

- M. Marsch, A. Müller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1393; c) A. Marcker, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1072; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1023, zit. Lit.
- [5] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6377; b) G. Boche, A. Opel, M. Marsch, K. Harms, F. Haller, J. C. W. Lohrenz, C. Thümmel, W. Koch, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2265; c) G. Boche, F. Bosold, J. C. W. Lohrenz, A. Opel, P. Zulauf, *ibid.* **1993**, 126, 1873; d) S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, J. A. Kanters, W. Bauer, R. Pi, P. von R. Schleyer, H. Schöllhorn, U. Thewalt, *Organometallics* **1989**, 8, 1688; e) G. Boche, M. Marsch, J. Harbach, K. Harms, B. Ledig, F. Schubert, J. C. W. Lohrenz, H. Ahlbrecht, *Chem. Ber.* **1993**, 126, 1887.
- [6] Kristallstrukturdaten von polymerem **1**:  $[\text{LiC}_4\text{H}_7\text{O}]_n$  in der asymmetrischen Einheit,  $M = 468.22$ , monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 3322(2)$ ,  $b = 976.7(7)$ ,  $c = 2491(2)$  pm,  $\beta = 130.47(3)^\circ$ ,  $V = 6.149(8)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.011$  Mg m<sup>-3</sup>,  $F(000) = 2016$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.066$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 153$  K; Röntgenstrukturanalyse mit einem Stoe-Siemens-AED-Vierkreisdiffraktometer mit Graphitmonochromator. Die Intensitäten eines in einem Öltropfen bei tiefer Temperatur versiegelten Kristalls [22] (Kristallgröße  $0.9 \times 0.1 \times 0.05$  mm) wurden nach der  $2\theta/\omega$ -Methode im Bereich von  $8^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$  gesammelt. 5121 Reflexe, davon 4028 unabhängig; 4024 Reflexe wurden für die Verfeinerung von 368 Parametern verwendet.  $R$ -Werte:  $R_1(F > 4\sigma(F)) = 0.079$  und  $\omega R_2 = 0.230$  (alle Daten) mit  $R_1 = \Sigma \|F_o\| - [F_c] / \Sigma \|F_o\|$  und  $\omega R_2 = (\Sigma \omega(F_o^2 - F_c^2)^2 / \Sigma \omega(F_o^2)^3)^{0.5}$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-90 [23]); Verfeinerung mit voller Matrix nach dem Kleinst-Quadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93 [24]). Die Positionen der H-Atome der CH<sub>2</sub>-Gruppen wurden unter der Bedingung gleicher C-H-Bindungslängen frei, alle anderen H-Atom-Positionen nach einem Reitermodell verfeinert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [7] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, 64, 2617.
- [8] GAUSSIAN 92/DFT, Revision G.2: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. W. Wong, J. B. Foresman, M. A. Robb, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, R. Gomberts, J. L. Andres, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburg, PA, **1993**.
- [9] a) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1187; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1129; b) C. Lambert, P. von R. Schleyer, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19d, **1993**, S. 1.
- [10] S. Harder, J. Boersma, L. Brandsma, P. G. M. van Mier, J. A. Kanters, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 364, 1.
- [11] Zu den Strukturen lithiumorganischer Verbindungen siehe: a) E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1501; b) W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, 24, 353; c) P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 355; *ibid.* **1984**, 56, 151; d) D. Stalke, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2168; R. Haag, R. Fleischer, D. Stalke, A. de Meijere, *ibid.* **1995**, 107, 1642 bzw. **1995**, 34, 1492.
- [12] B. Schubert, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 499; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 496.
- [13] R. Amstutz, J. D. Dunitz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 434.
- [14] J. E. Del Bene, M. J. Frisch, K. H. Raghavachari, J. A. Pople, P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1983**, 87, 73.
- [15] W. Bauer, P. von R. Schleyer in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), JAI Press, Greenwich, CT, **1992**, S. 89.
- [16] Der Li-O<sub>alkoxy</sub>-Bindungsaustausch muß auf der NMR-Zeitskala rasch sein.
- [17] W. Bauer, F. Hampel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 903, zit. Lit.
- [18] F. T. Oakes, J. F. Sebastian, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 4959.
- [19] D. Seebach, R. Hässig, J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **1983**, 66, 308.
- [20]  $\Delta\delta$ -Werte von 56.6 und 57.2 wurden für die eng verwandten Verbindungen  $\alpha$ -Lithio-2,3-dihydrofuran und  $\alpha$ -Lithio-2,3-dihydro-4H-pyran ermittelt, deren carbenoide Natur bereits bekannt ist [5c]; siehe Lit. [18].
- [21] H. D. Verkruisje, L. Brandsma, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 332, 99.
- [22] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [23] SHELXS-90: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467.
- [24] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Verfeinerung von Kristallstrukturen, Göttingen, **1993**.
- [25] <sup>1</sup>H-chemische Verschiebungen der vinyliischen Protonen in **1**: R. Knorr, T. von Roman, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 366.

