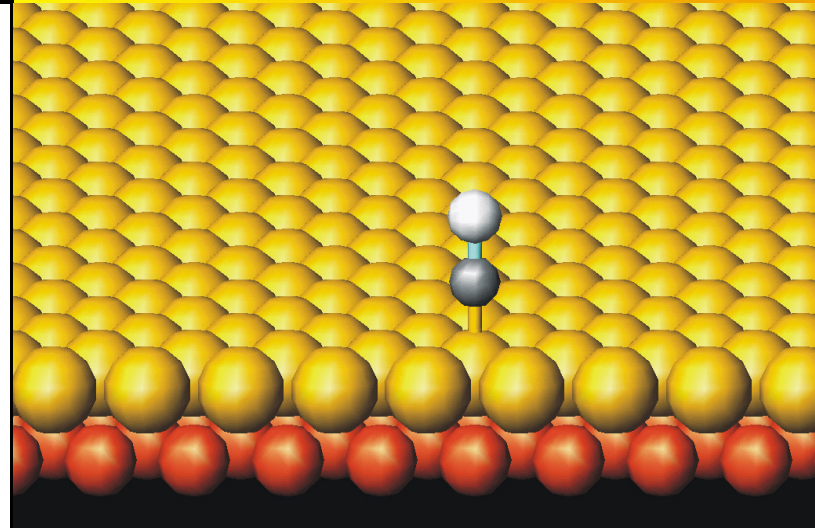


Height [Å] (blue=imaging
red=manipulation)



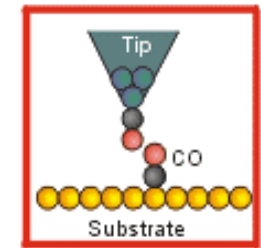
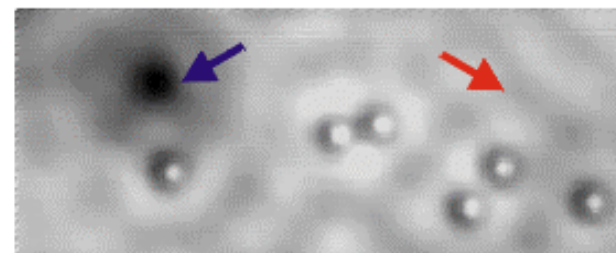
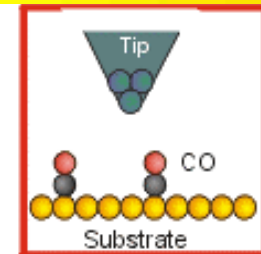
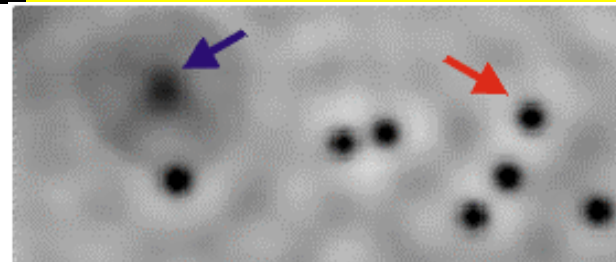
CO auf Kupfer

On-top Adsorptionsplatz
Desorption bei ca. 190K



Abhängig von der STM
Spitze kann CO
verschieden Formen im
STM-Bild haben.

(Bartels, et al. Appl. Phys. Lett. 71, 213
(1997))



CO auf Kupfer

- Intermolekulare Wechselwirkungen
- Inelastische He³ Beugung

Was ist die Dynamik **energetischer**
Moleküle auf der Oberfläche?

Welchen Effekt haben Adsorbat-
Adsorbat Wechselwirkungen auf das
Diffusionspotential ?

(2002)

A. P. Jardine, et al. Science 304, 1790
(2004)

STM vs. Optische Anregung

STM

- Atomare Räumliche Auflösung ($<1 \text{ \AA}$)
- Begrenzte Zeitliche Auflösung ($>10 \text{ \mu s}$)

Laser

- Begrenzte Räumliche Auflösung ($>100 \text{ nm}$)
- ‘Atomare’ Zeitliche Auflösung ($<100 \text{ fs}$)

Frühere Versuche:

Chemla, Rasing, Freeman, Taylor, Hamers, Pfeiffer, Gerber, Ho, King, Rieder, Morgenstern

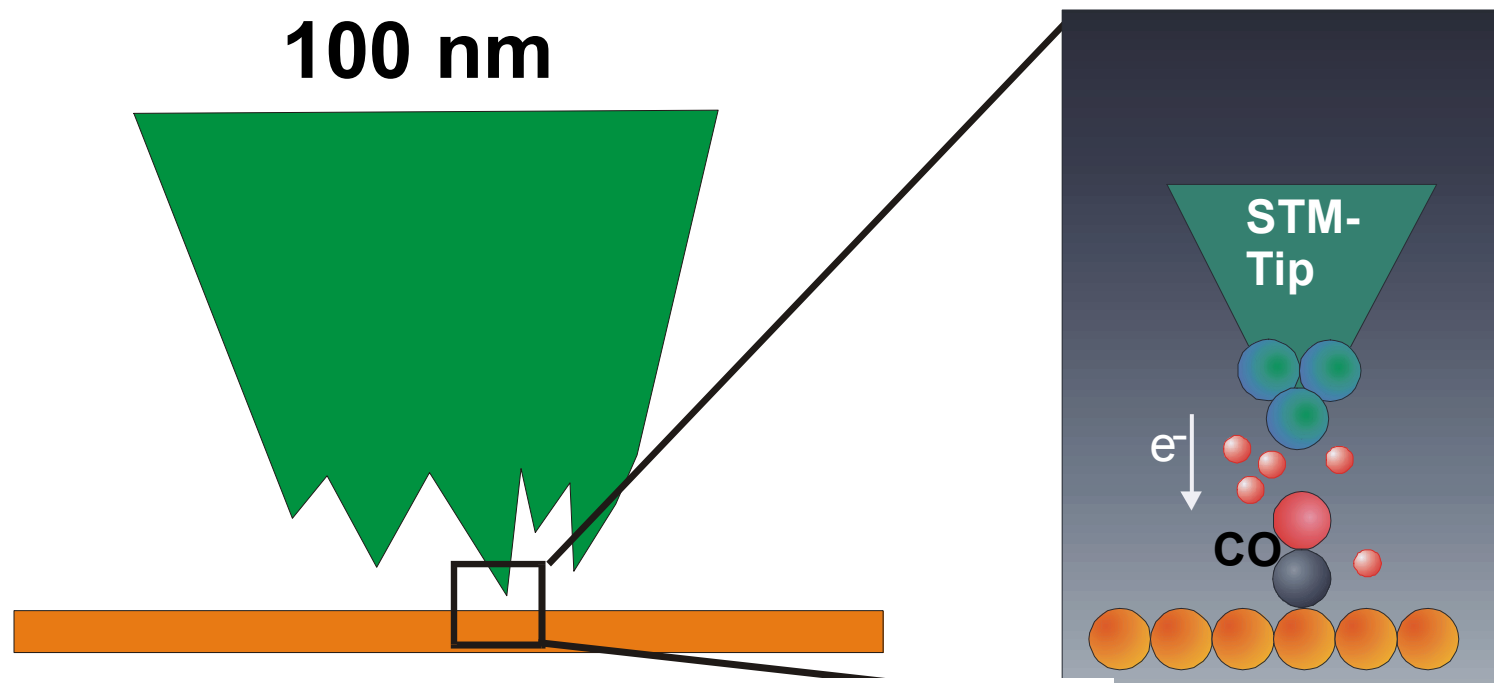
STM vs. Optische Anregung

Eine Kombination aus Laser und STM hat das Potential:

- a) Reaktionen einzelner Moleküle pikosekundengenau untersuchen
- b) Sich im Pikosekundentakt wiederholende Reaktion aufzulösen

Realistischer Tunnel Kontakt

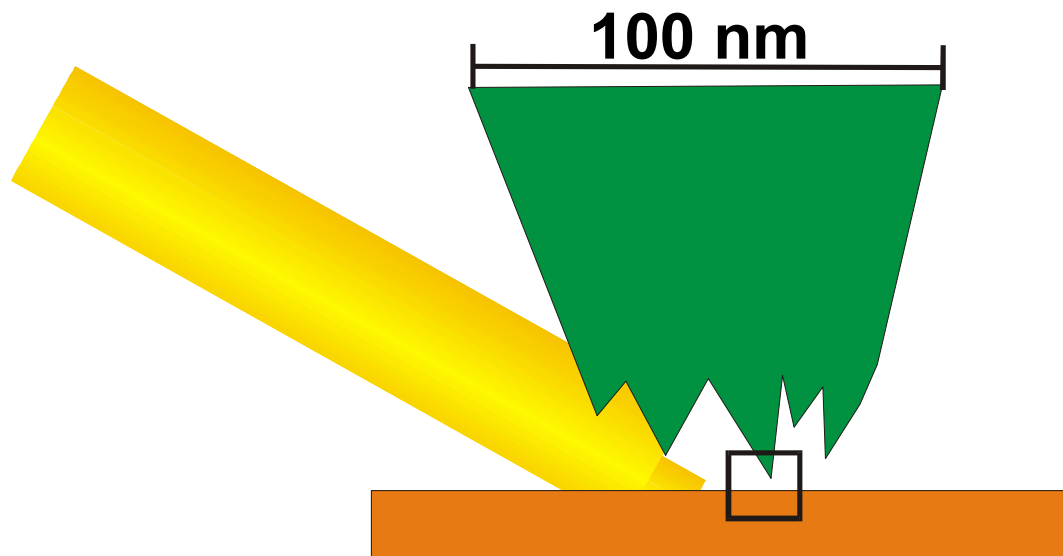
- Realistische Spitzen sind nicht ideal geformt



