

Mittels Rastersondenmikroskopie lassen sich gezielt Reaktionen herbeiführen und die so erzeugten, neuen Moleküle auf atomarer Längenskala untersuchen, wie hier für einen künstlich erzeugten Gold-Pentazen-Komplex.

OBERFLÄCHENPHYSIK

Molekül allein zu Haus

Fortschritte in der Rastersondenmikroskopie beflügeln die Forschung an einzelnen Molekülen.

Leo Gross und Jascha Repp

Heutzutage erlaubt es die Rastersondenmikroskopie, Elektronentransfer und Elektrolumineszenz an einzelnen Molekülen zu untersuchen, die Bewegungen einzelner Moleküle auf ultraschnellen Zeitskalen zu betrachten und neuartige Moleküle und Reaktionen zu studieren, indem wir einzelne Atome von Molekülen entfernen oder hinzufügen.

In seinem Vortrag „There’s Plenty of Room at the Bottom“ beschrieb Richard Feynman seine Vision, experimentell in die Welt einzelner Atome vorzudringen und Mate-

rie Atom für Atom zu platzieren und diese miteinander reagieren zu lassen. Die Entwicklung der Rastersondenmikroskopie in den 1980er-Jahren (**Infokasten**) schuf die notwendigen Werkzeuge dafür. Nur wenige Jahre später gelang es Donald Eigler und Erhard Schweizer am IBM Labor in San José, tatsächlich mit dem Rastertunnelmikroskop einzelne Atome auf Oberflächen zu platzieren [1]. Für dieses Eingreifen in die Struktur der Probe hat sich seitdem die Bezeichnung „Manipulation“ etabliert.

Ein Durchbruch für Untersuchungen an einzelnen Molekülen war die Einführung atomar funktionalisierter

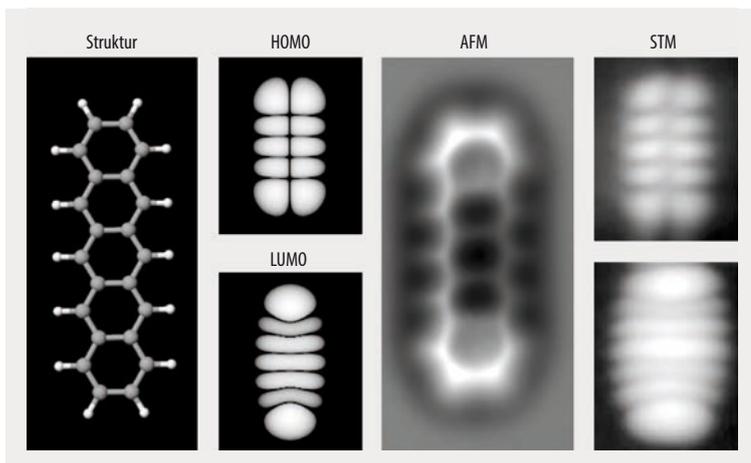


Abb. 1 Auf der linken Seite sind das Strukturmodell von Pentazen sowie die berechneten Oberflächen konstanter Orbitaldichten (Isooberflächen) des höchsten besetzten Molekülorbitals (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) und des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) zu sehen. Die rechte Seite zeigt eine AFM-Abbildung von Pentazen auf Cu(111) mit CO-funktionalisierter Spitze sowie STM-Messungen von Pentazen auf einer Doppellage NaCl auf Cu(111) bei negativer Probenspannung (oben, entspricht Tunneln von Elektronen aus dem HOMO) und positiver Spannung (unten, entspricht Tunneln von Elektronen ins LUMO).

Spitzen [2, 3]. Die Messspitze nimmt dabei gezielt ein bestimmtes Atom oder Molekül auf, um die Auflösung zu erhöhen. Kohlenmonoxid (CO), mit dem sich Atome und Bindungen in Molekülen extrem kontrastreich visualisieren lassen, eignet sich dafür besonders [4].

Das Rastertunnelmikroskop (Scanning Tunneling Microscope, STM) erlaubt es, die elektronischen Zustände von Molekülen zu charakterisieren. Je nach Spannung werden die Elektronendichten verschiedener besetzter und unbesetzter Molekülorbitale um das Fermi-Niveau, der Grenze zwischen besetzten und unbesetzten Zuständen, abgebildet [2]. Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope, AFM) bildet hingegen – unter Verwendung funktionalisierter Spitzen – die Atompositionen und Bindungen ab. Diese Bilder sind teils so scharf, dass sie an schematische Strukturmodelle aus Chemielehrbüchern erinnern. Mit dem AFM ist es sogar möglich, Bindungsordnungen (Längen und Stärken) kovalenter Bindungen im Molekül zu vergleichen und molekulare Adsorptionsgeometrien auf wenige Pikometer genau auszumessen [4]. Der Kontrastmechanismus bei dieser höchstauflösenden Rasterkraftmikroskopie beruht auf der Pauli-Abstoßung zwischen Spitze (CO) und Probe (Molekül). Dabei werden Regionen hoher Elektronendichte (z. B. Bindungen) kontrastreich abgebildet. Pentazen dient oft als Modell, um neue Abbildungsmechanismen zu charakterisieren (**Abb. 1**).

