

## Oberflächenanalyse

**Spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie von Benzolthiol, adsorbiert an Au- und Pt-Einkristalloberflächen\*\****Bin Ren,\* Gennaro Picardi, Bruno Pettinger,\*  
Rolf Schuster und Gerhard Ertl*

Die Raman-Spektroskopie (RS) liefert reichhaltige Informationen über Energie und Struktur gasförmiger, flüssiger und fester Systeme. In der Regel hat der Raman-Prozess jedoch einen sehr niedrigen Streuquerschnitt in der Größenordnung von  $(d\sigma/d\Omega)_{RS} \sim 10^{-31} - 10^{-28} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ . Besonders bei einer kleinen Zahl von Raman-Streuern, wie im Fall von Adsorbatsystemen an (glatten) Grenzflächen, sind die Einsatzmöglichkeiten der Raman-Spektroskopie beschränkt. Diese Situation änderte sich Mitte der siebziger Jahre mit der Entdeckung der oberflächenverstärkten Raman-Streuung (SERS) an rauen Ag-Oberflächen. Die enorme Erhöhung der Raman-Intensität entsteht durch das Zusammenwirken von „elektromagnetischen“ und „chemischen“ Verstärkungsmechanismen.<sup>[1,2]</sup> Während der fast 30-jährigen SERS-Geschichte wurden der Verstärkungsfaktor und die Effizienz der Raman-Instrumente wesentlich verbessert. Dies ermöglichte Untersuchungen an Oberflächen-Adsorbat-Systemen mit Submonoschichten-Bedeckung. Große Aufmerksamkeit erregten in jüngster Zeit Berichte über Raman-spektroskopische Untersuchungen an Einzelmolekülen, die auf Ag- und Au-Nanoteilchen adsorbiert waren.<sup>[3,4]</sup>

Anfänglich wurde SERS nur an Edelmetalloberflächen beobachtet, mittlerweile aber auch für Adsorbate an aufgerauten Übergangsmetalloberflächen.<sup>[5]</sup> Weitere Anwendungsbereiche erschlossen sich mit der Verwendung von UV-Licht zur Anregung von SERS. In einigen Fällen wurde auch oberflächenverstärkte Resonanz-Raman-Streuung an Adsorbaten beobachtet, z. B. an  $\text{SCN}^-$ - und  $\text{CO}$ -Molekülen, die an rauen Rh-Oberflächen adsorbiert waren.<sup>[6]</sup> SERS findet als analytische Methode jedoch nur begrenzte Anwendung, da für den Verstärkungseffekt raue Oberflächen nötig sind. Diese bieten eine Vielzahl unterschiedlicher Adsorptions-

plätze, was jedoch die Zuordnung der Schwingungsbanden adsorbierter Spezies häufig erschwert. Es ist daher wünschenswert, Raman-spektroskopische Untersuchungen an glatten Einkristalloberflächen durchzuführen, was die Identifizierung der adsorbierten Spezies sowie die Ermittlung ihrer Bindungsplätze und ihrer molekularen Orientierung erleichtern würde. Die Ergebnisse könnten dann auf komplexere Systeme wie aufgeraute Oberflächen oder Trägerkatalysatoren übertragen werden. Bislang waren jedoch Raman-Untersuchungen an Einkristalloberflächen extrem schwierig, da die Oberflächenverstärkung an glatten Flächen entweder völlig fehlte oder sehr gering ausfiel. Daher wurden auf diesem Gebiet nur sehr wenige Untersuchungen, entweder im Vakuum,<sup>[7]</sup> in elektrochemischer Umgebung<sup>[8]</sup> oder in einer speziellen ATR-Zelle (ATR = attenuated total reflection) durchgeführt. Letztere verwendet die resonante Anregung von Oberflächenplasmonen, was eine moderate Erhöhung der elektromagnetischen Felder an der Phasengrenze bewirkt.<sup>[9]</sup>