Gesamte Tunnelstrom fließt durch äußerste Spitze

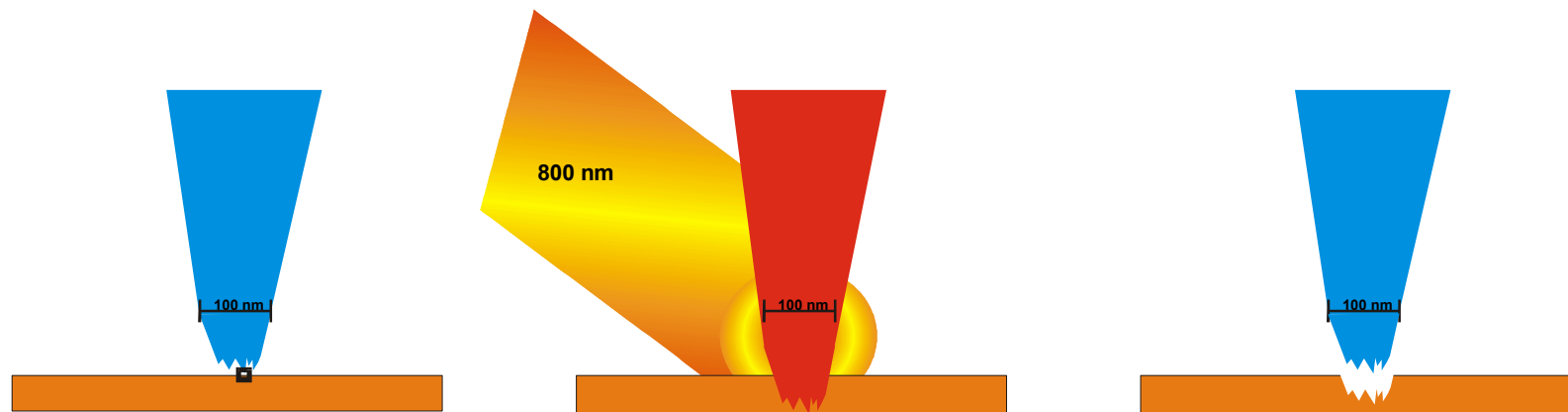
1. Problem

- Abschattung des Bereichs unter der Spitze möglich, Nahfeld-Effekte



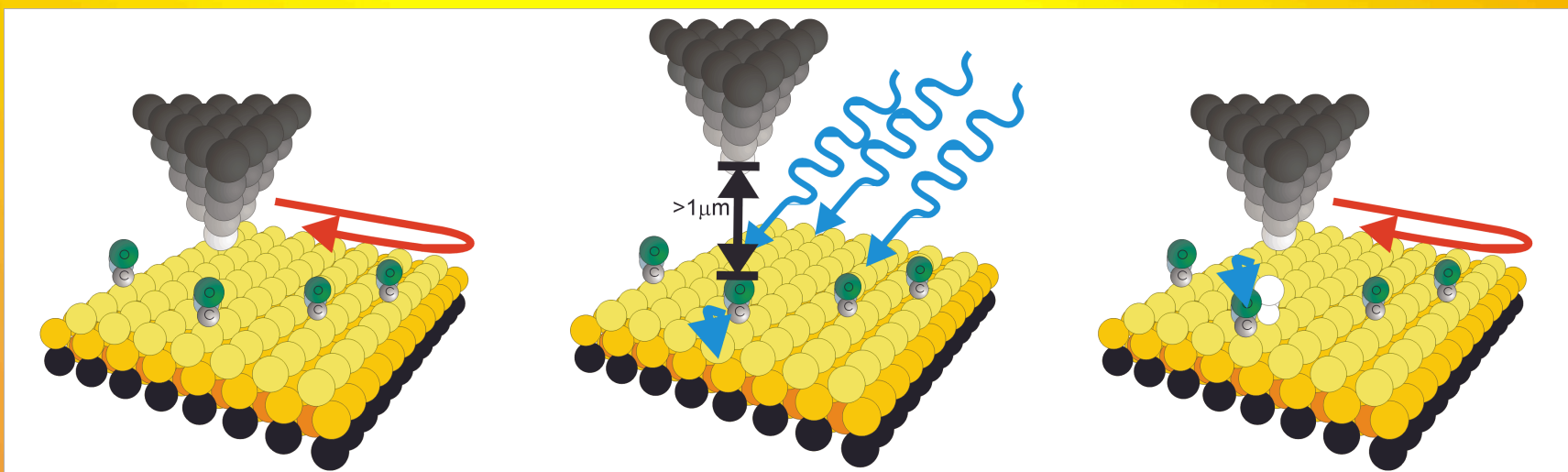
2. Problem

- Zeitliche Auflösung -> Gepulster Laser
- Thermische Ausdehnung bewirkt Probenkontakt



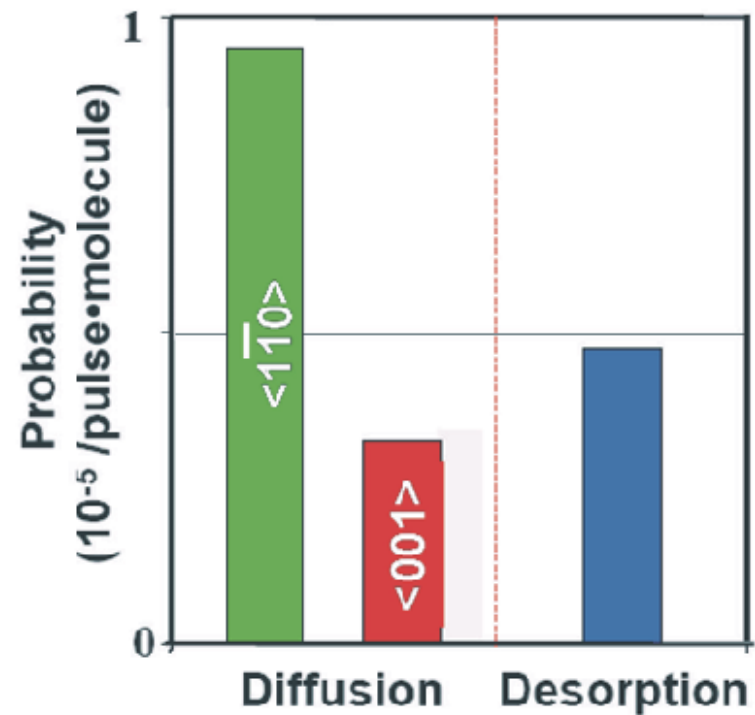
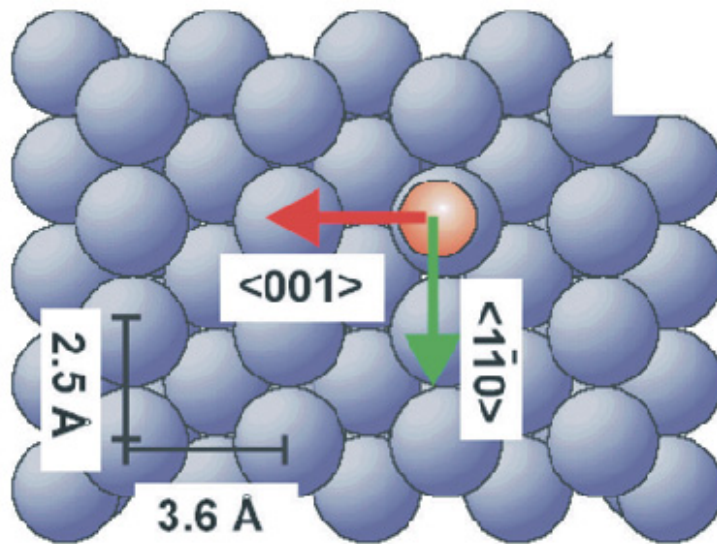
CO Dynamik nach Anregung mit intensiven Laserpulsen

Optische Anregung durch fs-Laserpulse



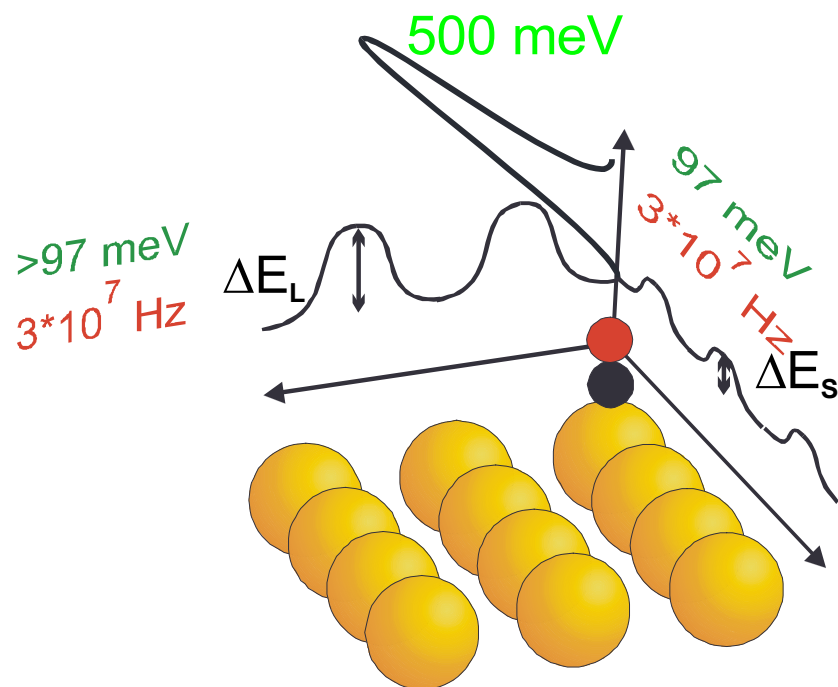
Cu(110), 20-25 K
200fs, 400 nm, 100 μ J

Ergebnis



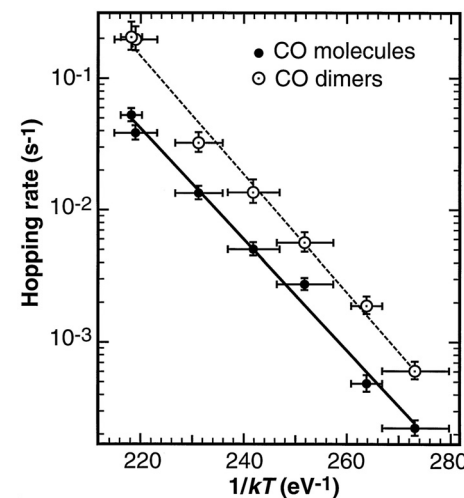
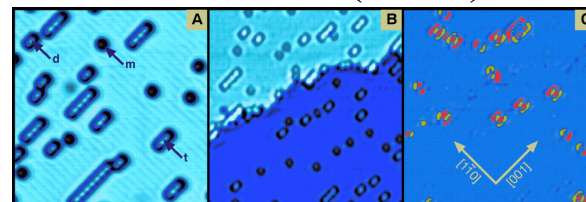
Stark unterschiedliche Reaktionen werden
zugleich beobachtet

Messungen im thermischen Gleichgewicht CO/Cu(110)



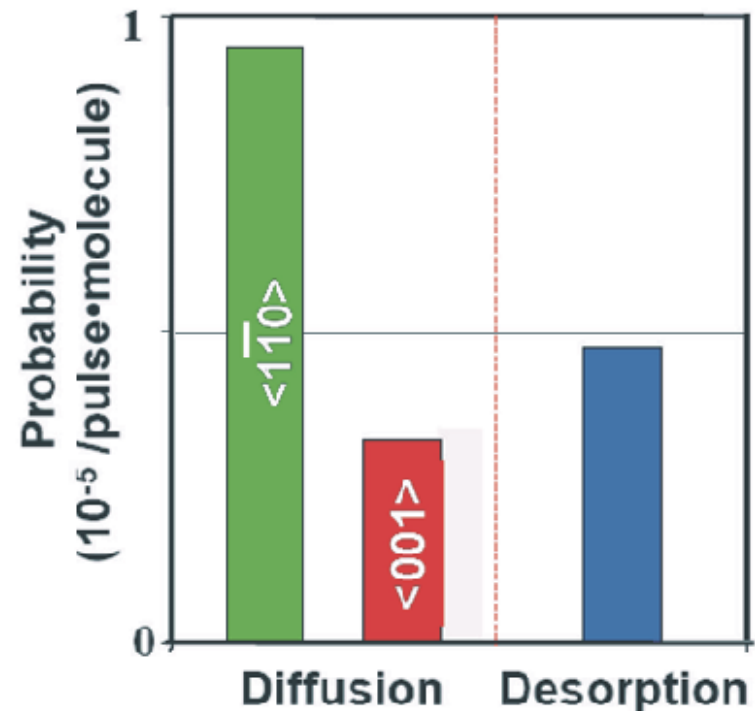
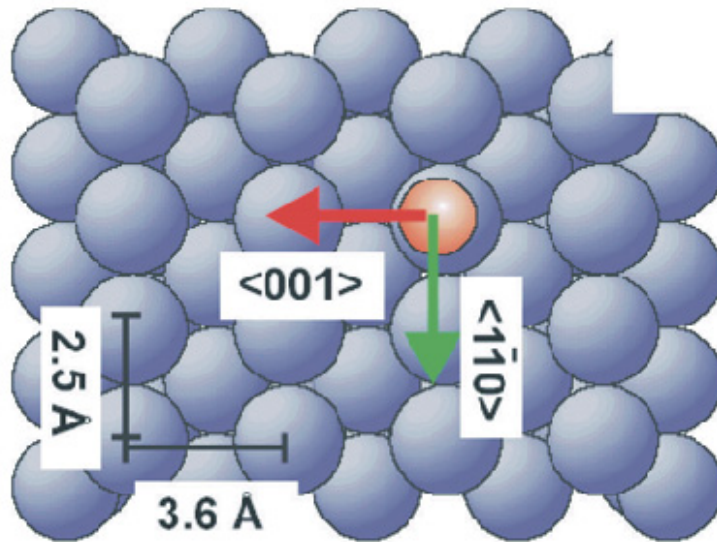
Konventionelle STM-Messungen beobachten **nur eine Diffusionsrichtung und keine Desorption**

B. G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, A. M. Bradshaw, Science, 278, 257 (1997)



Reaktionspfade von CO/Cu(110)

K
M

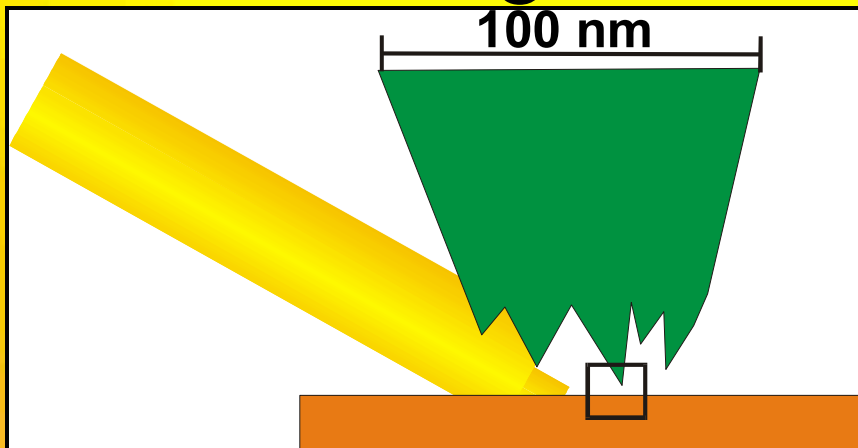


03

>97 %
3*10¹⁰

Wie können wir die Beobachtung verschiedener Reaktionen nach optischer Anregung erklären ?

