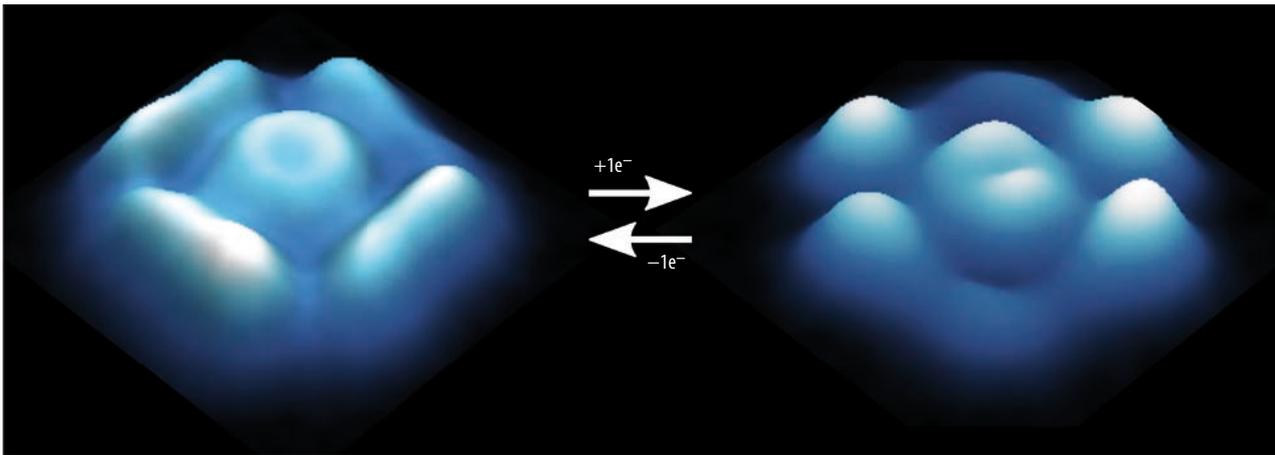


# Wirkungsvoller Elektronentransfer

Mittels Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie lassen sich einzelne Molekülorbitale untersuchen.

Laerte L. Patera



Der Elektronentransfer spielt eine wichtige Rolle bei chemischen Prozessen wie der Korrosion, Photosynthese oder Zellatmung. Wie er auf einzelne Moleküle und deren elektronische Eigenschaften wirkt, ist jedoch weitgehend unklar. Eine neuartige experimentelle Technik erlaubte es zu untersuchen, wie Überschussladungen einzelne Molekülorbitale beeinflussen.

Materie besteht aus Atomen, die zu Molekülen und Festkörpern zusammengefügt sind. Tatsächlich ist es häufig energetisch günstiger, dass die Atome starke Bindungen untereinander bilden. Hierbei nutzen die Atome Elektronen gemeinsam und können dadurch eine stabilere elektronische Konfiguration erreichen. Dies ist über die Quantennatur der Elektronen zu verstehen: In der Quantenmechanik wird die räumliche Verteilung der Elektronen um die Kerne in Form von Wahrscheinlichkeitsverteilungen, gegeben durch die Wellenfunktionen, beschrieben. Sie drücken außerdem die Wellennatur der Elektronen aus. Ein Orbital ist durch einen Satz von drei Quantenzahlen ( $n$ ,  $l$ ,  $m$ ) definiert, wobei zwei davon dem Drehimpuls und der Vektorkomponente des Drehimpulses des Elektrons entsprechen. Jedes Orbital kann maximal zwei Elektronen enthalten. Je nach Drehimpuls-Quantenzahl  $l = 0, 1, 2$  und  $3$  bezeichnet man die Orbitale mit  $s$ ,  $p$ ,  $d$  und  $f$ . Bei zwei oder mehr Atomen können molekulare Zustände aus einer Kombination von Atomorbitalen entstehen.