Ein weiteres wichtiges Element bei den hier beschriebenen Einzelmolekülexperimenten ist die Verwendung von Isolatorfilmen als Unterlage: Die Umgebung darf das Molekül nämlich nicht zu stark beeinträchtigen, wenn es darum geht, die dem Molekül inhärenten Eigenschaften zu messen. Um die elektronischen Eigenschaften zu untersuchen, ist eine elektrisch isolierende Unterlage wünschenswert, für Studien der Molekülreaktionen eine chemisch inerte Unterlage. Kochsalz (NaCl) erfüllt beide Eigenschaften sehr gut – es ist chemisch inert und ein Isolator mit sehr großer Bandlücke. Um Rastertunnelmikroskopie betreiben zu können, dürfen die Filme aus Kochsalz, die vorab auf einem Metall aufgebracht werden, nur wenige Atomlagen dünn sein. Durch atomar dünne Salzfilme können Elektronen noch immer tunneln, so wie sie in jedem rastertunnelmikroskopischen Experiment durch das Vakuum tunneln.

Hauptsache, die Chemie stimmt

Auch Feynmans Vision, Atome gezielt miteinander reagieren zu lassen, d. h. chemische Reaktionen mit atomarer Manipulation herbeizuführen, ist inzwischen Wirklichkeit [5]. Doch wozu sollte man Moleküle mit der Spitze eines Rastersondenmikroskops erzeugen, wenn der Vorteil der (konventionellen) chemischen Synthese gerade darin liegt, Myriaden identischer Einheiten mit relativ einfachen Mit-

Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskopie

In Rastersondenmikroskopen wird eine Probenoberfläche mit einer Sonde sehr lokal „abgetastet“. Die erste Variante der Rastersondenmikroskopie, die **Rastertunnelmikroskopie** (Scanning Tunneling Microscopy, STM) wurde 1982 von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer im IBM Labor in Rüschlikon erfunden. Bei dieser Methode wird zwischen Spitze und Probe eine elektrische Spannung angelegt. Sind Spitze und Probe nur wenige Atomdurchmesser voneinander entfernt, ermöglicht es ein Tunnelstrom, die Probe abzutasten, da die unscharfe Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen aus der Probe bis in die Spitze reicht. Dieser Tunnelstrom hängt exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe ab und sinkt um etwa einen Faktor 100, wenn sich der Abstand nur um einen Atomdurchmesser vergrößert. Das STM eignet sich besonders gut, um die elektronischen Zustände

einer Probe zu charakterisieren, also ihre elektronische Struktur.

Beim **Rasterkraftmikroskop** (Atomic Force Microscope, AFM) funktioniert das Abtasten über die Kräfte, die zwischen Probe und Spitze wirken. Im Gegensatz zum STM muss die Probe hierfür nicht leitfähig sein. Das AFM eignet sich dazu, die atomare Struktur von Molekülen, deren Bindungen und präzise Anordnung auf der Oberfläche abzubilden. Beide Methoden ergänzen sich, da sie jeweils verschiedene Eigenschaften der Probe charakterisieren können.

Um einzelne Moleküle mit möglichst hoher Auflösung untersuchen zu können, finden die Messungen im Ultrahochvakuum und bei tiefen Temperaturen statt – bei den hier gezeigten Messungen typischerweise bei 5 K.

teln herzustellen? Weshalb sollte es interessant sein, Moleküle einzeln zu erzeugen?

Die Antwort ist einfach: Die atomare Manipulation ermöglicht Reaktionen, die bei konventioneller chemischer Synthese nicht stattfinden. So lassen sich auch ungewöhnliche Moleküle synthetisieren, stabilisieren und untersuchen. Beispielsweise lief die sogenannte Bergman-Zyklisierung, die normalerweise nur in eine Richtung erfolgt, mittels atomarer Manipulation auch in umgekehrter Richtung ab [4]. Darüber hinaus gelang es, Triangulen – 1953 vorgeschlagen von E. Clar und D. G. Stewart und höchst interessant wegen seiner topologisch geschützten Spinzustände – erstmals zu synthetisieren [4]. Auch war es möglich, reaktive Moleküle wie Antiaromate und Reaktionszwischenprodukte wie Aryne mit atomarer Manipulation zu erzeugen und anschließend mittels STM und AFM zu untersuchen [4].