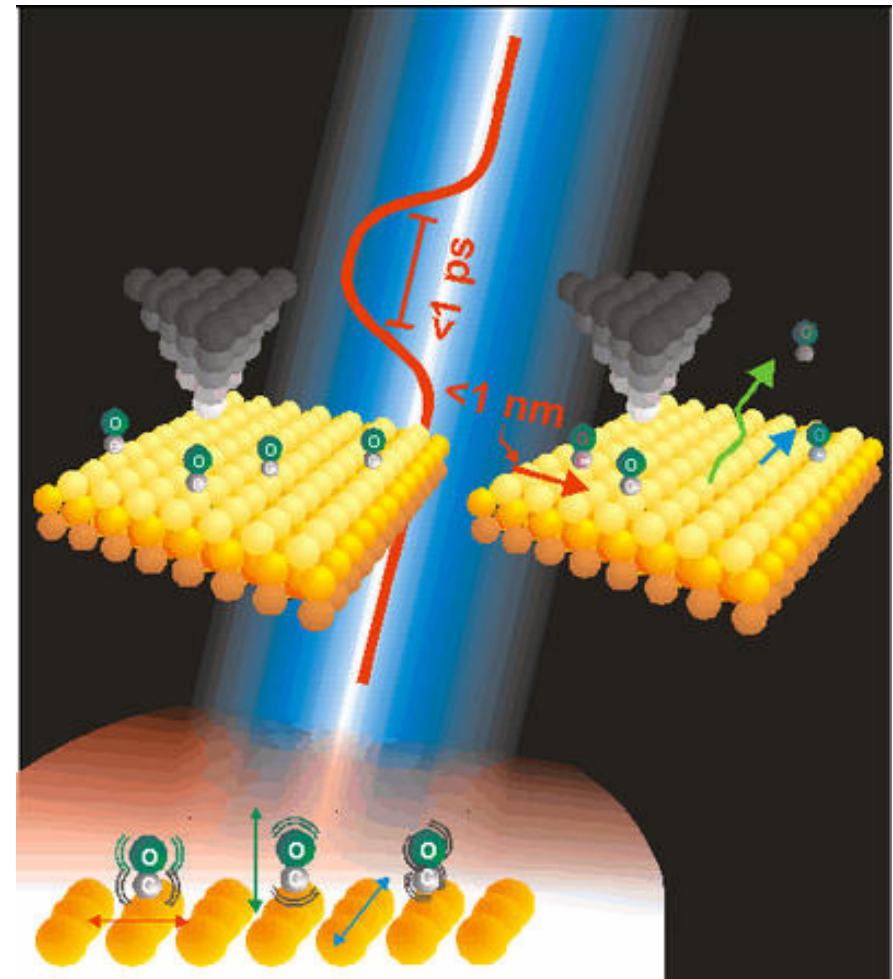
Kalibrierung der lokalen Strahlungsflußdichte



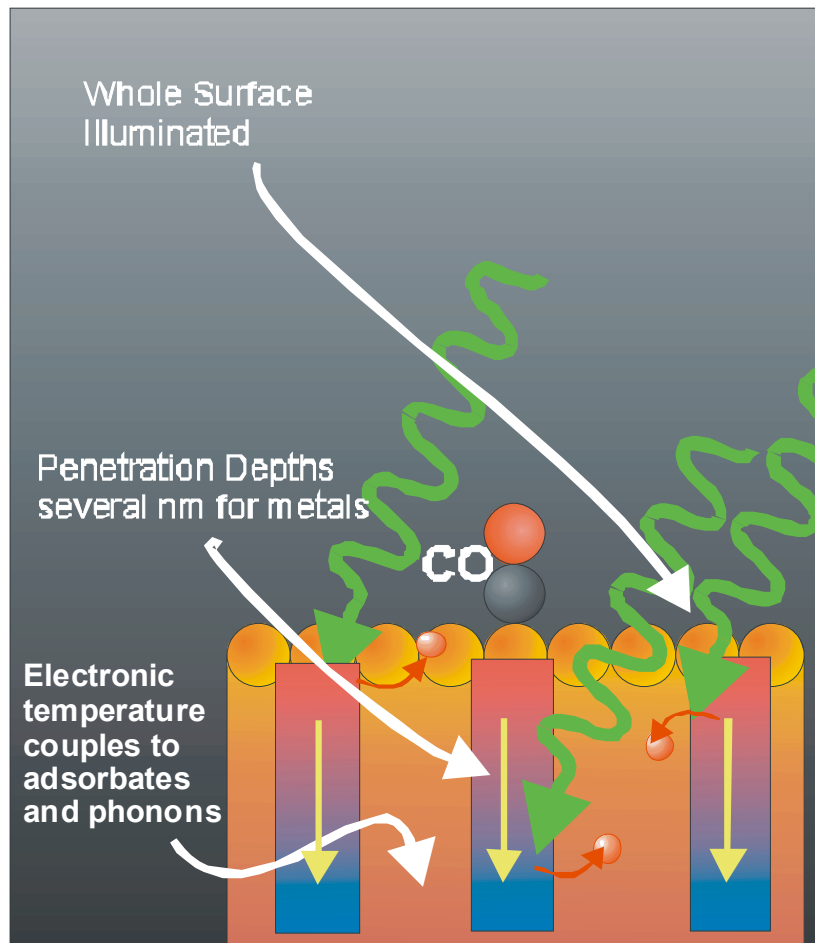
Laserinduzierte Desorptionsdaten sind in der Literatur vorhanden (Prybyla et al.)

Aus dem Desorptionsfluß läßt sich die Fluenz ermitteln

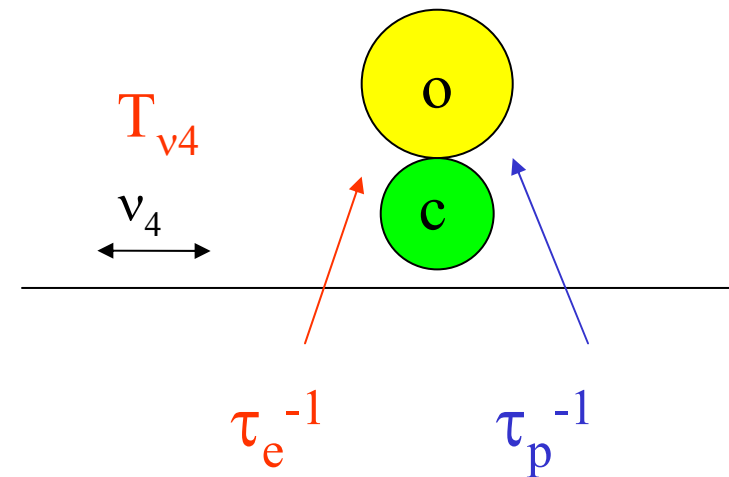
Resultat: $30 \pm 3 \text{ J/m}^2$



Optische Anregung von CO/Cu(110)



Energietransfer vom Substrat zum Adsorbat



Ähnlich zum Friction Model
(Head-Gordon)

Kopplungsparameter nach AG Stephenson in PRL 77, 4576 (1997)

Optische Anregung von CO/Cu(110)

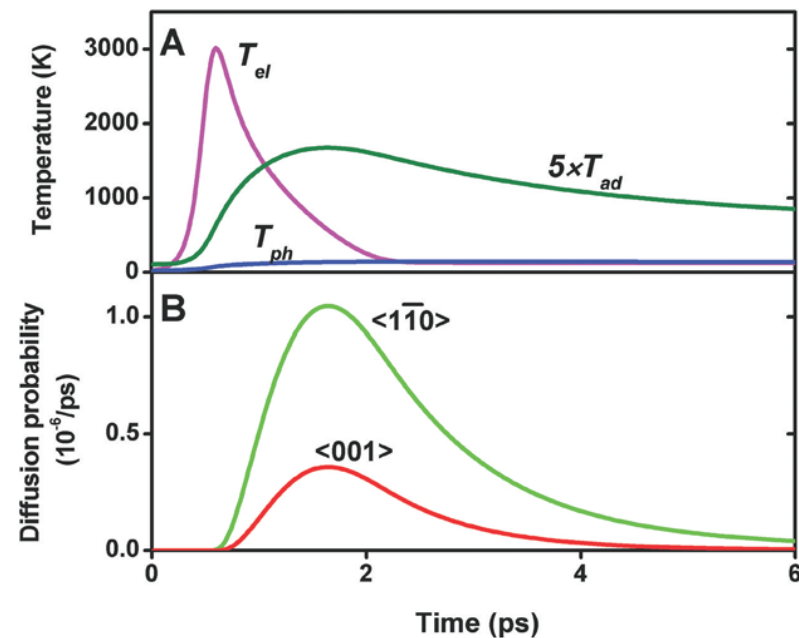


Kopplung zwischen Adsorbat-,
Elektronen-, und
Phononenenergieinhalt

$$dU_{ad} / dt = (U_{el} - U_{ad}) / \tau_{el} + \\ + (U_{ph} - U_{ad}) / \tau_{ph}$$

Temperaturabhängiger
Energieinhalt einer Mode

$$U_x = h\nu \times e^{1 - \frac{h\nu}{kT_x}}$$



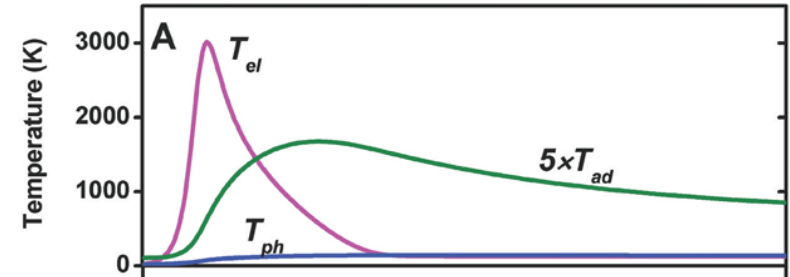
$$P_{hop} = \int A_{ad} \exp\left(-\frac{E_{ad}}{kT}\right) dt$$

Diffusionsrate: $2 \times 10^{-6}/\text{Puls}$

Ergebnisse



- 1) Mit Hilfe von Kopplungsparametern aus der Raman-Spektroskopie kann die experimentelle



Was ist die Dynamik energetischer Moleküle auf der Oberfläche?