Beim Wasserstoffmolekül werden ausgehend von zwei isolierten Wasserstoffatomen die atomaren  $s$ -Orbitale zu

▲ Der Elektronentransfer beeinflusst das Molekülorbital, wie die gemessenen Orbitaldichten im neutralen (links) und geladenen Zustand (rechts) zeigen: Durch Zugabe eines einzelnen Elektrons zum Molekül reduziert sich die Symmetrie.

zwei Molekülorbitalen zusammengefügt – dem bindenden und antibindenden Zustand (**Abb. 1a**). Der Bindende resultiert aus einer konstruktiven Überlagerung zwischen den beiden atomaren Wellenfunktionen, die eine Akkumulation der Elektronendichte zwischen den beiden Kernen verursacht. Dies führt zu einem Energiegewinn, der die Bildung einer Bindung bewirkt. Der Antibindende weist eine Elektronendichtereduktion zwischen den Kernen auf, was zu einer elektrostatischen Abstoßung und damit zu einer Erhöhung der Energie in Bezug auf die beiden isolierten Atome führt. Eine analoge Argumentation kann auch zur Beschreibung der elektronischen Struktur größerer Moleküle wie Pentacen dienen (**Abb. 1b**). Bei diesen Molekülen überlappen benachbarte  $p$ -Orbitale der Kohlenstoffatome (konjugiertes System).

Das unterste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) und das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) liegen am Rand der besetzten und unbesetzten Orbitale (**Abb. 1b**). Diese Grenzorbitale spielen eine entscheidende Rolle für die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Molekülen. Viele biochemische Prozesse wie die Photosynthese oder die Zellatmung basieren auf Redoxreaktionen, die den Elektronentransfer zwischen Atomen und Mole-

külen beinhalten. Hierbei sind meist die Grenzorbitale beteiligt, wobei entweder das LUMO besetzt oder das HOMO entleert wird. Für ein tiefes Verständnis solcher Prozesse ist die Kenntnis der genauen Orbitalverteilung in einem Molekül beim Elektronentransfer erforderlich.

## Orbitale beobachten

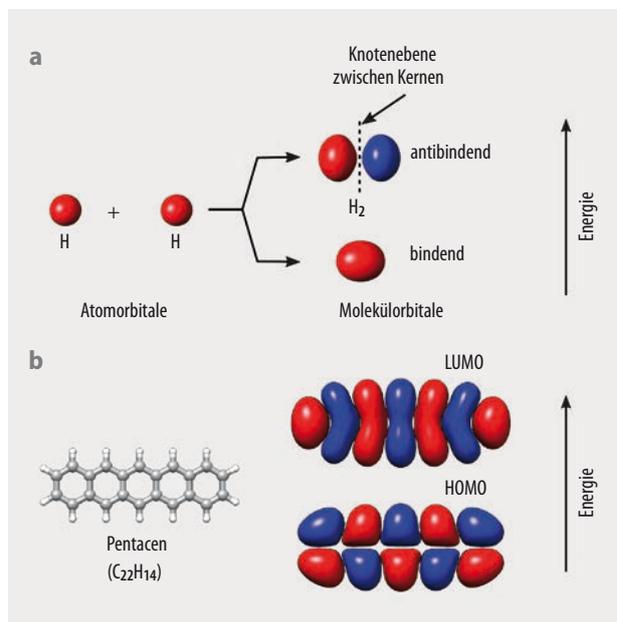
Die Beobachtung einzelner Moleküle ist nicht leicht, da diese nur wenige Ångström ( $10^{-10}$  m) groß sind. Um die Wirkung des Elektronentransfers auf molekulare Orbitale zu untersuchen, reicht es zudem nicht aus, die molekularen Wellenfunktionen abzubilden. Tatsächlich gilt es, den Ladungszustand des untersuchten Moleküls während der Beobachtung zu kontrollieren. Dies ist experimentell herausfordernd.