## Diodenartige Strom-Spannungs-Kennlinie durch ein einzelnes Molekül – Rastertunnelspektroskopie mit submolekularer Auflösung an einem alkylierten, *peri*-kondensierten Hexabenzocoronen\*\*

Andreas Stabel, Peter Herwig, Klaus Müllen\* und Jürgen P. Rabe\*

Die Spektroskopie einzelner Moleküle in definierter Umgebung ist von besonderer Bedeutung, nicht zuletzt im Hinblick auf eine mögliche Elektronik auf der Basis einzelner Moleküle<sup>[1]</sup>. Mit Hilfe der Laserspektroskopie kann ein Einzelmolekül aus einer Vielzahl identischer, in einer amorphen Matrix verteilter Moleküle aufgrund seiner spezifischen Umgebung selektiert werden<sup>[2]</sup>. Selektiert werden die in extrem hoher Verdünnung vorliegenden Einzelmoleküle durch eine optische Spektroskopie an einem kleinen Probenvolumen. Im optischen Nahfeldmikroskop kann dieses Volumen im Bereich von nur 100 nm<sup>3</sup> liegen, wodurch eine hinreichende Diskriminierung gegen den Untergrund möglich ist<sup>[3]</sup>. Allerdings ermöglichen es diese Methoden nicht, das spektroskopierte Molekül räumlich zu lokalisieren. Eine Methode, die diese Schwierigkeit umgeht, besteht in der Lumineszenzanregung einzelner Moleküle mit einem Rastertunnelmikroskop (RTM)<sup>[4]</sup>. Eine weitere Methode ist die Rastertunnelspektroskopie (RTS) einzelner Moleküle. Bei submolekularer Auflösung bietet diese Methode gleichzeitig einen Weg zur chemischen Identifizierung einzelner molekularer Segmente. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, zunächst die Moleküle an einer Festkörperoberfläche zu immobilisieren, dort tunneltunneltroskopisch zu charakterisieren und dann in situ im Tunneltunneltroskop zu spektroskopieren. Während die tunneltunneltroskopische Untersuchung von Molekülen mittlerweile zu einer sehr präzisen und allgemein verwendbaren Methode geworden ist<sup>[5]</sup>, gibt es nur relativ wenige aussagekräftige Arbeiten zur ortsaufgelösten Tunneltunneltroskopie. Zu diesen gehören vor allem die Arbeiten an Si und GaAs im Ultrahochvakuum<sup>[6]</sup>, für die auch bereits detaillierte spektroskopische Untersuchungen mit klassischen oberflächenphysikalischen Methoden vorlagen. Verlässliche tunneltunneltroskopische Ergebnisse von molekularen Systemen liegen in der Regel ohne gleichzeitige molekulare Abbildung vor<sup>[7, 8]</sup>. Diese Einschränkung rührt nicht zuletzt daher, daß die Reproduzierbarkeit der Tunneltunneltpektren bei höchstauflösenden Tunneltunneltspitzen relativ schlecht ist<sup>[9]</sup>. Ein möglicher Grund dafür ist der große Einfluß, den etwa ein einzelnes, ungewöhnlich gebundenes Atom am Ende der Tunneltunneltspitze auf die Tunneltunneltpektroskopie ausübt. Dagegen nimmt der Einfluß eines solchen einzelnen Atoms bei einer stumpferen Spitze ab, wodurch die Reproduzierbarkeit der Spektroskopie zunimmt. Daher liegt der Preis für eine gute Reproduzierbarkeit der Tunneltunneltpektren in einer geringeren räumlichen Auflösung und damit in der Limitierung auf ausgedehnte Molekülbereiche.