Das Kohlenstoff-Allotrop C_{18} ist äußerst reaktiv, was seine Charakterisierung bisher verhinderte. Allotrope sind strukturell unterschiedliche Erscheinungsformen desselben Elements. Im Gegensatz zu anderen Kohlenstoff-Allotropen, in denen jedes Kohlenstoffatom zu vier (Diamant) oder drei Nachbarn (Graphit, Graphen, Kohlenstoff-Nanoröhren und Fullerene) Bindungen eingeht, besteht C_{18} aus einer Kette von Kohlenstoffatomen mit jeweils nur zwei Nachbarn. In diesem Fall wurden sechs CO-Gruppen des Vorprodukts $C_{24}O_6$ mittels Spannungspulsen im Mikroskop abgespalten (**Abb. 2**). Die atomare Manipulation ermöglichte es, den Zykokohlenstoff C_{18} auf einer NaCl-Oberfläche herzustellen, wo er stabil genug war, um ihn erstmals zu untersuchen. Da die AFM-Messungen auch Informationen über die Stärke einzelner Bindungen liefern, ließ sich sogar die kontrovers diskutierte Frage beantworten, ob dieses Molekül nur Doppelbindungen besitzt (kumulenische Form) oder alternierende Einfach- und Dreifachbindungen (polyinische Form). Die AFM-Messung ist ein Beleg für letztere Struktur. Die neun hellen Maxima in der Messung des C_{18} zeigen die Positionen der formalen (elektronenreichen) Dreifachbindungen an.

Molekül im Blitzlichtgewitter

Die oben beschriebenen Messungen liefern faszinierende Einblicke in die Welt der Moleküle und deren Reaktionen. Gemessen an den Zeitskalen molekularer Bewegung sind sie jedoch quasi statisch, denn meist dauert die Aufnahme eines hochauflösten STM- oder AFM-Bildes einige Minuten. Vibrationen in Molekülen erfolgen hingegen auf Zeitskalen im oberen Femtosekundenbereich, Elektronendynamik sogar im unteren Femtosekundenbereich. Reaktionen von Molekülen basieren auf dem Zusammenspiel von Elektronendynamik und Kernbewegung und laufen daher ebenfalls auf diesen Zeitskalen ab, auf denen die Aufnahme eines rastersondenmikroskopischen Bildes nicht möglich ist. In der ultraschnellen Optik kommt aber seit Jahrzehnten ein Verfahren zum Einsatz, das eine solch hohe Zeitauflösung zulässt, nämlich die Pump-Probe-Spektroskopie (Anreg-Abtast-Spektroskopie). Zwei Laserimpulse mit wohldefinierter Verzögerung treffen dabei wiederholt auf die Probe. Der erste (Pump-)Impuls regt die Probe an,

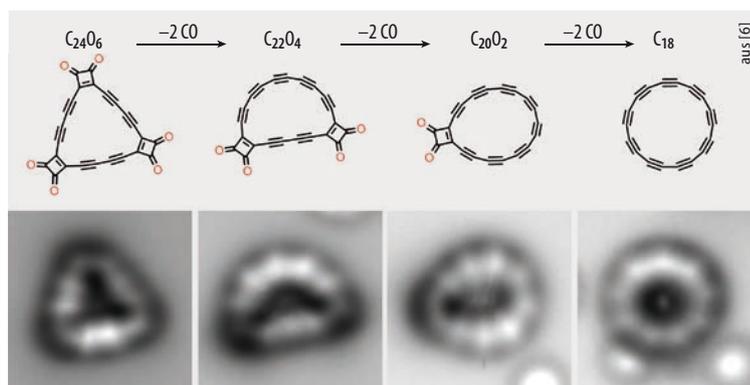


Abb. 2 Mittels atomarer Manipulation wird $C_{24}O_6$ durch Dissoziation von sechs CO-Gruppen in das molekulare Kohlenstoff-Allotrop Cyclo[18]carbon (C_{18}) verwandelt. C_{18} besteht aus 18 *sp*-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Die AFM-Untersuchung an diesem zyklischen Kohlenstoff zeigt, dass sich alternierend Einfach- und Dreifachbindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bilden.

während der zweite (Probe-)Impuls die Reaktion des Systems zeitverzögert abtastet. Durch gezielte Variation der Verzögerung und Mittelung des Signals über viele Impulspaare lässt sich die zeitliche Dynamik unterschiedlicher Prozesse der Probe auf ultrakurzen Zeitskalen untersuchen.