Die Rastertunnelmikroskopie erlaubt es, einzelne Atome auf einer Oberfläche abzubilden [1], indem der winzige elektrische Strom gemessen wird, der über einen Vakuumpalt zwischen einer flachen Probe und einer scharfen Metallspitze fließt, die nur wenige Ångström entfernt ist (Abb. 2a). Das Substrat muss hierbei leitfähig sein, häufig kommt eine Metallprobe zum Einsatz. Ein solcher Strom beruht auf dem Tunneleffekt und ist daher nicht klassischer Natur. Da der Tunnelstrom exponentiell vom Abstand zwischen Spitze und Probe abhängt, ändert sich die Signalintensität auch bei winzigen Variationen des Abstandes messbar. Diese extrem hohe Empfindlichkeit hilft, die Verteilung von Elektronen-

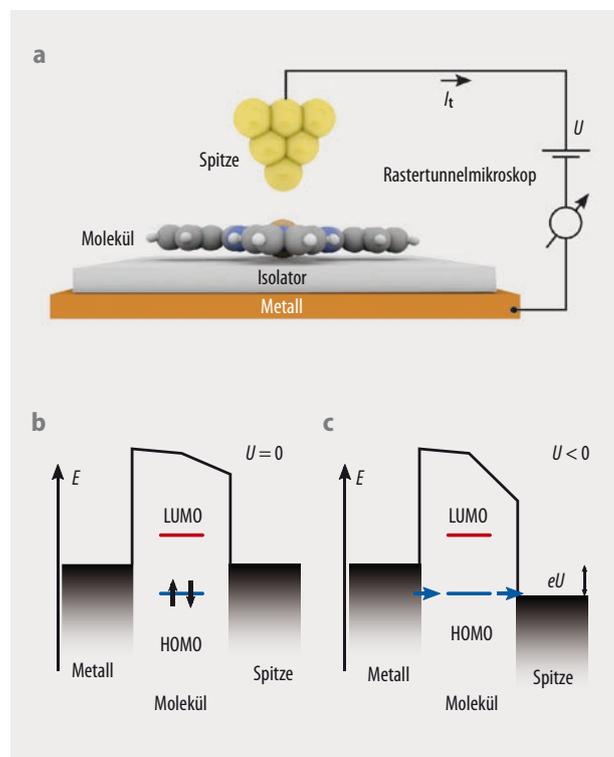
wolken aufzulösen. Tatsächlich kann man durch vorsichtiges Bewegen der Spitze und Abtasten einer Oberfläche die Dichte der elektronischen Wellenfunktionen abbilden, die zu den Oberflächenatomen gehören [1].

Fortschritte in der Rastertunnelmikroskopie ermöglichen es, auch die Grenzorbitale einzelner Moleküle abzubilden [2]. Um die Molekülorbitale vom metallischen Substrat zu entkoppeln, wurden ultradünne isolierende Schichten auf der Metalloberfläche aufgetragen (Abb. 2a). Dies verhindert die elektronische Hybridisierung zwischen den Molekülen und dem Metall und erleichtert somit die Abbildung ungestörter Molekülorbitale. Die Isolatorschichten müssen so dünn sein, dass weiterhin Elektronen tunneln können. Durch Anlegen einer Vorspannung oberhalb der Schwellenwerte der Orbitalenergie tunneln Elektronen resonant. Die Bilder geben Aufschluss über die räumliche Verteilung der Molekülorbitale (Abb. 2b, c). Dieser Ansatz erlaubte es, die intrinsische elektronische Struktur einzelner Moleküle zu untersuchen und lieferte erstmals Bilder der Molekülorbitaldichten.