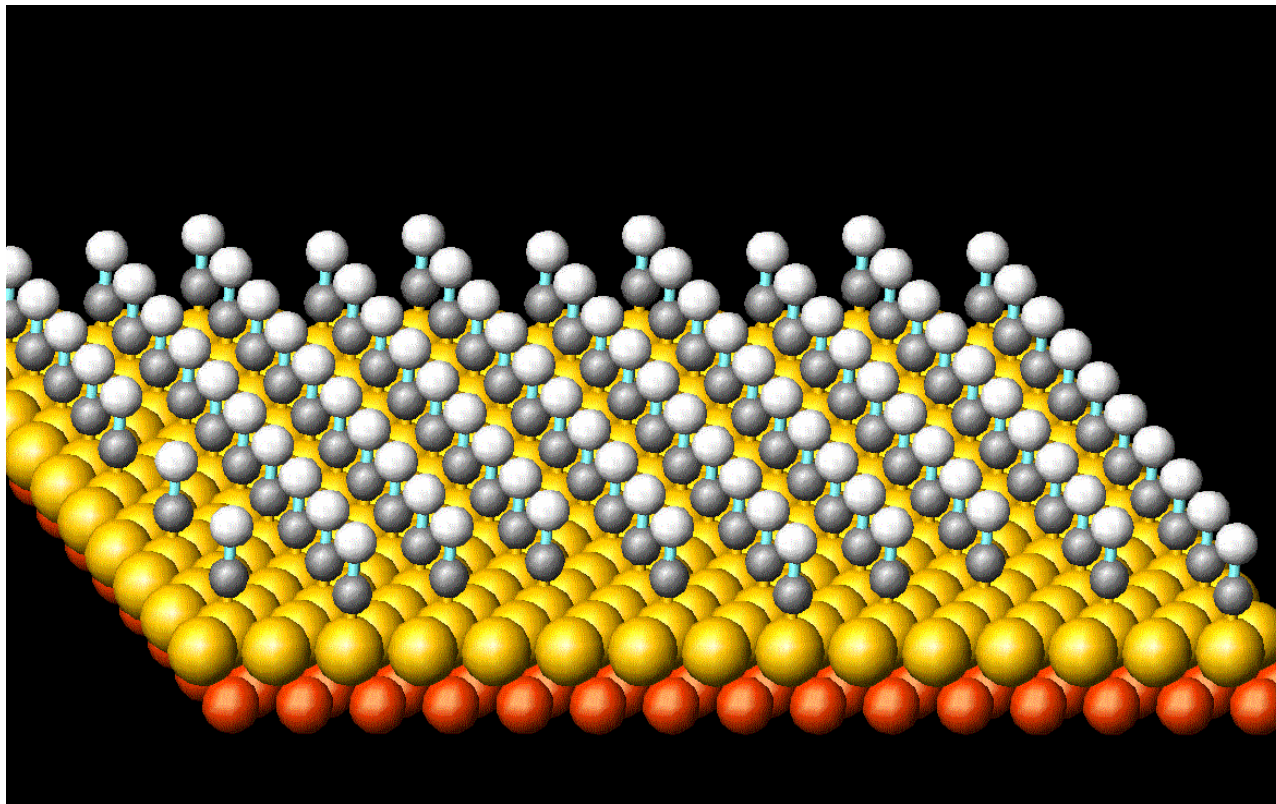
- 2) Welchen Effekt haben **Adsorbat-Adsorbat Wechselwirkungen** auf das Diffusionspotential ?

Bartels, L., et al., Science 305, 648 (2004)



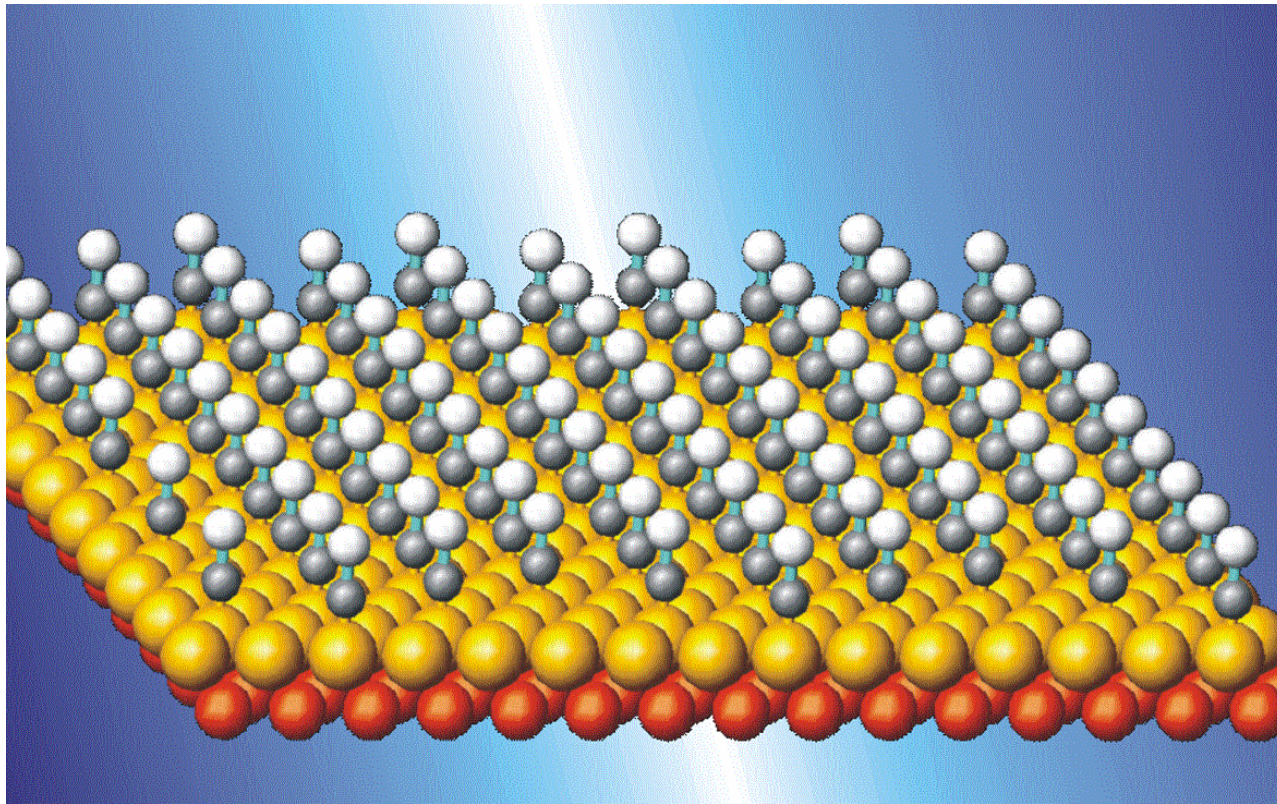
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- Anfänglich ist die Oberfläche ‚komplett‘ bedeckt ...



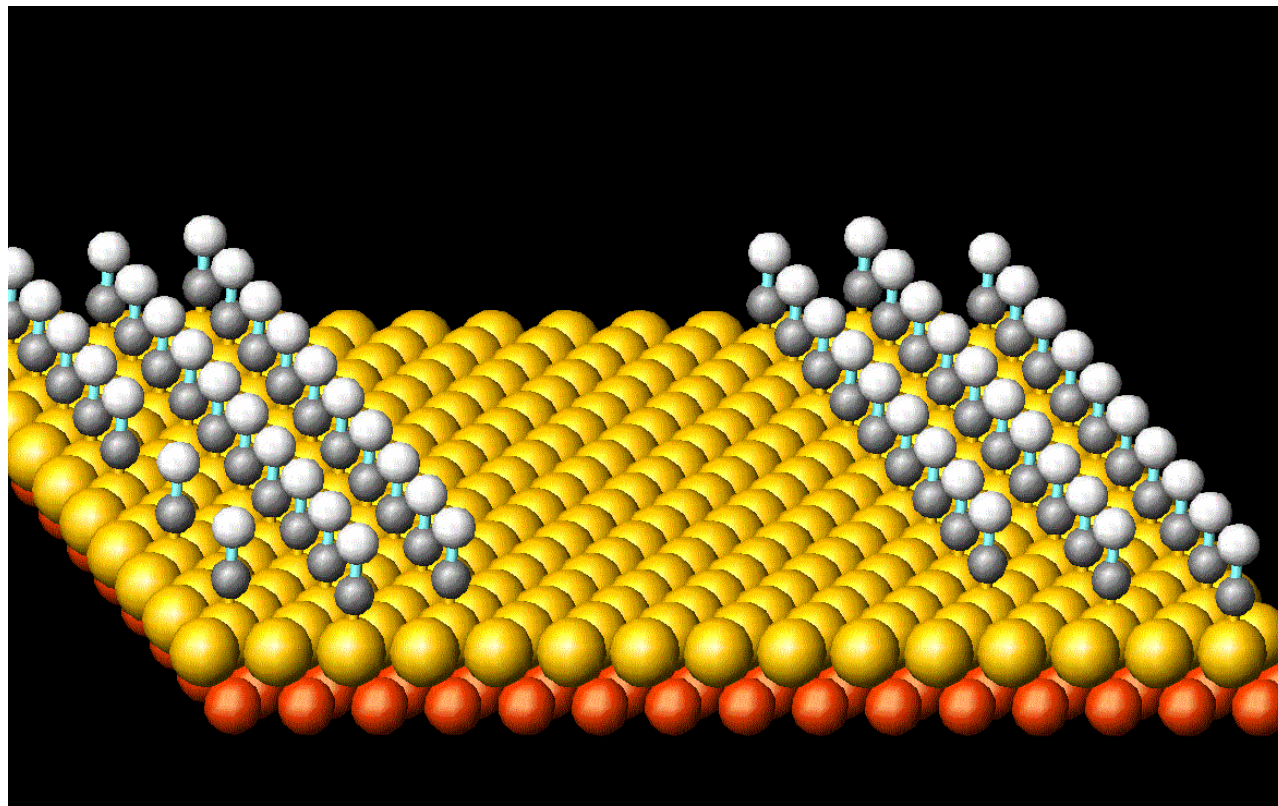
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- Durch optische Anregung ...