[\*] Prof. Dr. J. P. Rabe

Institut für Physik der Humboldt-Universität  
Invalidenstraße 110, D-10115 Berlin  
Telefax: Int. + 30/2803-232

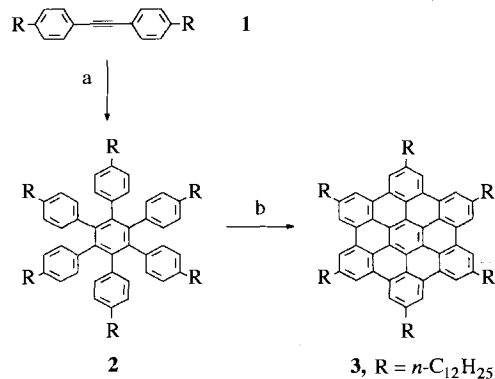
Prof. Dr. K. Müllen, Dr. A. Stabel, Dipl.-Chem. P. Herwig  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-55021 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/379-100

[\*\*] Diese Arbeit wurde gefördert vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt „Muster selbstorganisierender Moleküle“) sowie vom European Strategic Program for Research and Development in Information Technologies (Long Term Research Projects TOPFIT und PRONANO). A.S. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.

Wir haben uns daher die Aufgabe gestellt, reproduzierbare Tunnelspektren von Molekülen mit zwei elektronisch verschiedenen und außerdem relativ ausgedehnten Bereichen zu erhalten. Unsere Wahl fiel auf alkylierte polycyclische Arene. Die molekularen elektronischen Zustände im Alkylteil dieser Verbindungen sind energetisch weit von den Fermi-Niveaus der Elektroden entfernt, während das oberste besetzte Niveau der Arene durchaus in deren Nähe kommen kann.

1,4-Didodecylbenzol<sup>[10]</sup>, 1,5-Dihexadecyloxynaphthalin<sup>[11]</sup> und Hexakis(hexadecyloxy)triphenylen<sup>[12]</sup> lassen sich aus organischer Lösung in zweidimensionalen Mustern auf Graphit adsorbieren. In dem Bestreben, zu größeren Arenen zu gelangen, haben wir zunächst 3,10-Didodecylperylene untersucht. Auch diese Verbindung bildet zweidimensionale Molekülmuster, über die im Detail an anderer Stelle berichtet werden wird<sup>[13]</sup>. Tunnelspektroskopische Untersuchungen im Bereich von  $-1.5$  V bis  $+1.5$  V zeigen eine leicht asymmetrische Strom-Spannungs-Kennlinie mit einem höheren Strom bei positivem Spitzenpotential. Die Kennlinien lassen sich reproduzierbar von der symmetrischen Kennlinie eines zum Vergleich untersuchten reinen Alkans unterscheiden. Allerdings ist es uns nicht gelungen, einem aromatischen und einem aliphatischen Bereich im Didodecylperylene eindeutig verschiedene Kennlinien zuzuordnen. Dies veranlaßte uns zu der Synthese eines noch größeren flächenhaften, ausgedehnten polycyclischen Arens, dessen Alkylsubstitution einerseits die Verarbeitbarkeit aus Lösung sicherstellte, andererseits aber die Bildung von Adsorbatschichten auf Graphit begünstigte. Wir entschieden uns für das bisher nur als unsubstituierte Stammverbindung bekannte, jedoch sehr schwer lösliche *peri*-kondensierte Hexabenzocoronon 3<sup>[14]</sup>.

Die Synthese (Schema 1) geht von 4,4'-Di-*n*-dodecyltolan 1<sup>[15]</sup> aus, das aus 4-Dodecylanilin über vier Stufen leicht zugänglich



Schema 1. a)  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ , Dioxan,  $100^\circ\text{C}$  (92% Ausbeute); b)  $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$  (49%).