Vor einigen Jahren ist es gelungen, dieses Verfahren auf Einzelmoleküluntersuchungen mittels Rastertunnelmikroskopie anzuwenden [7]. Dies ermöglichte eine gleichzeitige Auflösung in Ort und Zeit auf den relevanten Skalen. Die beiden Laserimpulse liegen dabei nicht im optisch sichtbaren Spektrum, sondern im Terahertz-Spektralbereich und werden in den Spitze-Proben-Übergang des STM fokussiert. In diesem Spektralbereich und bei den verwendeten Intensitäten kann man die elektromagnetischen Impulse durch klassische Physik beschreiben. Da das klassische elektrische Feld dem elektrischen Potentialgradienten entspricht, ist hier ein Laserimpuls einem Spannungstransienten zwischen Spitze und Probe äquivalent. Das Verfahren wurde an Pentazen demonstriert [7], welches auf einer atomar dünnen Salzschicht adsorbiert war. Dadurch fließt erst ab einem gewissen Schwellenwert der angelegten Spannung ein nennenswerter Strom – nämlich dann, wenn die Spannung ausreicht, in ein unbesetztes Molekülorbital hinein oder aus einem besetzten Molekülorbital heraus zu tunneln.

Bei geeigneter Wahl der Feldstärken können daher nur während eines extrem kurzen Zeitfensters von ungefähr 100 Femtosekunden Elektronen zwischen Molekülorbital und Spitze tunneln. In einem solchen Experiment kann der Pump-Impuls eine temporäre Aufladung des Moleküls bewirken. Dies wiederum verändert das Adsorptionspotential kurzzeitig und versetzt dem Molekül einen impulsartigen Stoß. Das Molekül beginnt daraufhin, in seinem Adsorptionspotential relativ zur Unterlage zu schwingen. Der Probe-Impuls trifft zeitversetzt mit einer wohldefinierten Verzögerung ein und induziert seinerseits einen Tunnelprozess, der als gemittelter Tunnelstrom zu detektieren ist. Dieser zweite Tunnelprozess – und somit auch der damit verbundene Tunnelstrom – hängt von der Molekülposition zu dem Zeitpunkt ab, in dem der Probe-Impuls eintrifft. Der gemittelte Tunnelstrom zeigt als Funktion der Zeitverzögerung zwischen Pump- und Probe-Impuls Oszilla-

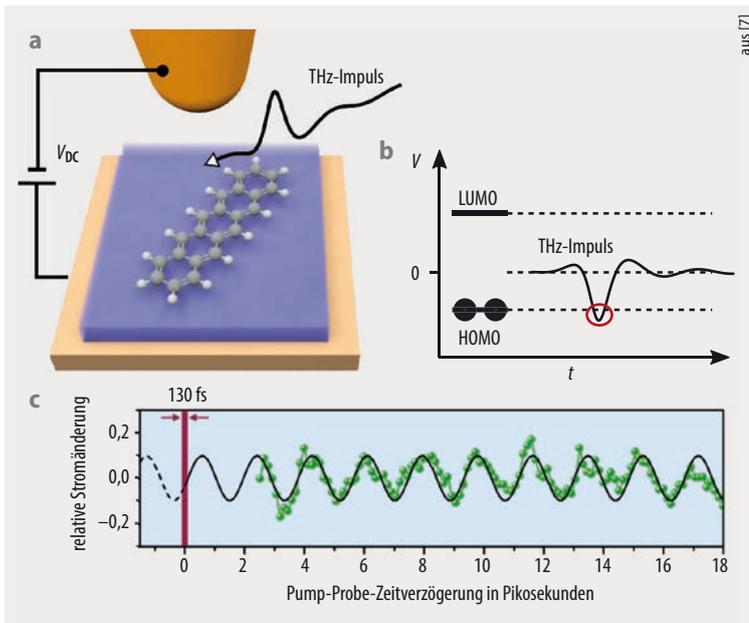


Abb. 3 Zusätzlich zur Gleichspannung V_{DC} zwischen Spitze und Probe bewirkt das elektrische Feld eines Laserimpulses im THz-Spektralbereich (THz-Impuls) eine Spannung zwischen Spitze und Probe (a). Der Feldtransient des THz-Impulses übersetzt sich daher direkt in einen Spannungstransienten (b). Bei geeigneter Wahl seiner Stärke können nur während des Maximums (rot markiert) Elektronen aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in die Spitze tunneln. Dieser lichtgetriebene Tunnelstrom ist somit auf ein extrem kurzes Zeitfenster von ungefähr 100 Femtosekunden eingeschränkt. In einem Pump-Probe-Experiment zeigt sich eine deutliche Oszillation der relativen Änderung des lichtgetriebenen Stroms als Funktion der Pump-Probe-Verzögerung (c). Diese Oszillationen entsprechen denen des Pentazens auf der Unterlage.

tionen, die denen des Moleküls auf der Oberfläche entsprechen [7] (**Abb. 3**).