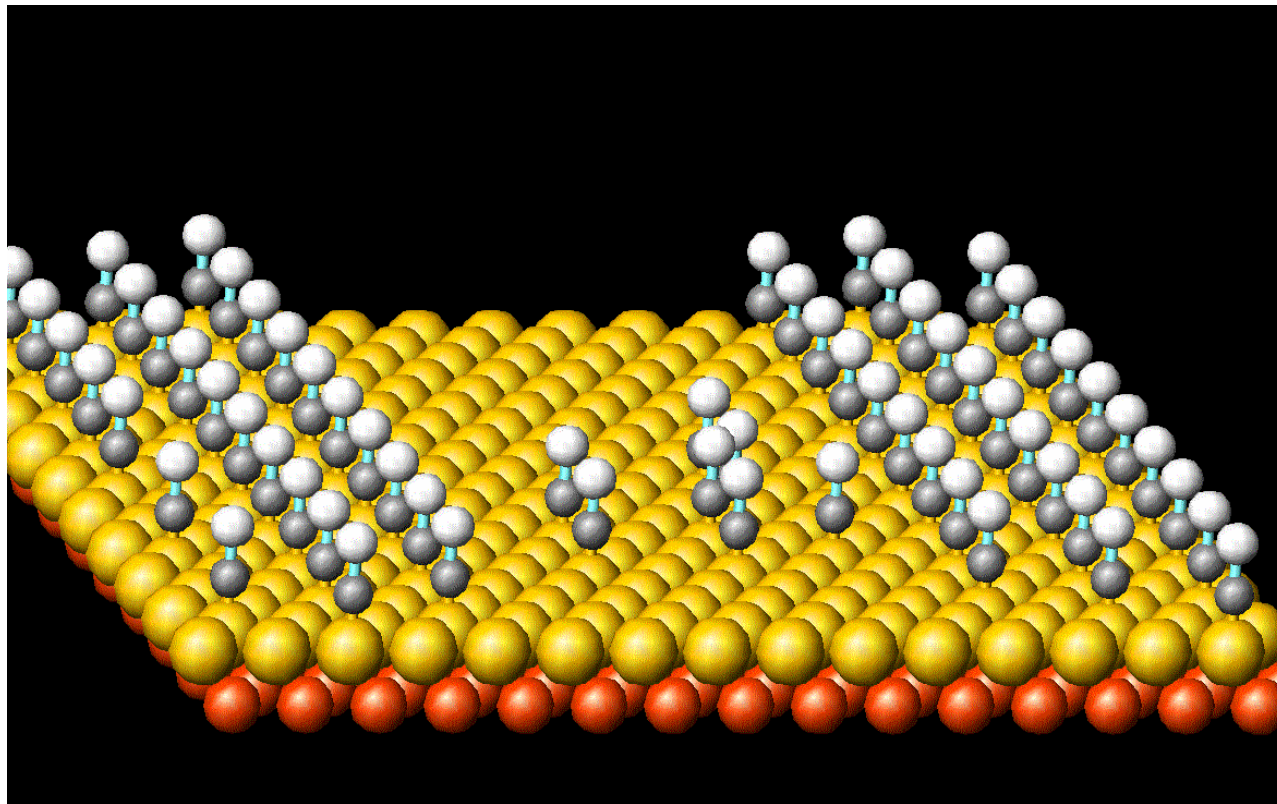
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- ... wird ein Beugungsmuster auf die Adsorbatverteilung aufgebracht



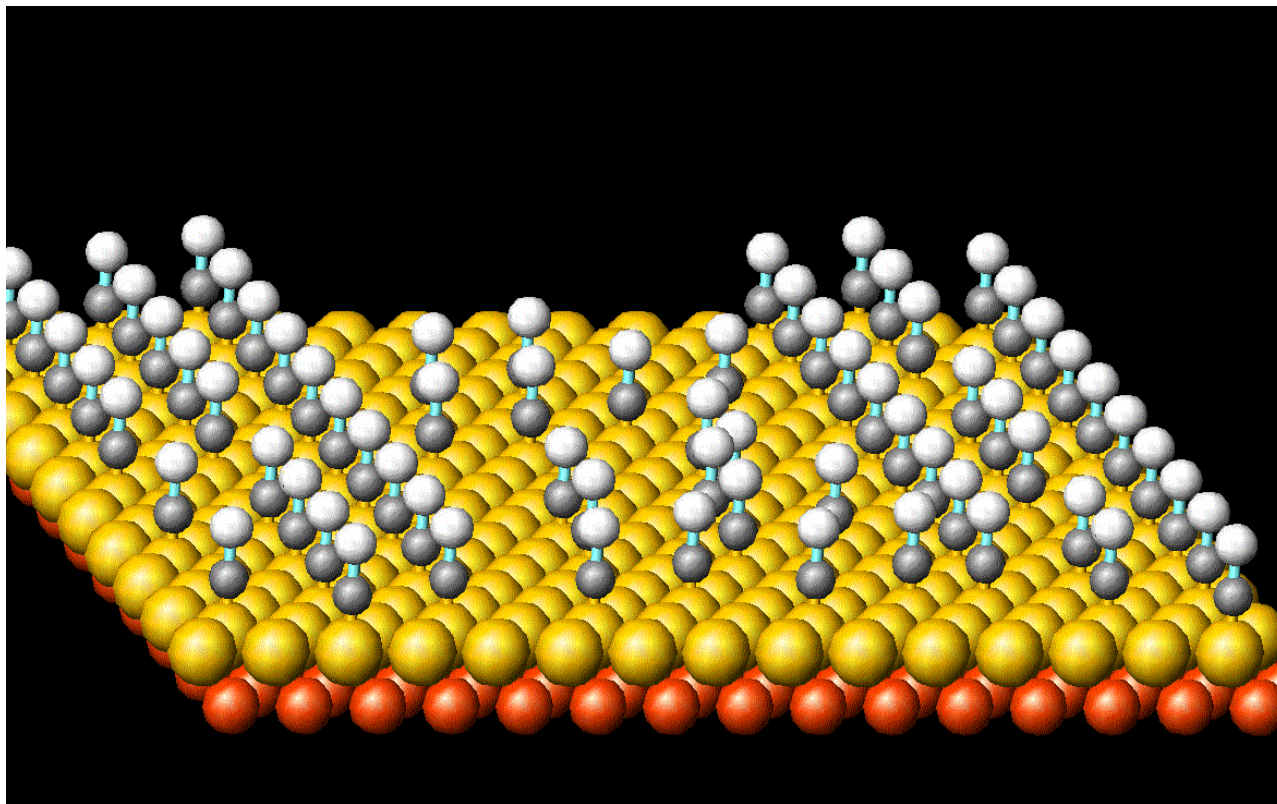
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- ‘Langsam’ diffundieren die Adsorbate ...



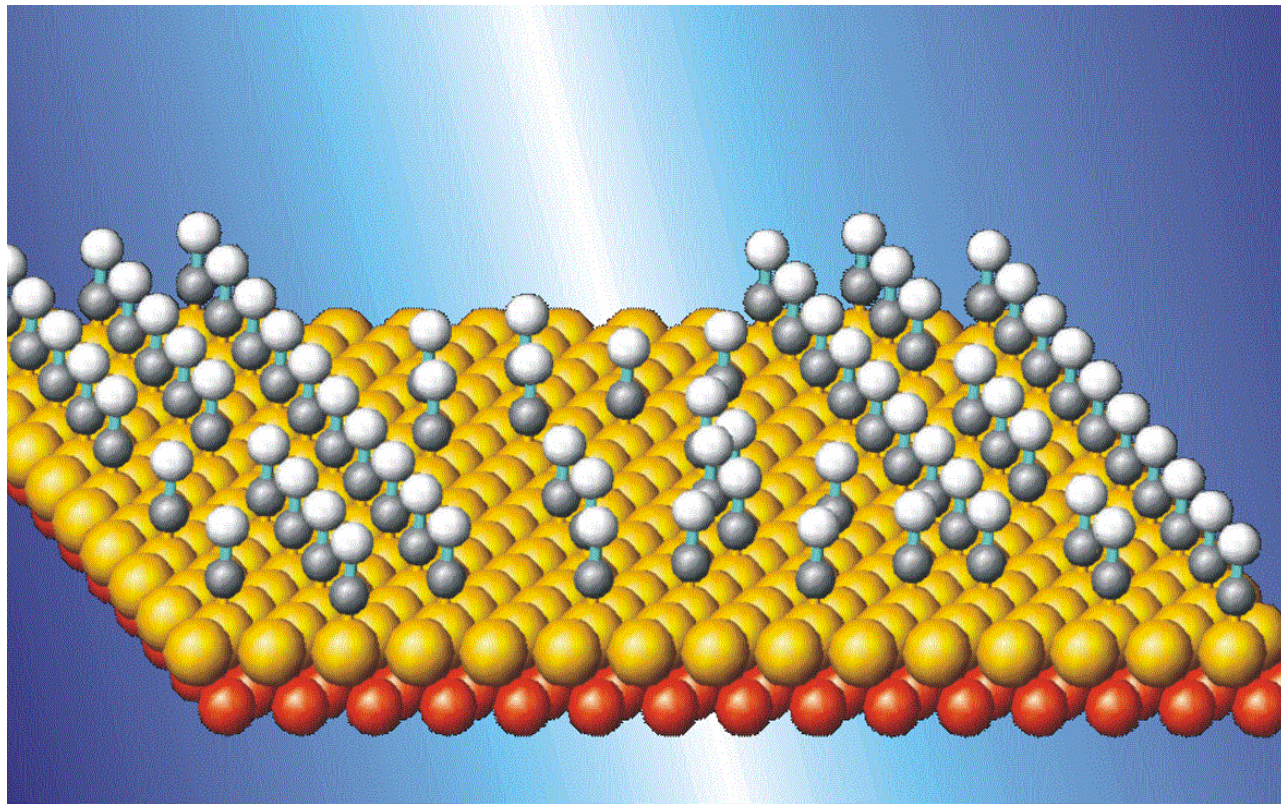
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

... in die unbedeckten Flächen



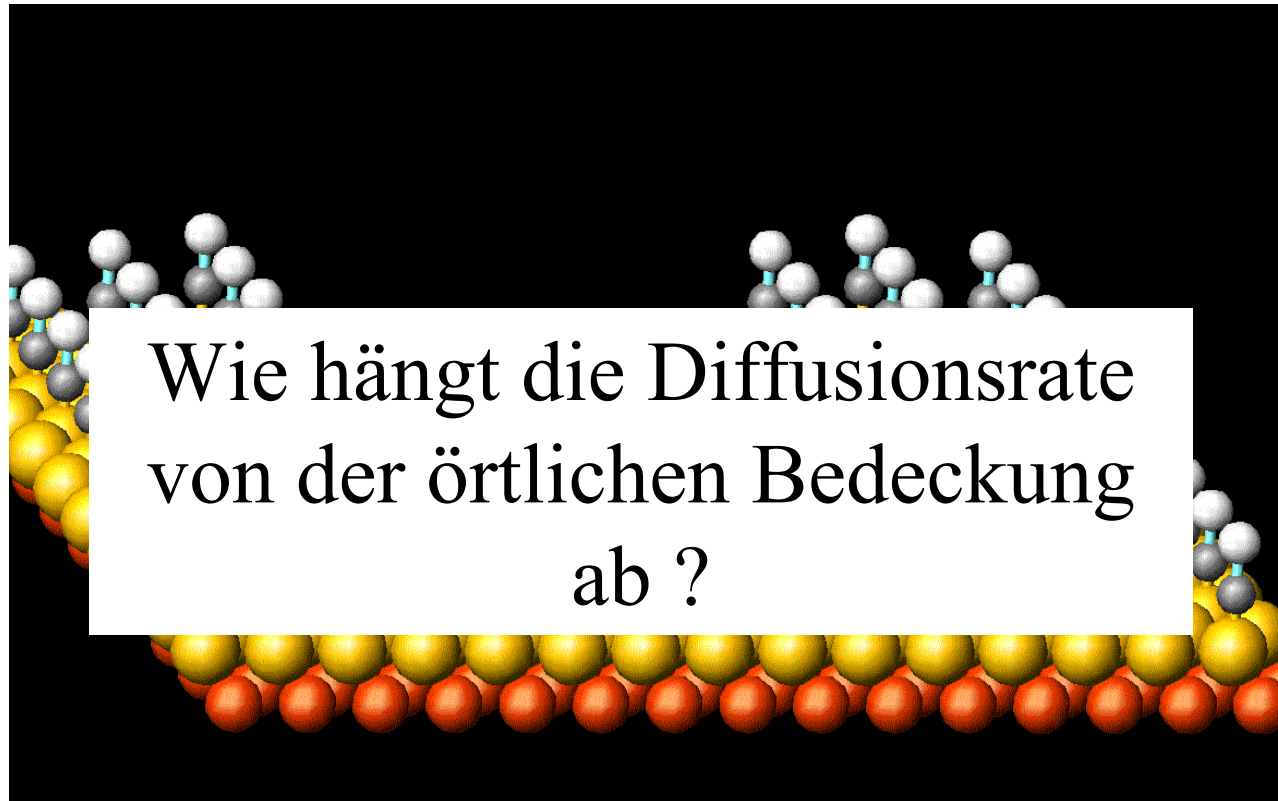
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- Erneute optische Anregung ...