Vor kurzem wurde ein neues Verfahren zur Verstärkung der Raman-Streuung entwickelt. Dieses kombiniert Raman-Mikroskopie mit Rastersondenverfahren (SPM), z. B. Rasterkraftmikroskopie (AFM), optischer Raster-Nahfeld-Mikroskopie (SNOM) oder Rastertunnelmikroskopie (STM). Das zentrale Element ist eine mit Laserlicht bestrahlte AFM-, SNOM- oder STM-Spitze (die entweder mit einem Ag- oder Au-Film bedeckt oder aus einem Ag- oder Au-Draht hergestellt wurde). Diese Spitze wird sehr nahe an die Probenoberfläche gefahren, d. h., sie befindet sich entweder im atomaren Kontaktmodus oder im Tunnelmodus.<sup>[10–16]</sup> Unter Beleuchtung werden lokalisierte Oberflächenplasmonen in der durch Spitze und Metalloberfläche gebildeten Kavität angeregt. Diese Oberflächenplasmonen erzeugen lokale elektromagnetische Felder mit einer gegenüber dem Feld des einfallenden Lichtstrahles wesentlich erhöhten Feldstärke. Das führt zu einer enormen Zunahme der Raman-Intensität (proportional zur 4. Potenz der Felderhöhung).<sup>[10–18]</sup> Zudem stammt die erhöhte Raman-Intensität aus einem Bereich, dessen Durchmesser deutlich kleiner als die Photonenwellenlänge ist: Er hat etwa die Größe der Tunnelspitze oder ist sogar kleiner, d. h., seine Ausdehnung beträgt nur wenige 10 nm. Da der Verstärkungseffekt aus der Anregung der Spitzen-Oberflächen-Kavität resultiert, benötigt man keine raue Oberfläche. Mit einer geeigneten Spitze kann eine Verstärkung auch an ebenen Übergangsmetalloberflächen erzielt werden. Auf diese Weise werden Raman-Spektroskopie und SPM zu einer neuen Methode verknüpft – mit den Vorteilen der hohen räumlichen Auflösung der SPM und den reichhaltigen chemischen Informationen, welche die Raman-Spektroskopie liefert. Dieses Verfahren ist als spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS, tip-enhanced Raman spectroscopy) bekannt; gelegentlich wird es auch als „apertureless SNOM“ bezeichnet.

Wir berichteten bereits über TERS an Malachitgrün-Isothiocyanat, adsorbiert auf einkristallinen Au-Oberflächen. Das Absorptionsmaximum dieses Systems stimmt gut mit der Anregungswellenlänge überein. Im adsorbierten Farbstoff findet daher ein Resonanz-Raman-Prozess (RRS) statt, der bereits in Abwesenheit der Au-Spitze zu einem geringen, aber

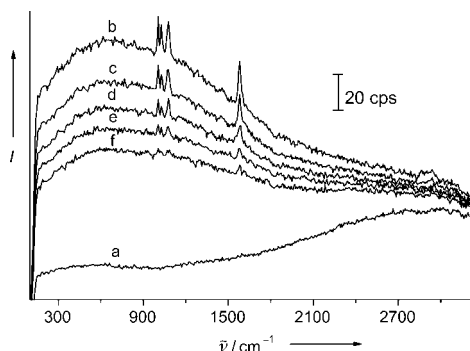
[\*] Prof. Dr. B. Ren  
Department of Chemistry  
State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces  
Xiamen University  
361005 Xiamen (China)  
Fax: (+86) 592-208-5349  
E-mail: bren@xmu.edu.cn

Dr. G. Picardi, Dr. B. Pettinger, Dr. R. Schuster, Prof. Dr. G. Ertl  
Abteilung Physikalische Chemie  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)  
Fax: (+49) 30-8413-5106  
E-mail: pettinger@fhi-berlin.mpg.de

[\*\*] B.R. dankt für ein Stipendium der Alexander von Humboldt-Stiftung sowie für die Unterstützung durch die National Science Foundation of China (90206039) und durch das 973-Projekt (2001CB610506). G.P. dankt für das Stipendium der Max-Planck-Gesellschaft.

messbaren RRS-Signal führt. Bei Annäherung der Spitze an die Au(111)-Oberfläche wird die Raman-Streuung dann um viele Größenordnungen verstärkt.<sup>[16]</sup> Darüber hinaus wurden mit TERS gemessene Spektren von Malachitgrün-Isothiocyanat auf einem Pt(110)-Substrat sowie von  $\text{CN}^-$  auf Au(111) vorgestellt. Hier soll von der weiteren Erforschung des Potenzials von TERS berichtet werden.