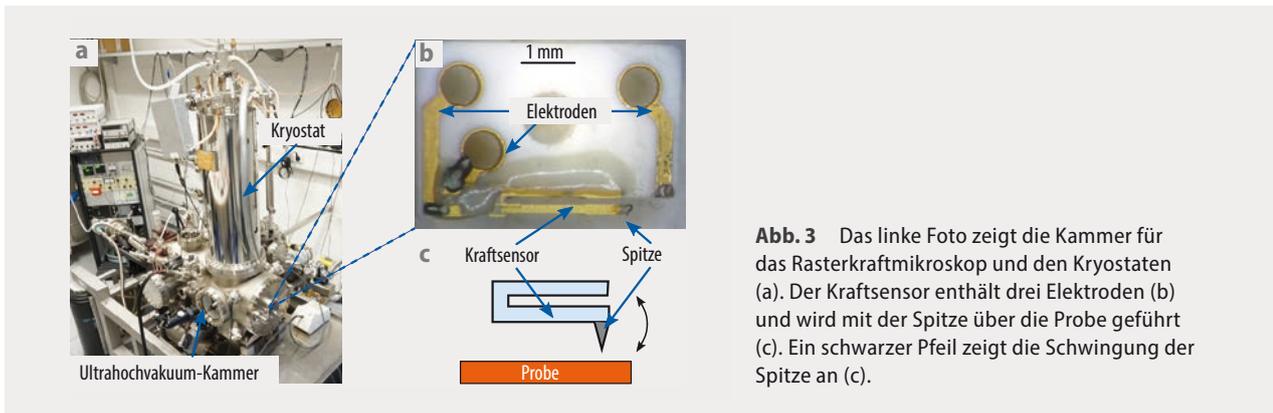
Da die Elektronen aufgrund der geringen Dicke der Isolierschicht immer noch tunneln können, kann ein einmal in das Molekül injiziertes Elektron leicht entweichen, indem es in das darunter liegende metallische Substrat tunnelt. Dadurch kann der Ladungszustand nicht gezielt verändert und eingestellt werden, sodass Molekülorbitale in definierten Redox-Zuständen nicht auf diese Weise zu analysieren sind.



**Abb. 1** Zwei isolierte Orbitale von atomarem Wasserstoff (H) bilden molekularen Wasserstoff ( $H_2$ , a). Die bindenden und antibindenden Orbitale besitzen unterschiedliche räumliche Verteilungen. So fällt beim Antibindenden die Amplitude der Wellenfunktion zwischen den H-Kernen auf null. Unterschiedliche Vorzeichen der Wellenfunktion sind blau bzw. rot gezeigt. Die Energieachse zeigt schematisch den Energiegewinn bei der Bindungsbildung. Ein Stick-and-Ball-Modell illustriert die chemische Struktur von Pentacen (b, links). Graue und weiße Kugeln stehen für Kohlenstoff- bzw. Wasserstoffatome. Die berechneten HOMO- und LUMO-Konturen sind dargestellt (rechts).



**Abb. 2** Bei einem Rastertunnelmikroskop wird eine Metallspitze nahe der Oberfläche gehalten (a). Ein Tunnelstrom  $I_t$  tritt beim Anlegen einer Spannung  $U$  auf. Bei  $U = 0$  V können die Elektronen nicht in die molekularen Zustände tunneln (b). Bei Spannungen oberhalb der LUMO- oder HOMO-Niveaus (c) setzt ein resonantes Tunneln in die molekularen Zustände ein.



**Abb. 3** Das linke Foto zeigt die Kammer für das Rasterkraftmikroskop und den Kryostaten (a). Der Kraftsensor enthält drei Elektroden (b) und wird mit der Spitze über die Probe geführt (c). Ein schwarzer Pfeil zeigt die Schwingung der Spitze an (c).