Die Zeitauflösung in diesem Experiment ist auf die Dauer des Zeitfensters für den Tunnelprozess beschränkt und damit auf etwa 100 Femtosekunden. Um künftig intramolekulare Oszillationen oder gar Reaktionen beobachten zu können, müsste die Zeitauflösung noch höher sein, was voraussichtlich mit entsprechend kürzeren Laserimpulsen zu erreichen sein wird. Aber bereits die hier demonstrierte, extrem hohe Zeit- und Ortsauflösung eröffnet völlig neue Einblicke in die Dynamik des Mikrokosmos – auch abseits einzelner Moleküle.

Volle Ladung

In den bisher vorgestellten Messungen dienten atomar dünne Salzfilme als Unterlage, durch die Elektronen noch gut hindurchtunneln können. Die teilweise elektronische

Entkopplung erlaubt es, die Orbitaldichten besonders gut mittels STM zu studieren. Ab einer Dicke von rund 20 atomaren Lagen ist das Tunneln durch die Salzschrift praktisch komplett unterdrückt. Die Adsorbate lassen sich dann gezielt mit einzelnen Elektronen von der Spitze her laden, und die Ladungen entweichen nicht in die Unterlage. Dies ermöglicht es, den Ladungstransfer und die Eigenschaften geladener Moleküle zu untersuchen.

Auf solch einer vollständig isolierenden Probe kann das STM aber nicht mehr eingesetzt werden. Ein Ausweg ist die Sensitivität des AFMs, das einzelne Elektronenladungen aufgrund der elektrostatischen Kräfte messen kann. Dazu legt man eine langsam variierende Spannung zwischen Probe und Spitze an und misst mit dem AFM die auftretenden Kräfte. Wenn ein Elektron zwischen Molekül und Spitze hin- oder hertunnelt, ändert sich die Kraft abrupt. Aus vielen einzeln gemessenen Tunnelprozessen lassen sich die Tunnelwahrscheinlichkeiten ableiten. Mit deren Kenntnis

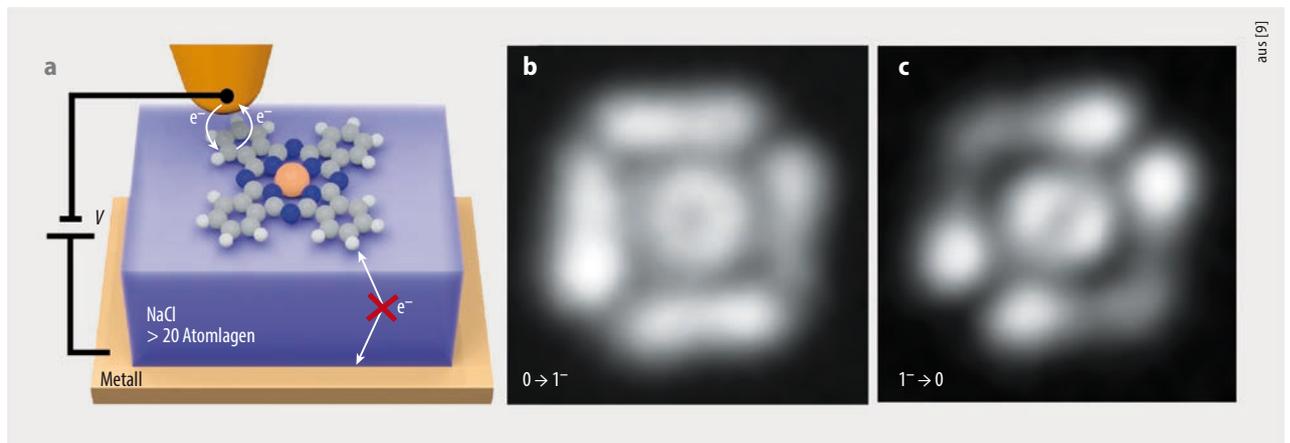


Abb. 4 Auf einer vollständig isolierenden Unterlage ist Rastertunnelmikroskopie möglich, wenn ein Elektron alternierend zwischen Spitze und Molekül tunnelt und dessen alternierende Kraftwirkung auf die Spitze gemessen wird. Die vollständig isolierende Unterlage erlaubt es, gezielt unterschiedliche Ladungsübergänge separat abzubilden, wie hier beispielhaft für ein einzelnes Kupfer-Phthalocyanin-Molekül gezeigt ist. a) illustriert den experimentellen Aufbau, b) und c) zeigen die lateral aufgelösten Übergänge von neutral nach einfach negativ geladen (b: $0 \rightarrow 1^-$) sowie den umgekehrten Ladungsübergang (c: $1^- \rightarrow 0$).