ist<sup>[16]</sup>. 1 wird unter der katalytischen Wirkung von  $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$  cyclotrimerisiert<sup>[17]</sup>. Das entstehende, in organischen Lösungsmitteln gut lösliche Hexa(4-dodecylphenyl)benzol 2<sup>[18]</sup>, wird unter oxidativen Bedingungen ( $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $25^\circ\text{C}$ ) cyclodehydriert<sup>[19]</sup>. Die Zielverbindung 3 fällt in der vergleichsweise niedrigen Ausbeute von 49% an, da es nicht gelingt, intermolekulare Aryl-Aryl-Kupplungen sowie Entalkylierungen zu unterbinden. Die neue Verbindung 3 ist in verschiedenen organischen Lösungsmitteln bereits bei Raumtemperatur sehr gut löslich und kann somit umfassend spektroskopisch charakterisiert werden (siehe Experimentelles). Die cyclovoltammetrische Bestimmung der ersten Reduktionspotentiale zeigt die reversible Bildung des Mono- und des Dianions ( $E_{1/2}^1 = -2.12$  V,  $E_{1/2}^2 = -2.36$  V). Die Oxidation erfolgt bei  $E^1 = +1.01$  und  $E^2 = +1.42$  V, sie ist jedoch wegen der Bil-

dung unlöslicher Filme auf der Elektrodenoberfläche nicht reversibel.

Strukturuntersuchungen an Monolagen von unsubstituiertem *peri*-kondensierten Hexabenzocoronon ( $R = \text{H}$  in 3) auf hochorientiertem pyrolytischem Graphit (HOPG) mit Elektronenbeugung (LEED) wurden bereits durchgeführt<sup>[20]</sup>. Da diese Schichten jedoch keine aliphatischen Bereiche aufweisen, sind sie für eine differenzierende lokale Spektroskopie nicht geeignet. In der tunneltroskopischen Aufnahme des alkylierten *peri*-kondensierten Hexabenzocoronons 3 (Abb. 1 a) entsprechen die

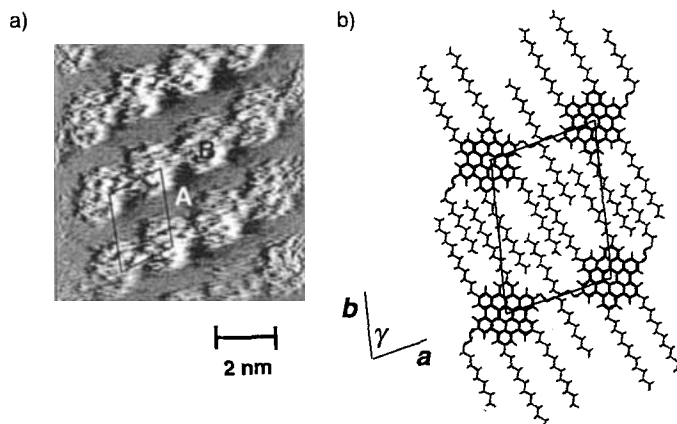


Abb. 1. a) Tunneltroskopische Aufnahme von 3 auf HOPG mit eingezeichneter Elementarzelle.  $U_T = 0.9$  V,  $I_T = 0.5$  nA. b) Packungsmodell für einen zweidimensionalen Kristall aus 3.

hellen Bereiche (hoher Strom) jeweils einem aromatischen Kern eines Moleküls 3. Die dunklen Bereiche (niedriger Strom) dazwischen ordnen wir den Alkylketten zu<sup>[6]</sup>. Die Alkylketten haben, wie in Abbildung 1 b angedeutet, eine Vorzugsrichtung, die parallel zu einer der drei Hauptachsen des unterliegenden Graphitgitters liegt. Da aber die angelegene Packung Freiräume läßt, füllen die Alkylketten diese bei Raumtemperatur dynamisch aus<sup>[11]</sup>. An der in Abbildung 1 eingezeichneten Elementarzelle ( $a = 1.94$  nm,  $b = 2.64$  nm,  $\gamma = 80^\circ$ ) des zweidimensionalen Kristalls erkennt man, daß sich die sechszählige Symmetrie des Moleküls auf eine zweizählige des Adsorbattgitters reduziert hat. Dieses Phänomen der Symmetriereduzierung ist schon vom System Hexakis(hexadecyloxy)triphenylen-HOPG bekannt<sup>[12]</sup>. Die Strom-Spannungskurve a in Abbildung 2, wurde über dem dunklen, d. h. dem aliphatischen Bereich (A) (siehe Abb. 1 a), aufgezeichnet. Dabei zeigt die schwarz-gestrichelte Teilkurve den Verlauf von negativen zu positiven Poten-