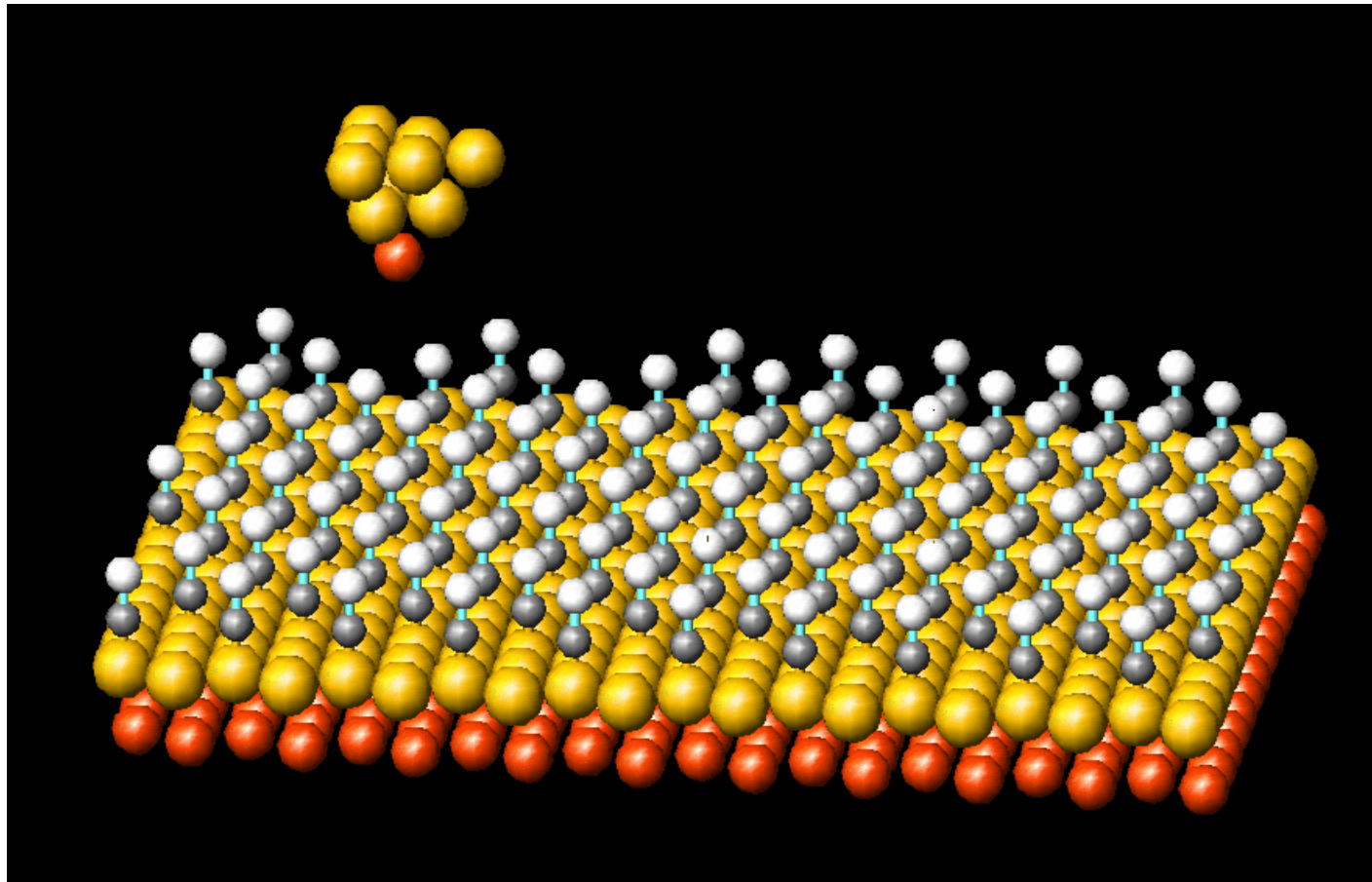
Laser-Desorption Diffusionsmessungen

- ... erlaubt die Diffusionsrate massenspektrometrisch zu ermitteln.



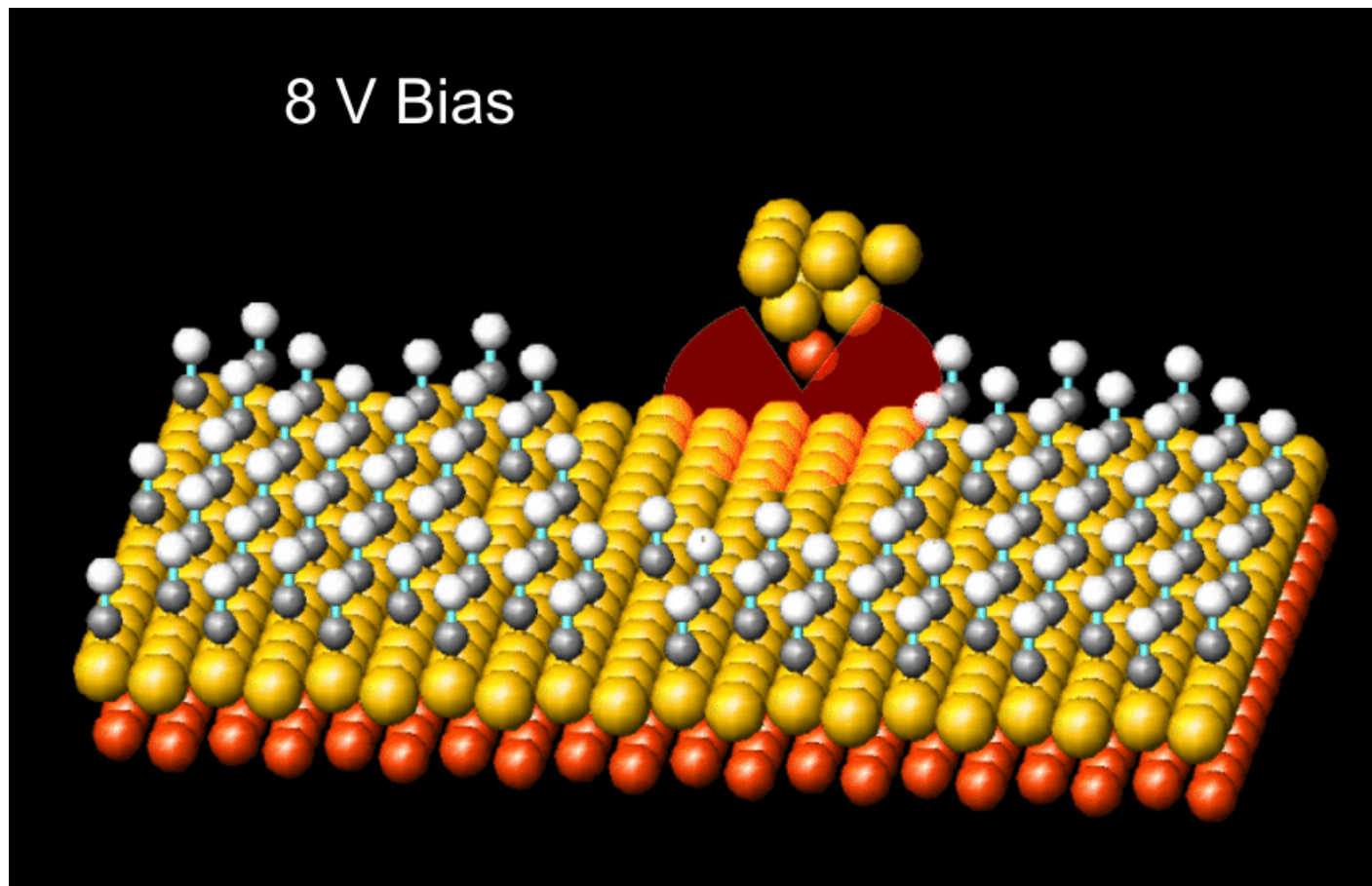
STM-gestütztes Analog

- Von einem Teil einer komplett bedeckten Oberfläche ...



STM-gestütztes Analog

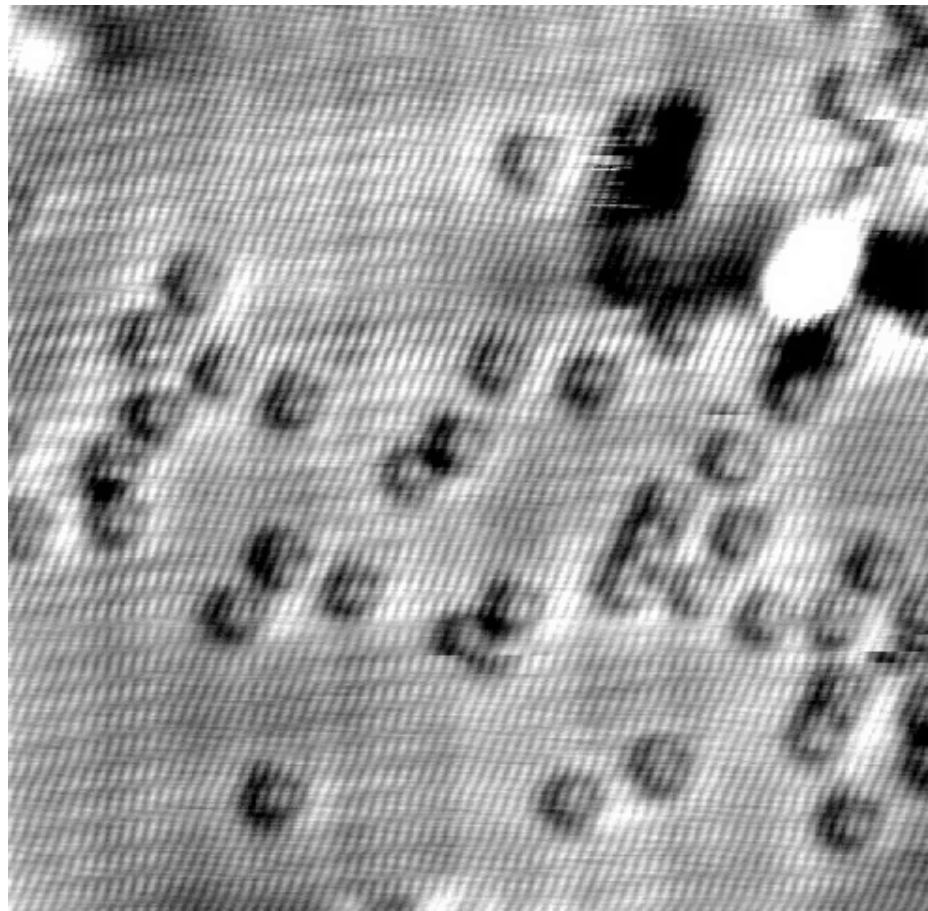
- ... werden die Adsorbate durch hohe Tunnelspannung entfernt.