für unterschiedliche Spannungen lässt sich sogar Tunnel-spektroskopie betreiben, d. h. eine Strom-Spannungskennlinie aufnehmen. Die effektiven Ströme sind bis zu 10^{-21} A klein, und die Aufnahme eines Spektrums dauert etwa eine Woche, in der für jeden einzelnen Tunnelprozess die Zeiten bis zum jeweils nächsten Tunnelereignis gestoppt werden. Der enorme Aufwand dieser AFM-basierten Methode der Tunnelspektroskopie lohnt sich jedoch, denn sie erlaubt es im Gegensatz zur herkömmlichen, STM-basierten Tunnelspektroskopie, sowohl die Energie zu messen, bei der ein bestimmtes Orbital besetzt wird, als auch die Energie, bei der es sich wieder leert. Die Differenz dieser Energien entspricht der Reorganisationsenergie. Das ist die Energie, die beim Umladen eines Moleküls aufgrund der Relaxationen der Kernpositionen auftritt. Sie ist ein fundamental wichtiger Parameter, um Elektronentransferprozesse zu beschreiben, und ließ sich auf diese Weise erstmals für ein einzelnes Molekül bestimmen [8].

Über die Kraftwirkung sind wie oben beschrieben winzige Tunnelströme aus einzelnen Elektronen messbar. Im Prinzip sollte es daher möglich sein, ganze Bilder aufzunehmen, nur dass dies Monate dauern würde. Ein Trick kann diese Messung wesentlich beschleunigen: Durch geeignete Spannungspulse kann ein einzelnes Elektron ständig zwischen Spitze und Molekül hin- und hertunneln. Über dessen Kraftwirkung, gemessen mit dem AFM, bestimmt man die Effektivität des Hin- und Hertunnelns. Mit dieser neuen Variante der Rastersondenmikroskopie ist es kürzlich gelungen, auch auf dicken Isolatorfilmen die Orbitaldichten verschieden geladener Moleküle abzubilden. Zudem ist es erst mit dieser Methode möglich, die Orbitaldichten beim Hinein- und Heraustunneln in den gleichen Zustand separat zu messen. In der herkömmlichen Rastertunnelmikroskopie würden zusätzliche Ladungen innerhalb kürzester Zeit in die Unterlage entweichen. Beim Laden und Entladen von Kupfer-Phthalocyanin treten kleine, aber doch deutliche Unterschiede in Erscheinung (**Abb. 4**), da sich die Atompositionen im Molekül und in der Unterlage aufgrund der Ladung leicht verändern und sich dies auf die Ladungsverteilung im Molekül auswirkt. Dieses Zusammenspiel und dessen Auswirkung auf die Orbitaldichten sind nun direkt sichtbar zu machen.

Die andere Seite dieses Zusammenspiels, nämlich die Details in der Anordnung der Atome und in den Bindungsordnungen in verschiedenen Ladungszuständen, lassen sich wiederum mittels AFM auflösen. Porphin ist die Stammverbindung der Porphyrine, die verschiedene Ladungszustände einnehmen können und damit, z. B. in Hämoglobin und Chlorophyll, essenziell für alles Leben sind. Die hochaufgelösten AFM-Messungen an Porphin zeigen, wie sich die Bindungsordnungen bei Reduktion verändern (**Abb. 5**). Dies liefert Rückschlüsse auf die Aromatizität, den Verlauf des konjugierten Systems und Struktur-Funktions-Zusammenhänge. Verblüffenderweise (meist verblüffender für uns Physiker als für Chemiker) sind die Änderungen der Bindungsordnungen oft anhand einfacher Resonanzstrukturen zu verstehen. Beispielsweise der Effekt, dass die gelb markierten Bindungen im doppelt negativ geladenen Molekül schwächer und daher länger sind im Vergleich

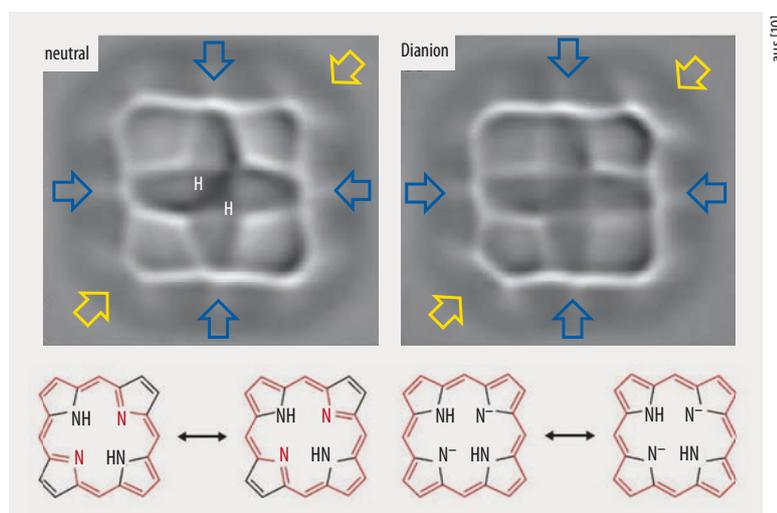


Abb. 5 Mittels AFM lässt sich die Struktur von Porphin auf NaCl (etwa 20 Monolagen) in neutralem und zweifach negativ geladenem Zustand aufklären. Die AFM-Daten mit CO-Spitze sind hochpassgefiltert. Die Positionen der Wasserstoffatome (H) im Molekülzentrum lassen sich ebenfalls mit dem AFM bestimmen und sind markiert. Die Änderung der Bindungsordnung in der mit gelben Pfeilen markierten Bindung (längere und somit schwächere Bindung im Dianion) stimmt mit den unten gezeigten Resonanzstrukturen überein, in denen sich das aromatische System (rot) mit der Ladung ändert.