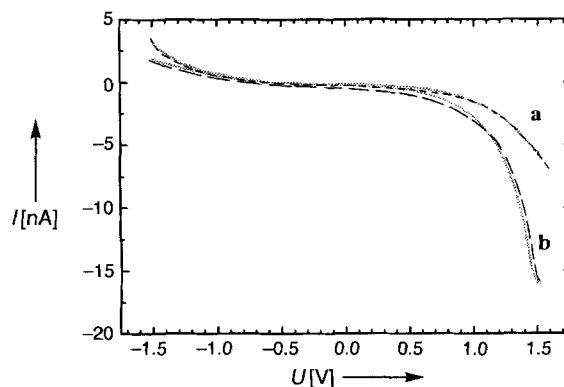


Abb. 2. Strom-Spannungs-Kennlinien durch 3. a) Symmetrisch über aliphatischem Molekülbereich; b) diodenartig über aromatischem Molekülbereich.

tialwerten an der Spitze, während die graue Teilkurve den umgekehrten Verlauf beschreibt. Die Gesamtkurve verläuft symmetrisch in beiden Polarisationsbereichen. Sie ist damit von einer auf reinem, nur mit Lösungsmittel benetztem Graphit aufgezeichneten Kurve nicht zu unterscheiden. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) liegt für reine Alkane energetisch so weit vom Fermi-Niveau der Elektroden entfernt, daß eine Ankopplung an den Tunnelstrom im Bereich von  $\pm 1.5$  V extrem unwahrscheinlich ist<sup>[21]</sup>. Die Kurve b in Abbildung 2, die über dem aromatischen Kern eines Moleküls 3 (B, siehe Abb. 1a) aufgenommen wurde, zeigt im Gegensatz dazu eine starke Asymmetrie. Die Kurve besitzt die Form einer Dioden-Kennlinie und weist bezüglich der maximalen Stromwerte einen Asymmetriefaktor von etwa einer Größenordnung auf.

Eine detaillierte Erklärung steht noch aus, jedoch scheinen zwei Faktoren maßgeblich für diese Asymmetrie zu sein: Die Lage des HOMO innerhalb eines Bereichs von etwa  $\pm 1.5$  V um das Fermi-Niveau der Elektroden ermöglicht einen resonant verstärkten Tunnelstrom<sup>[22]</sup>. Dies wurde von Fischer et al. am Beispiel von nur wenige Monolagen dicken Langmuir-Blodgett-Filmen eines octasubstituierten Palladiumphthalocyanins (PcPd) und eines Perylen-3,4,9,10-tetracarbonsäurediimids (PTCDI) zwischen zwei aufgedampften Goldelektroden gezeigt<sup>[23]</sup>. Das HOMO von 3 liegt nur einige Zehntel Elektronenvolt von dem des PTCDI und PcPd entfernt<sup>[23–25]</sup>. Die Fermi-Niveaus der benutzten Elektroden (Pt/Ir und HOPG)<sup>[7]</sup> liegen ebenfalls nahe dem Fermi-Niveau des Goldes ( $\approx 5$  eV). Daher ist eine resonante Verstärkung des Tunnelstroms im vorliegenden Falle möglich. Darüber hinaus spielt die geometrische Asymmetrie der Benzocoronon-Schicht im Spalt zwischen Tunnelspitze und Substrat eine wichtige Rolle. Bei einem relativ großem Tunnelwiderstand (in unserem Fall etwa 650 M $\Omega$  unmittelbar vor dem Unterbrechen des Regelkreises) befindet sich das Adsorbat näher am Substrat als an der Spitze<sup>[26]</sup>. Im Vergleich zu den symmetrisch aufgebauten Experimenten von Fischer et al., bei denen symmetrische Strom-Spannungs-Kurven erhalten wurden, bedingt der Bruch der geometrischen Symmetrie in unserem Experiment auch eine asymmetrische Stromantwort des Systems.