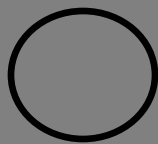
Bartels, et al., Surf. Sci. 432, L621 (1999)

STM-Experiment

- 40 K
- CO/Cu(111)
- 14s/Bild
- 0.9V, 50 pA
- 80x80 Å
- Rohdaten/keine
Bildbearbeitung



Bedeckungsabhängige Diffusionsrate



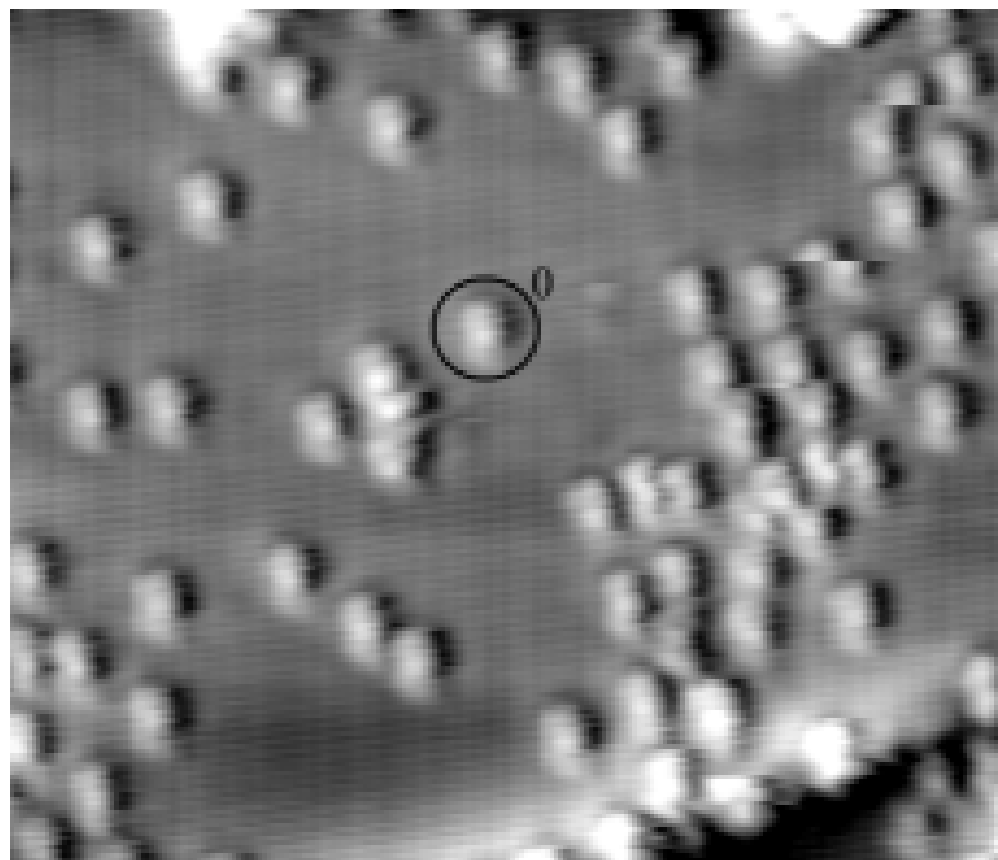
‘Isoliertes’ Molekül



‘Eingebettetes’ Molekül



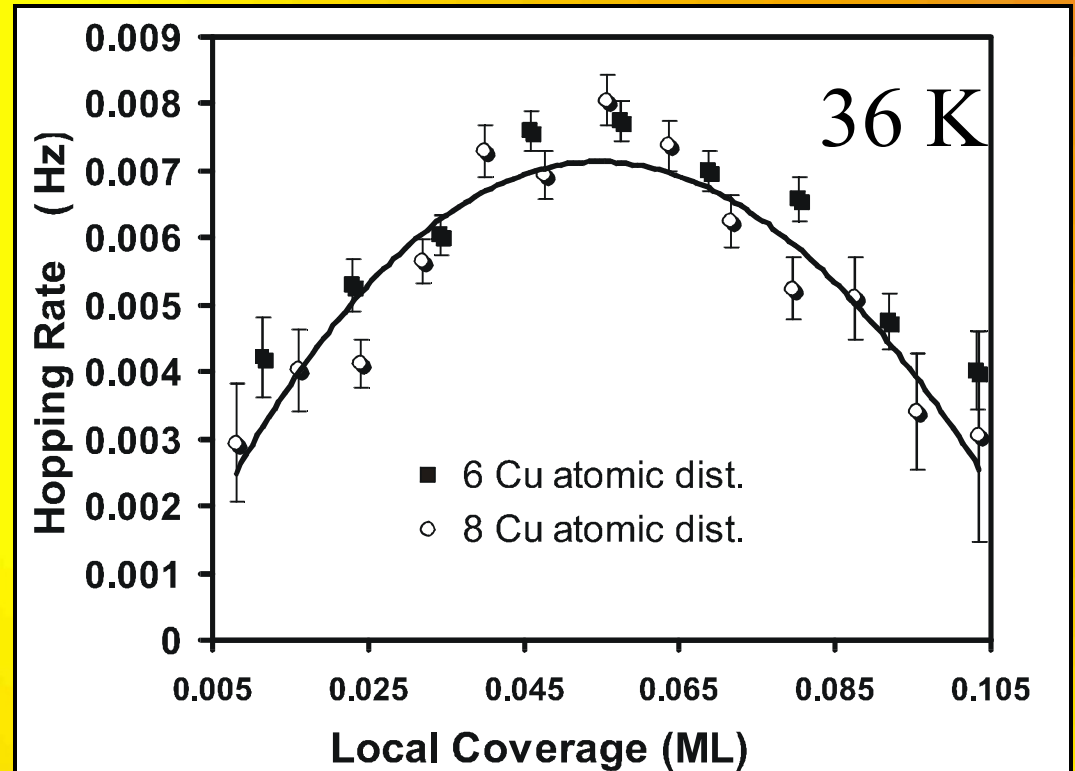
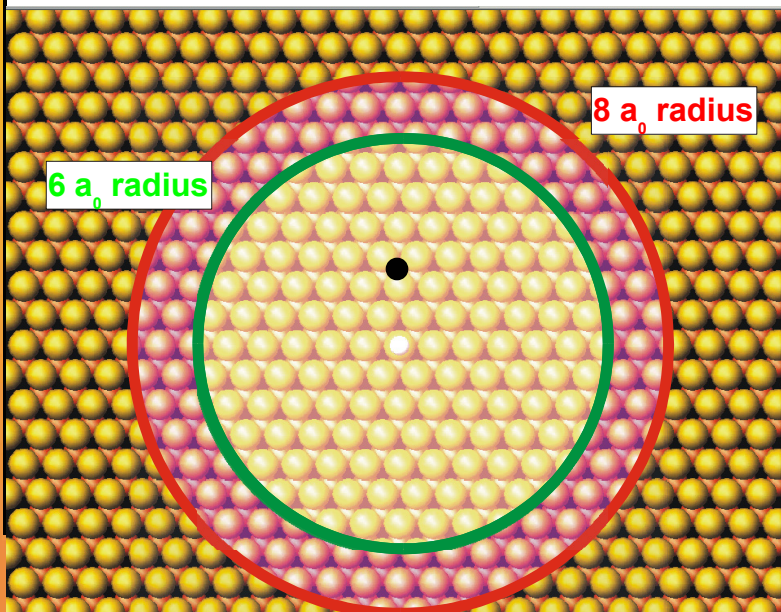
‘Molekül Aggregat’



0.9V, 50 pA, 80x50Å ,
27s/Bild, 36 K

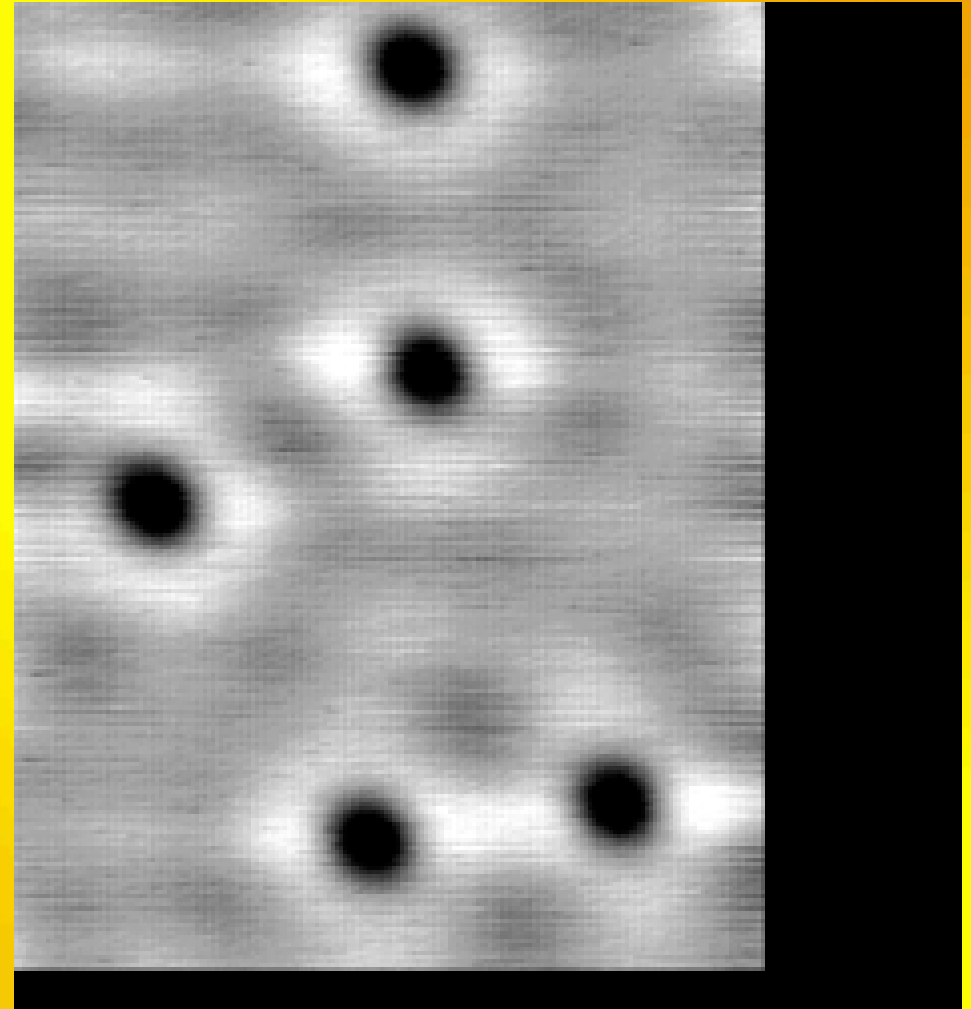
Bedeckungsabhängige Diffusionsrate

- Lokale Bedeckung = Anzahl an Molekülen innerhalb eines Radius von n Cu Atomen



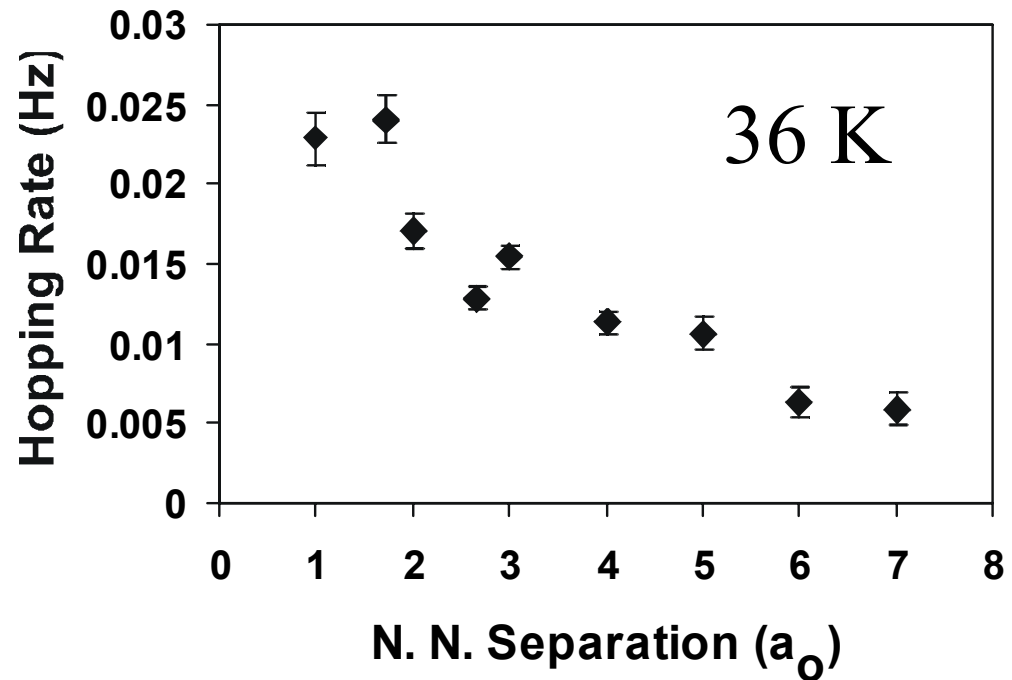
Abhängigkeit der Diffusionsrate vom Abstand zum nächsten Molekül