## Winzige atomare Kräfte spüren

Isolierende Substrate verhindern das Elektronentunneln vollständig und könnten es erlauben, den Ladungszustand der Moleküle zu kontrollieren. Hierfür eignet sich die Rastertunnelmikroskopie nicht. Stattdessen kann eine bildgebende Technik wie die Rasterkraftmikroskopie zum Einsatz kommen, da sie nicht auf elektrischen Strömen, sondern auf Kräften basiert. Bei der frequenzmodulierten Rasterkraftmikroskopie wird eine Spitze auf einem Federbalken montiert, der bei seiner Resonanzfrequenz schwingt. Die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe lässt sich als zusätzliche Federkonstante modellieren, wodurch sich die Resonanzfrequenz des Federbalkens proportional zum vertikalen Kraftgradienten ändert. Die Messung dieser Änderung liefert Informationen über die auf der atomaren Skala wirkenden Kräfte. Da das Rasterkraftmikroskop hauptsächlich chemische, Van-der-Waals- und elektrostatische Kräfte sondiert, ist der resultierende Bildkontrast meist auf die Probentopographie und die Verteilung der Oberflächenladungen zu beziehen.

Der Versuchsaufbau beinhaltet eine Kammer für die Probenpräparation sowie eine für das Rasterkraftmikroskop und den Kryostaten (**Abb. 3a**). Der Kryostat ist mit einem äußeren Flüssigstickstofftank (Temperatur  $\approx 77$  K) ausgestattet, der einen mit flüssigem Helium gefüllten Innentank ( $\approx 4$  K) enthält. Die niedrigen Temperaturen verhindern, dass während der Bildaufnahme Moleküle diffundieren. Um mechanische Vibrationen zu vermeiden, ist das Mikroskop mit Federn am Kryostaten aufgehängt. Das Rasterkraftmikroskop wird bei sehr niedrigem Druck (Ultrahochvakuum) betrieben, der etwa 13 Größenordnungen kleiner ist als bei Umgebungsbedingungen. Auf diese Weise lassen sich Oberflächen kontaminationsfrei präparieren und mit höchster Präzision charakterisieren. Das Herzstück der Apparatur ist ein kleiner Kraftsensor, der aus einer Quarz-Stimmgabel besteht, an dessen Ende eine Metallspitze befestigt ist (**Abb. 3b, c**) [3].

Das Rasterkraftmikroskop kann hochauflösende topographische Bilder aufnehmen. Durch Anbringen eines einzelnen Kohlenmonoxid (CO)-Moleküls an der Spitze gelang es, die chemische Struktur eines einzelnen organischen Moleküls aufzulösen [4]. Aufgrund der chemischen Trägheit von CO ist es möglich zu untersuchen, wie die Elektronen des CO mit denen des Moleküls überlappen und

sich dabei abstoßen. Da der Großteil der Elektronendichte entlang der chemischen Bindungen zwischen den Atomen verteilt ist, lassen sich somit einzelne Bindungen innerhalb eines einzigen Moleküls abbilden.

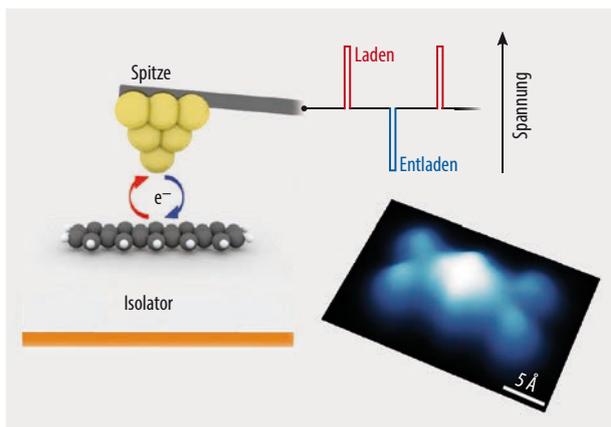
Das Rasterkraftmikroskop kann sogar den Ladungszustand einzelner Atome und Moleküle untersuchen, da sich die elektrostatische Wechselwirkung zwischen der Spitze und dem Molekül beim Aufladen geringfügig unterscheidet [5, 6]. Diese Ein-Elektronen-Empfindlichkeit wurde bereits verwendet, um den Ladungszustand einzelner Moleküle zu kontrollieren und zu erfassen [6].