Als Testsystem verwendeten wir eine selbstorganisierte Monoschicht von Benzolthiol auf Pt(110). Die TERS-Spektren sind in Abbildung 1 dargestellt. Wie Kurve (a) zeigt, wird



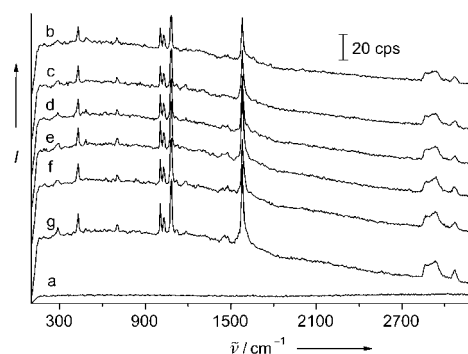
**Abbildung 1.** TERS von Benzolthiol an Pt(110). Das Spektrum (a) wurde mit zurückgezogener Spitze aufgenommen. Während der Messung der Spektren (b–f) befand sich die Spitze im Tunnelmodus. Die Spektren (b–f) wurden aufeinander folgend gemessen. Laserleistung: 5 mW.

kein Raman-Signal beobachtet, wenn die STM-Spitze 1  $\mu\text{m}$  von der Oberfläche zurückgezogen oder vollständig entfernt wird. Bringt man jedoch die Au-Spitze in Tunnelposition mit dem Pt(110)-Substrat (d.h. in einen Abstand von ungefähr 1 nm über der Oberfläche), so können Spektren hoher Intensität und Qualität gemessen werden (Spektren (b)–(f) in Abbildung 1). Die Raman-Intensität der stärksten Bande betrug ungefähr 20 cps und sank geringfügig im Laufe der Zeit. Das weist auf einen Zerfallsprozess hin, ähnlich dem Bleichprozess von Farbstoffmolekülen unter Beleuchtung. Jedoch sollte adsorbiertes Benzolthiol keine Absorptionsbande im Wellenlängenbereich des verwendeten Anregungslichtes aufweisen; deshalb muss die Intensitätsabnahme der sehr hohen elektromagnetischen Feldstärke zugeschrieben werden, die in der unmittelbaren Nähe der Tunnelspitze erzeugt wurde und vermutlich zur Photodesorption oder zum Photozerfall von Benzolthiol führte. Diese Schlussfolgerung wurde experimentell durch die Verringerung der Laserleistung um einen Faktor 10 und durch die Untersuchung eines unzerstörten Bereiches der Oberfläche bestätigt. Unter diesen Bedingungen blieb das Signal nahezu konstant; die drei stärksten Raman-Banden waren mit einem Signal/Rausch-Verhältnis von 3:1 klar erkennbar. Die Intensität der stärksten Bande betrug ungefähr 3.4 cps (nicht gezeigt). Im Vergleich zu der mit voller Laserleistung gemessenen Intensität von 24 cps zeigt dieses Ergebnis, dass bereits während der Aufnahme des ersten Spektrums unter voller Laserleistung ein Teil des adsorbierten Benzolthiols zersetzt wurde, was zu einer verringerten Signalintensität führte.

Um ein möglichst ebenes Substrat zu erhalten und um SERS durch Oberflächendefekte auszuschließen, wurde die

Pt(110)-Oberfläche vor den Experimenten flammengetempert – in Abwesenheit der Spitze ist daher kein Raman-Signal von einer mit Benzolthiol bedeckten, glatten Pt(110)-Oberfläche zu beobachten. Befindet sich jedoch die Spitze in Tunnelposition, so beobachtet man einen intensiven TERS-Effekt für diese Pt-Oberfläche. Man benötigt zwar 60 s Messzeit, um ein Spektrum mit genügend hohem Signal/Rausch-Verhältnis zu erhalten, dennoch bedeutet die Messung eines Raman-Spektrums optisch nicht resonanter Moleküle, die auf einer glatten Pt(110)-Oberfläche adsorbiert sind, einen Durchbruch auf dem Gebiet der Oberflächen-Raman-Spektroskopie.