zum neutralen. Zudem besitzen die blau markierten C-C-Bindungen (Methinbrücken) im Dianion stark asymmetrische Bindungslängen. Die Delokalisation von Bindungselektronen über mehr als eine Bindung (Aromatizität) ist gegenüber dem neutralen Molekül somit verringert. Zudem ist es mit der Methode möglich, die Änderungen der Adsorptionsgeometrie und der Konformation in verschiedenen geladenen Zuständen zu messen [10].

I'm so Excited

Eine weitere spannende Entwicklung in diesem Forschungsfeld ist die Beobachtung der strominduzierten Elektrolumineszenz an einzelnen Molekülen. Bei den oben beschriebenen Experimenten wird – teils temporär, teils dauerhaft – das LUMO besetzt oder das HOMO entvölkert. Unter bestimmten Umständen, primär abhängig von der relativen Lage der molekularen Zustände und der Fermi-Niveaus in Spitze und Probe, ist es auch möglich, gleichzeitig das LUMO mit einem Elektron zu besetzen und das HOMO zu entvölkern. Dann sind gleichzeitig ein Elektron und ein Loch in einem Molekül vorhanden, beispielsweise wenn von der Spitze ein Loch ins HOMO und vom Substrat ein Elektron ins LUMO tunnelt. Elektron und Loch im Molekül wechselwirken attraktiv, sodass ein gebundenes Elektron-Loch-Paar (Exziton) entsteht. Durch einen LUMO-HOMO-Übergang kann das Exziton unter Emission eines Photons zerfallen. Die daraus resultierenden Photonen lassen sich spektral aufgelöst detektieren und bieten eine weitere, unabhängige Messgröße. Diese Einzelmolekül-Elektrolumineszenz wurde in jüngster Zeit in einer Reihe bahnbrechender Experimente untersucht, in denen atomar dünne Isolatorfilme dazu dienten, nichtstrahlende Übergänge zu unterdrücken.

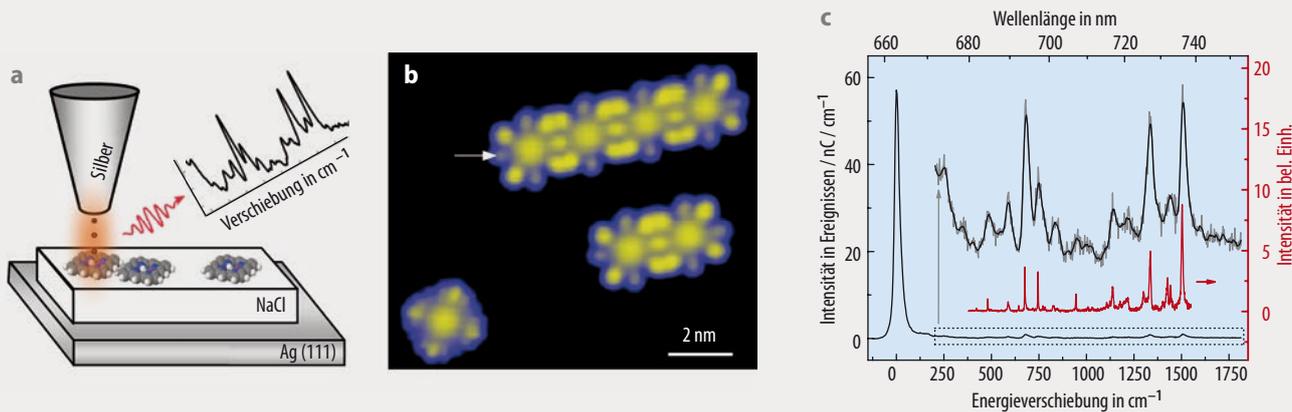


Abb. 6 Die Elektrolumineszenz (a) liefert einen Fingerabdruck des Moleküls. Die STM-Messung macht das Monomer, Dimer und Tetramer von Zink-Phthalocyanin auf einer dünnen NaCl-Schicht auf Silber sichtbar (b). Mit der Spitze über einem Ende des Tetramers (Pfeil in b) wurde das Elektrolumineszenzspektrum (schwarz) aufgenommen (c). Die vibronische Signatur erscheint rotverschoben gegenüber dem Hauptpeak und ist 50-fach vergrößert dargestellt. In rot ist im Vergleich ein an einem Zink-Phthalocyanin-Kristall gemessenes Raman-Spektrum zu sehen.