Sind die isolierenden Filme dick genug, um jegliche Ladungsübertragung von bzw. auf das Substrat zu verhindern, können Elektronen nur zwischen Spitze und Molekül tunneln. Positioniert man die Spitze über einem Molekül und hebt die Vorspannung an, kann sich der molekulare Ladungszustand ändern, indem einzelne Elektronen das LUMO besetzen oder aus dem HOMO in die Spitze tunneln. Obwohl es prinzipiell möglich ist, geladene Molekülspezies auf Oberflächen zu stabilisieren, spiegelt der Bildkontrast hauptsächlich die Oberflächentopographie und nicht die Form der elektronischen Wellenfunktionen wider. Dies verhindert die Beobachtung von Molekülorbitalen mit Ladungszustandskontrolle bei der Rasterkraftmikroskopie.

## Wechselnd unter Strom gesetzt

Um die Auswirkung des Elektronentransfers auf einzelne molekulare Wellenfunktionen zu untersuchen, gilt es, die Möglichkeit der orbitalen Abbildung der Rastertunnelmikroskopie mit der Ladungszustandskontrolle durch die Rasterkraftmikroskopie auf Isolatoren zu kombinieren. An der Universität Regensburg entwickelten wir hierzu eine neuartige bildgebende Methode, nämlich die Rastertunnelmikroskopie mit abwechselnder Ladung durch einzelne Elektronen (Single-Electron Alternate Charging Scanning Tunneling Microscopy, AC-STM) [7]. Diese Methode ermöglicht Tunnelexperimente auf vollständig isolierenden Substraten und die Abbildung molekularer Wellenfunktionen in verschiedenen Ladungszuständen.

Hierzu treiben kurze Spannungsimpulse entgegengesetzter Polarität einen winzigen Tunnel-Wechselstrom zwischen einer atomar scharfen Spitze und dem zu unter-



**Abb. 4** Ein einzelnes Elektron tunnelt periodisch zwischen der leitenden Spitze des Rasterkraftmikroskops und einem auf einem isolierenden Substrat abgeschiedenen Molekül. Kurze Spannungsimpulse steuern diesen Vorgang und bewirken damit eine abwechselnde Ladung und Entladung des Moleküls. Das Bild zeigt ein Beispiel für die resultierenden experimentellen Bilder.

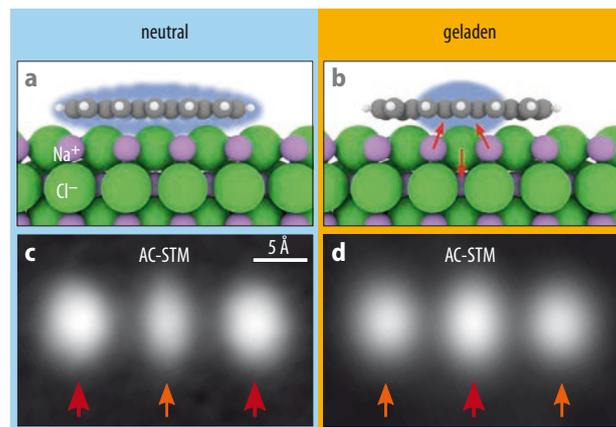
suchenden Molekül (**Abb. 4**). Der Wechselstrom besteht aus einem einzigen Elektron, das zwischen der Spitze und einem auf einer isolierenden Oberfläche adsorbierten Molekül hin- und hertunnelt. Da es keinen Nettostromfluss gibt, ist keine leitende Probe erforderlich.

Die Verteilung der Molekülorbitale bestimmt dabei, wie effizient ein Elektron von der Spitze in das Molekül injiziert bzw. aus diesem entfernt werden kann. Da bei dieser Methode die Umladungsereignisse detektiert werden [5, 6], spiegelt die räumliche Modulation des Signals die Form des Molekülorbitals wider. Somit kann dieser Ansatz das Molekül dazu bringen, zusätzliche Elektronen abzugeben oder aufzunehmen („den molekularen Ladungszustand zu kontrollieren“) und gleichzeitig seine Orbitale zu beobachten [7].