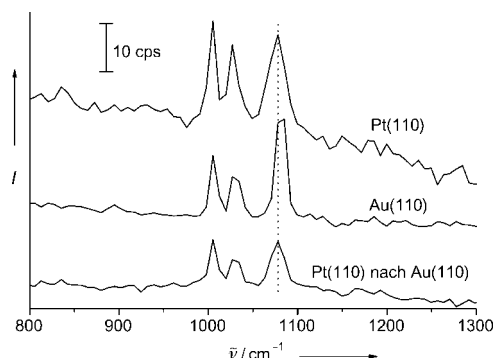
Zum Vergleich verwendeten wir ein Au(110)-Substrat, das ebenfalls flammengetempert wurde, um eine glatte, wohldefinierte Oberfläche herzustellen. Damit sollten durch Rauigkeit induzierte SERS-Beiträge ausgeschlossen werden. Befand sich die STM-Spitze in zurückgezogener Position, so konnte nur ein niedriges, unstrukturiertes Untergrundsignal ohne spektrale Charakteristika von adsorbiertem Benzolthiol beobachtet werden (Abbildung 2). Wurde die Spitze in



**Abbildung 2.** TERS von Benzolthiol an Au(110) bei reduzierter Laserleistung. a) Spitze zurückgezogen, b)–g) Spitze im Tunnelmodus, aufeinander folgend gemessen. Zur klareren Darstellung sind die Spektren (b–g) vertikal verschoben. Laserleistung: 0.5 mW.

Tunnelposition gebracht, waren sehr intensive Benzolthiol-Banden auf einem breiten, gekrümmten Untergrund ähnlich wie bei Pt messbar. Die maximale Intensität der Raman-Banden betrug ungefähr 64 cps bei reduzierter Laserleistung. Das ist etwa das Zwanzigfache der Intensität des Benzolthiol/Pt(110)-Systems. In beiden Experimenten an Pt und Au (Abbildung 1, Abbildung 2) wurde dieselbe Au-Spitze verwendet. Auch blieb die relative Position der Au-Spitze zum Laserstrahl und zum Substrat im Wesentlichen unverändert. Daher können beide Experimente quantitativ miteinander verglichen werden. Offensichtlich führt die Verwendung eines Au-Substrates zu einer ausgezeichneten optischen Kopplung zwischen Spitze und Substrat. Dies bedeutet, dass die Bedingungen für die Anregung von Oberflächenplasmonen hier besser erfüllt sind und somit eine größere Verstärkung im Bereich Spitze-Substrat erreicht wird. Der Unterschied der Raman-Intensität zwischen Au- und Pt-Substrat ist auf die optisch unterschiedliche Natur der Au- und Pt-Substrate zurückzuführen, die unterschiedliche Reflektivität, Absorption und Spitzen-Substrat-Kopplung aufweisen, fällt jedoch mit einem Faktor von 20 überraschend klein aus.<sup>[17]</sup>

Im Allgemeinen wechselwirken unterschiedliche Substrate auch unterschiedlich stark mit dem Adsorbat, was zu (geringfügig) verschobenen Schwingungsfrequenzen und unterschiedlichen relativen Raman-Intensitäten führen kann. Dies begründet die Aussagekraft von schwingungsspektroskopischen Methoden in der Analytik. Eine genaue Analyse der Abbildungen 1 und 2 zeigt, dass die Benzolthiol-Bande bei ca.  $1070\text{ cm}^{-1}$  (mit  $a_1$ -Symmetrie<sup>[19]</sup>) um  $7\text{ cm}^{-1}$  blauverschoben wird. Die Raman-Frequenz liegt bei  $1068\text{ cm}^{-1}$  für Pt und verschiebt sich nach  $1075\text{ cm}^{-1}$  für Au. Zur Verdeutlichung sind die relevanten Spektralbereiche vergrößert in Abbildung 3 gezeigt. Zusätzlich zu den Frequenzverschie-