Die Photonen, die in diesen Experimenten emittiert werden, tragen – ähnlich wie bei Raman-Messungen – Informationen über die Vibrationsanregungen der Moleküle und sind zudem energetisch relativ schmalbandig [11]. Das macht ein Elektrolumineszenzspektrum zu einem Fingerabdruck des entsprechenden Moleküls (**Abb. 6**). Durch die Messung am einzelnen Molekül, mit gleichzeitiger atomarer Auflösung des STM, lassen sich diese spezifischen Spektren mit der Orientierung, dem Adsorptionsplatz, dem Injektionspunkt des Stroms und weiteren mikroskopischen Größen in Zusammenhang bringen. Das ist in herkömmlichen Lumineszenzexperimenten nicht ohne Weiteres möglich. Durch die Kombination der Messmethode mit atomarer Manipulation können besonders interessante Experimente gelingen. Kürzlich wurde im emittierten Licht von Molekülketten, die durch Manipulation künstlich erzeugt wurden, die kohärente Dipol-Dipol-Kopplung der Moleküle abhängig von der atomaren Anordnung der Molekülketten gemessen [12]. Zudem ließ sich der Energietransfer zwischen unterschiedlichen Molekülen in einem anderen Experiment mit atomarer Präzision beobachten [13]. Diese Forschungsrichtung wird noch so manche Überraschung bereithalten.

Und nun?

Derzeit schreitet der Fortschritt bei der Untersuchung einzelner Moleküle mit Rastersondentechniken rasant voran, ohne dass ein Ende absehbar ist. Jedes der hier angesprochenen Themen wirft neue Fragen auf. Die atomare Manipulation ist in der Lage, noch deutlich komplexere Moleküle und Modellsysteme aufzubauen. Die Kontrolle des Ladungszustands auf dicken Isolatoren könnte es ermöglichen, mit einzelnen Elektronen Reaktionen zu kontrollieren – ähnlich der Redoxchemie. Dies würde neue Wege für die Synthese auf Oberflächen eröffnen. Die ultraschnelle Rastersondenmikroskopie steht erst am Anfang – chemische Reaktionen auf kombinierter Ångström-Femtosekunden-Skala im Realraum direkt sichtbar zu machen, würde unser mikroskopisches Weltbild revolutionieren. An Systemen

auf isolierenden Unterlagen ließen sich Einzelelektronenprozesse untersuchen, beispielsweise in der Ladungsseparation oder der Photosynthese, oder auch neuartige logische Bauelemente erforschen.

Literatur

- [1] D. M. Eigler und E. K. Schweizer, *Nature* **344**, 524 (1990)
- [2] J. Repp et al., *Phys. Rev. Lett.* **94**, 026803 (2005)
- [3] L. Gross et al., *Science* **325**, 1110 (2009)
- [4] L. Gross et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **57**, 3888 (2018)
- [5] S.-W. Hla et al., *Phys. Rev. Lett.* **85**, 2777 (2000)
- [6] K. Kaiser et al., *Science* **365**, 1299 (2019)
- [7] T. L. Cocker et al., *Nature* **539**, 263 (2016)
- [8] S. Fatayer et al., *Nat. Nano.* **13**, 376 (2018)
- [9] L. L. Patera et al., *Nature* **566**, 245 (2019)
- [10] S. Fatayer et al., *Science* **365**, 142 (2019)
- [11] B. Doppagne et al., *Phys. Rev. Lett.* **118**, 127401 (2017)
- [12] Y. Zhang et al., *Nature* **531**, 623 (2016)
- [13] H. Imada et al., *Nature* **538**, 364 (2016)

Die Autoren



Leo Gross (FV Oberflächenphysik) arbeitet seit 2005 am IBM Forschungslabor in Rüschlikon. Er studierte Physik an der Freien Universität Berlin, der Tulane University in New Orleans und der Universität Münster. Er promovierte bei Karl-Heinz Rieder an der Freien Universität Berlin.

Auch **Jascha Repp** (FV Oberflächenphysik) studierte Physik an der Freien Universität Berlin, wo er auch seine Doktorarbeit anfertigte. Nach seiner Promotion im Jahr 2002 arbeitete er am IBM Forschungslabor in Rüschlikon. Seit 2007 hat er eine Professur an der Universität Regensburg inne.



Dr. Leo Gross, IBM Forschungslabor Zürich, Säumerstr. 4, 8803 Rüschlikon, Schweiz, und **Prof. Dr. Jascha Repp**, Fakultät für Physik, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31, 93053 Regensburg