Diese neue Technik half uns zu verstehen, wie sich die Molekülorbitale umorganisieren, um zusätzliche Ladungen aufzunehmen. Einzelne Pentacen-Moleküle auf einer Natriumchlorid (NaCl)-Oberfläche wurden im neutralen und im negativ geladenen Zustand untersucht (**Abb. 5a, b**). Die LUMO-Verteilung des neutralen Moleküls ist durch drei helle Merkmale charakterisiert (**Abb. 5c**) [2], deren Intensitäten sich bei der Elektroneninjektion verändern (**Abb. 5d**). Da NaCl ein ionischer Festkörper ist, sollten die Ionen im NaCl-Gitter unter dem Molekül stark auf die Anwesenheit eines Elektrons im Molekül reagieren: Das  $\text{Na}^+$ -Ion wird zum Molekül hingezogen, das  $\text{Cl}^-$ -Ion abgestoßen (Pfeile in **Abb. 5b**). Die Veränderungen des Bildkontrasts (**Abb. 5d**) sind eine Folge der NaCl-Gitterverzerrung an der Molekül-Salz-Grenzfläche, die den Grad der Orbitallokalisation bei der Elektroneninjektion in das LUMO erhöht [7].

## Ausblick

Die beschriebene Methode erlaubt es, Effekte des Elektronentransfers auf Ebene einzelner Orbitale zu enthüllen [7]. Damit lassen sich Redoxreaktionen und Ladungsphäno-



**Abb. 5** Der Elektronentransfer verändert das Orbital des Pentacens, wie die Seitenansicht des neutralen (a) und negativ geladenen (b) Pentacens auf NaCl zeigt. Die Elektronendichten sind blau (a, b) skizziert. Kohlenstoffatome sind grau, Wasserstoffatome weiß dargestellt. Das Bild des LUMOs im neutralen Zustand (c) zeigt charakteristische helle Merkmale (Pfeile). Bei Elektroneninjektion zeigt der Kontrast eine Lokalisierung der molekularen Orbitaldichte (d, stärkerer Kontrast mittig, roter Pfeil). Dieser Effekt geht auf die Verzerrung der Struktur der Molekül-Salz-Grenzfläche zurück, welche die Orbitallokalisation erhöht.

mene mit einer Auflösung im Ångström-Bereich untersuchen. Zukünftige Experimente werden neues Licht auf Prozesse werfen, die im Zentrum chemischer Prozesse wie Photosynthese, Zellatmung, Verbrennung und Korrosion stehen. Die Kombination der AC-STM-Methode mit ultraschnellen Rastersonden-Experimenten [8] könnte es zukünftig erlauben, die Dynamik von Relaxation überschüssiger Elektronen innerhalb einzelner Molekülorbitale in der Zeitdomäne zu beobachten.

## Literatur

- [1] G. Binnig et al., Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982)
- [2] J. Repp et al., Phys. Rev. Lett. **94**, 026803 (2005)
- [3] F. J. Giessibl, Rev. Sci. Instr. **90**, 011101 (2019)
- [4] L. Gross et al., Science **325**, 1110 (2009)
- [5] L. Gross et al., Science **324**, 1428 (2009)
- [6] W. Steurer et al., Nat. Comm. **6**, 8353 (2015)
- [7] L. L. Patera et al., Nature **566**, 245 (2019)
- [8] T. Cocker et al., Nature **539**, 263 (2016)

## Der Autor



**Laerte L. Patera** studierte Physik an der Universität Mailand. Er wurde Anfang 2016 an der Universität Trieste promoviert und war danach Postdoktorand an der Universität Regensburg. Seit Januar 2020 ist er Wissenschaftler an der TU München.

**Dr. Laerte L. Patera**, TU München, Fakultät für Chemie, Lichtenbergstr. 4, 85748 Garching