Die beobachtete Asymmetrie ähnelt derjenigen, die von Pomerantz et al.<sup>[7]</sup> für Kupferphthalocyanin auf oxidativ modifiziertem HOPG berichtet wurde. Allerdings war es den Autoren nicht gelungen, die Adsorbatmoleküle tunneltroskopisch abzubilden und somit die Spektroskopie mit molekularer Auflösung zu demonstrieren. Unsere Untersuchung belegt hingegen, daß die Tunnelspektroskopie im Prinzip zu einer chemischen Identifizierung hinreichend ausgedehnter Molekülbereiche verwendet werden kann. Außerdem wird gezeigt, daß die Strom-Spannungs-Kennlinie durch *peri*-kondensiertes Hexabenzocoronon einen diodenartigen Verlauf hat, der durch die Eigenschaften eines einzelnen Moleküls im Kontakt mit zwei Elektroden verursacht wird.

### Experimentelles

Spektroskopische Daten von 3: <sup>1</sup>H-NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.14 (s, 12H), 2.90 (t, 12H), 1.93 (m, 12H), 1.63 (m, 12H), 1.54 (m, 12H), 1.40 (m, 84H), 0.90 (t, 18H); <sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 138.2, 128.1, 121.7, 119.5, 117.8, 36.1, 31.4, 30.9, 29.1, 28.9, 28.88, 28.8, 28.7, 28.3, 21.6, 13.0; UV/VIS:  $\lambda_{\text{max}}$  (e) [nm] = 447 (2930), 440 (3044), 391 (53682), 374 (193444), 352 (101007).

Zur tunneltroskopischen Untersuchung von 3 wird zunächst die aus Lösung auf die Basalfläche von HOPG adsorbierte geordnete Monolage in einem Tunneltroskop [27] abgebildet. Ein Tropfen einer gesättigten Lösung von 3 in 1,2,4-Trichlorbenzol wurde mit einer Pasteur-Pipette auf die Basalfläche von Graphit eingebracht. Die Ausbildung von geordneten Adsorbatschichten wurde durch einen Spannungspuls zwischen Probe und Spitze (10 V/150 ns) induziert. Die RTM-Bilder wurden im Strommodus (constant height mode) unter Umgebungsbedingungen aufgenommen (Scanrate: 0.3 Hz pro Bild, Spitzenspannung: positiv, Spitzenmate-

rial: Pt/Ir; geschnitten). Sie wurden auf Video aufgezeichnet und anschließend digitalisiert. Das gezeigte RTM-Bild (Abb. 1a) wurde keiner nachträglichen digitalen Bildverarbeitung unterzogen.

Im dynamischen Rastermodus wird der zu spektroskopierende Molekülbereich in die Bildmitte geholt und dann die x- und y-Ablenkung der Metallschleife auf Null reduziert. Damit läuft die Spitze in die Bildmitte. Dann wird der Regelkreis unterbrochen und der Abstand der Spitze von nur wenigen Nanometern über der Probe „eingefroren“. Anschließend wird zwischen Substrat und Spitze eine Spannungsrampe von  $-1.5$  bis  $+1.5$  V angelegt und die Stromantwort mit einem digitalen Speicherosilloskop (LeCroy 9400) aufgezeichnet. Diese Spannungsrampe wird zwischen 12- und 16mal in einem Zeitfenster von 60 ms bis 80 ms wiederholt. Das ausgelesene Stromsignal wird später in die einzelnen Cyclen zerlegt, über die dann gemittelt wird. Nach Beendigung des eigentlichen Messvorganges wird der Regelkreis wieder aktiviert und das Rastern in x- und y-Richtung wieder aufgenommen. Es entsteht somit wieder ein Bild. Ein kompletter Cyclus Bildaufnahme – RTS-Messung – Bildaufnahme dauert etwa acht Sekunden.

Eingegangen am 27. Dezember 1994,  
veränderte Fassung am 6. Mai 1995 [Z 7581]