- Bei niedrigen Bedeckungen ist der Einfluß des nächsten benachbarten Moleküls am deutlichsten
- Keine Inselbildung bei niedriger Bedeckung
- 800mV, 50 pA, 50x50 A, 27s/Bild, 36K



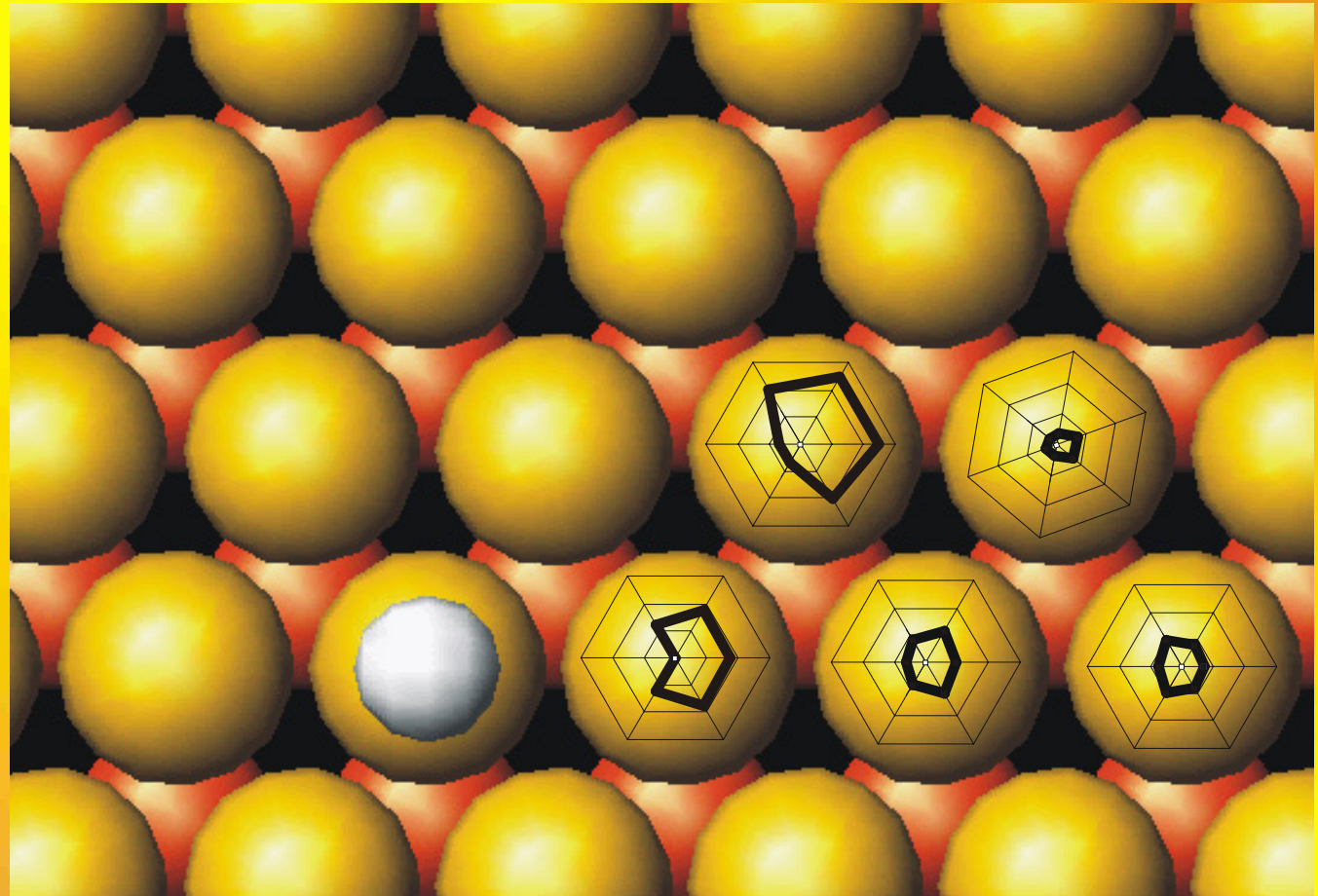
Diffusionsrate in Abhängigkeit des Abstands zum nächsten Molekül

- Diffusionsrate ist am größten für eng beieinanderliegende Moleküle



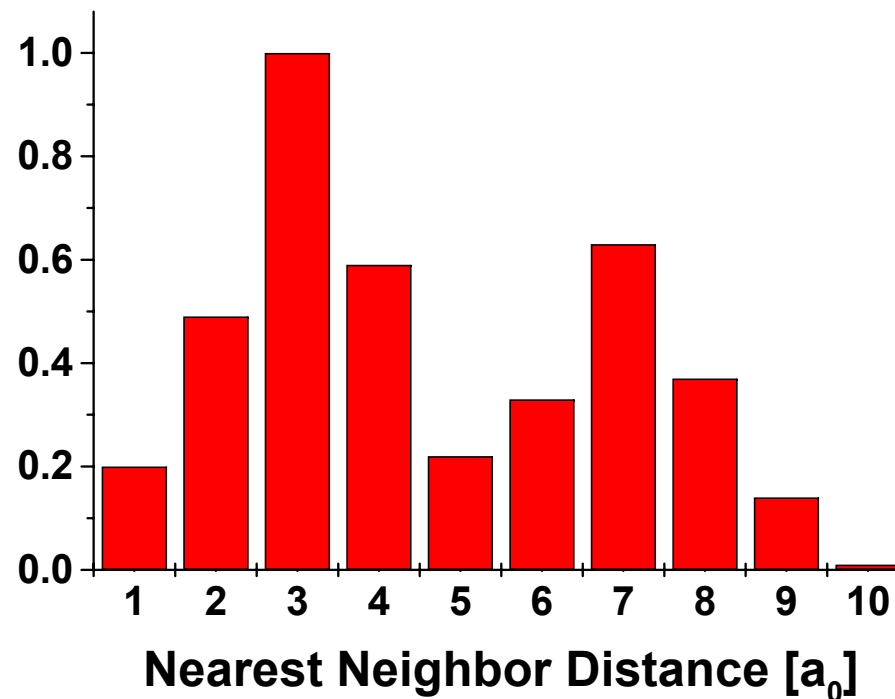
Verteilung der Diffusionsrichtungen

- Tangentiale Diffusion besonders stark!
- 36K
- Ca. 4000 Diffusionsereignisse ausgewertet



Verteilung der Intermolekularen Abstände

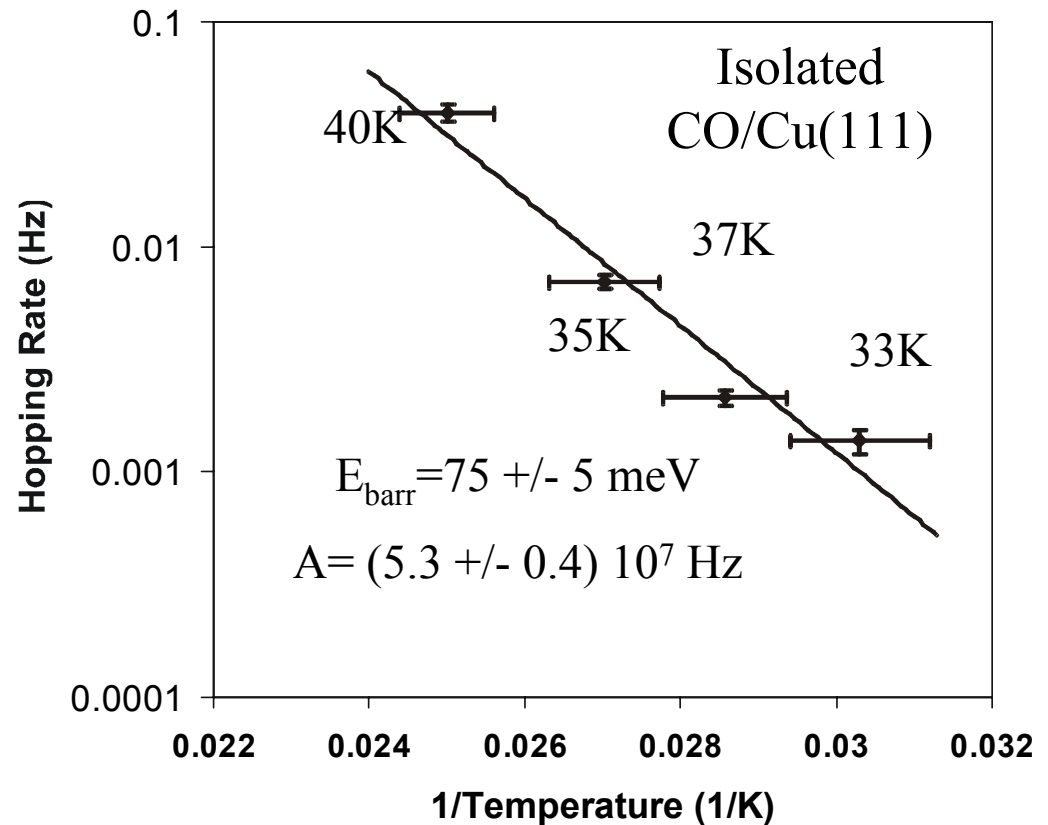
- Nur die Abstände NÄCHSTER Nachbarn sind im Histogramm eingetragen
- Der Oberflächenzustand von Cu(111) hat eine Periode von ca. $5.5 a_0$.



Diffusionsrate vs. Temperatur

Arrhenius Diagramm

Niedrige
Bedeckung,
keine
Inselbildung



- Zum Vergleich:
- CO/Cu(110), B.G. Briner, et al. Science 278, 257 (1997): $E_{\text{barr}} = 97 \text{ meV}$, $A = 3 \cdot 10^7 \text{ Hz}$
- Diffusionswahrscheinlichkeit in Rauten, A. J. Heinrich et al, Science 298, 1381 (2002): $E_{\text{barr}} = 9.5 \text{ meV}$, $A = 2.5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$

Zusammenfassung

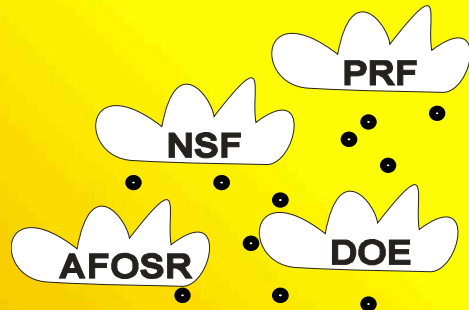


Die Übertragung von Methoden aus der Organischen Chemie erlaubt die Berechnung der Rate STM-ausgelöster Reaktionen

Eine Kombination aus STM und Laseranregung erlaubt Zugang zu energetischen Oberflächenreaktionen.

Nächste Nachbarn können nicht nur attraktive oder repulsive Wechselwirkungen haben, sondern auch die transversale Diffusion erhöhen

Dank



Kooperation mit:

T.F. Heinz (Columbia University)
J.R. Manson (Clemson University)
M. Marsella (UCR)
S. O'Brien (Columbia University)
T.S. Rahman (Kansas State University)

Bartels Group (past+present)

Dr. Kin Wong
Dr. Rao Bommisetty
Dr. Anwei Liu
Dr. Viatcheslav Grebenev
Dr. Ernst Knoesel
Dr. Jiangwei Ma
Dr. Andreas Thoß
Ki-Young Kwon
Robert Perry
Erick Ulin-Avila
Xing Lin
Tong Jiao
Qibin Zhang
Jintao Zhang
Casey Dugger
Sara Dirvianskis
Greg Pawin
Greg Aniol
Luke Nysen
Elizabeth Cheng