**Stichworte:** Arene · Einzelmolekülspektroskopie · Rastertunnelmikroskopie

- [1] *Introduction to Molecular Electronics* (Hrsg.: M. C. Petty, M. R. Bryce, D. Bloor), Arnold, London, 1995.
- [2] W. E. Moerner, T. Basché, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 537–557; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 457–476.
- [3] E. Betzig, R. J. Chichester, *Science* **1993**, *262*, 1422–1425; T. Basché, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1805–1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1723–1725.
- [4] R. Berndt, R. Gaisch, B. Reihl, R. R. Schlitter, W. D. Schneider, M. Tschudy, *Science* **1993**, *262*, 1425–1427.
- [5] S. Chiang, *Scanning Tunneling Microscopy I* (Hrsg.: H. J. Güntherodt, R. Wiesendanger) (Springer Ser. Surf. Sci. **1992**, *20*, 181–206); J. Frommer, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1325–1357; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1298–1328; J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Phys. Scr. T* **1993**, *49*, 260–263.
- [6] J. A. Stroscio, R. M. Feenstra, *Methods Exp. Phys.* **1993**, *27*, 95–145.
- [7] M. Pomerantz, A. Aviram, R. A. McCorkle, L. Li, A. G. Schrott, *Science* **1992**, *255*, 1115–1118.
- [8] T. David, J. K. Gimzewski, D. Purdie, B. Reihl, R. R. Schlitter, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5810–5813.
- [9] T. Klitsner, R. S. Becker, J. S. Vickers, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 3837–3840.
- [10] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *66*, 2096–2099.
- [11] J. P. Rabe, S. Buchholz, L. Askadskaya, *Synth. Met.* **1993**, *54*, 339–349.
- [12] L. Askadskaya, C. Boeffel, J. P. Rabe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 517–521.
- [13] A. Stabel, Dissertation, Universität Mainz, 1995.
- [14] Das ebenfalls bekannte Dimethylderivat ist nicht deutlich besser löslich: W. Hendel, Z. H. Khan, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 1127–1134.
- [15] 1: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 7.42 (m, 4H), 7.18 (m, 4H), 2.62 (t, 4H), 1.60 (m, 4H), 1.31 (m, 36H), 0.89 (t, 6H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\delta$  = 143.9, 131.7, 128.9, 120.9, 89.2, 36.2, 32.3, 31.7, 30.1, 29.9, 29.8, 29.7, 23.1, 14.3.
- [16] Austausch der Aminogruppe gegen Iod zu 4-Dodecyljodbenzol (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>2</sub>/KI (65 %)), Kupplung mit Trimethylsilylacetylen (Pd<sup>0</sup>/Piperidin (98 %)), Abspaltung der Trimethylsilylgruppe (KF/DMF (100 %)) und schließlich Kupplung mit 4-Dodecyljodbenzol (Pd<sup>0</sup>/Piperidin (92 %)).
- [17] K. P. C. Vollhardt, *Acc. Chem. Res.* **1977**, *10*, 1–8.
- [18] 2: <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.61 (q, 24H), 2.32 (t, 12H), 1.37 (m, 12H), 1.24 (m, 108H), 0.87 (t, 18H); <sup>13</sup>C-NMR (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 140.2, 139, 138.3, 131.4, 126.4, 35.3, 31.9, 31.2, 29.8, 29.7, 29.5, 29.3, 28.8, 22.6, 14.1.
- [19] P. Kovacic, F. W. Koch, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 3176–3181.
- [20] U. Zimmermann, N. Karl, *Surf. Sci.* **1992**, *268*, 296–306.
- [21] G. Lambin, M. H. Delvaux, A. Calderone, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, T. C. Clarke, J. P. Rabe, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1993**, *235*, 75–82.
- [22] W. Mizutani, M. Shigeno, K. Kajimura, M. Ono, *Ultramicroscopy* **1992**, *42–44*, 236–241.
- [23] C. M. Fischer, M. Burghard, S. Roth, K. v. Klitzing, *Europhys. Lett.* **1994**, *28*(2), 129–134.
- [24] J. Simon, J. J. André, *Molecular Semiconductors*, Springer, Berlin, 1985.
- [25] E. Clar, W. Schmidt, *Tetrahedron* **1977**, *33*, 2093–2097; angegeben ist der Gasphasenwert des ersten Ionisierungspotentials. Für einen direkten Vergleich muß berücksichtigt werden, daß zwischen den ersten Ionisationspotentialen in der Gasphase und denen im Festkörper aufgrund der Polarisationsenergie eine Verschiebung um etwa 1.5–1.9 eV zu niedrigeren Werten auftritt [28, 29].
- [26] D. M. Eigler, C. P. Lutz, W. E. Rudge, *Nature (London)* **1991**, *352*, 600–603.
- [27] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)* **1988**, *152*, 573–578.
- [28] J. L. Brédas, R. L. Eisenbaumer, R. R. Chance, R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5656–5662.
- [29] N. Sato, K. Seki, H. Inokuchi, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 1621.