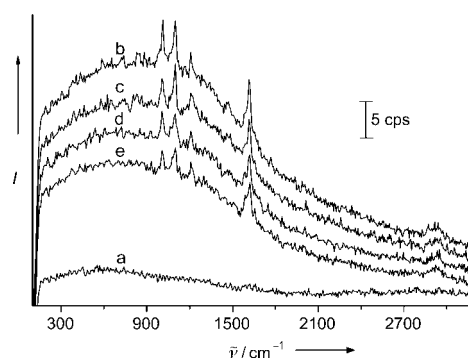


**Abbildung 3.** Gespreizte TERS-Spektren von Benzolthiol auf Pt(110), Au(110) und dann wieder auf Pt(110). Die Spektren wurden in dieser Reihenfolge mit derselben Spitze aufgenommen. Die weiteren experimentellen Bedingungen waren dieselben wie in Abbildung 2.

bungen beobachteten wir eine deutliche Änderung der relativen Intensitäten im Frequenzbereich zwischen 950 und  $1150\text{ cm}^{-1}$ . Da es nur geringfügige Frequenzverschiebungen sowie Änderungen der relativen Intensitäten in Folge der Adsorption gibt, bleiben die typischen spektroskopischen Eigenschaften von Benzolthiol erhalten. So kann die Zuordnung der Benzolthiol-Banden, wie in Lit. [19] für flüssiges Benzolthiol durchgeführt, auch auf die TERS-Spektren übertragen werden. Man beachte auch die hohen Untergrundintensitäten in allen Spektren; Ursachen hierfür sind vermutlich die Anregung des Oberflächenplasmon-Kontinuums der Spitze-Substrat-Kavität und in kleinem Umfang Verunreinigungen von Spitze oder Substrat. Um nachzuweisen, dass die Frequenzverschiebungen keine Artefakte sind, werden in Abbildung 3 auch Spektren für Pt(110) gezeigt, die vor und nach der Messung des Au(110)-Spektrums mit derselben Spitze aufgenommen wurden. Beide Benzolthiol-Spektren an Pt(110) weisen die gleichen spektralen Charakteristika auf, die sich deutlich von denen des Benzolthiol/Au(110)-Systems unterscheiden – TERS ist somit ein diagnostisches Werkzeug: Es ermöglicht herauszufinden, an welches Oberflächenmaterial das beobachtete Benzolthiol gebunden ist. Die experimentellen Ergebnisse in Abbildung 3 belegen zudem, dass die Schwingungsbände bei  $1068\text{ cm}^{-1}$  Benzolthiol-Molekülen zuzuordnen ist, die an die Pt-Oberfläche und nicht an die Au-Spitze gebunden sind. Folglich stammen die beobachteten TERS-Signale, die in den Kurven (a)–c) zu sehen sind, von an das jeweilige Substrat gebundenen Benzolthiol-Molekülen. Ein weiteres Indiz dafür ergibt sich aus der Änderung der

relativen Intensitäten für die unterschiedlichen Substrate. Wie in Lit. [19] berichtet, hat im Spektrum von flüssigem Benzolthiol die Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$  die höchste Intensität, während die Bande bei  $1075\text{ cm}^{-1}$  verhältnismäßig schwach ist. Im Fall der Adsorption sowohl auf Pt als auch auf Au wird jedoch die Benzolthiol-Bande bei  $1068/1075\text{ cm}^{-1}$  intensiver als die Bande bei  $998\text{ cm}^{-1}$ . Diese Intensitätsveränderung ist im Au-System ausgeprägter. Da beiden Banden Schwingungen mit  $a_1$ -Symmetrie zugeordnet werden, können die Unterschiede in den relativen Intensitäten nicht durch unterschiedliche Orientierungen der Benzolthiol-Moleküle auf den beiden Oberflächen erklärt werden. In einer neueren Publikation zur Pyridinadsorption an Übergangsmetalloberflächen wurde gezeigt, dass in jenem Fall die relativen Intensitätsänderungen auf unterschiedliche Wechselwirkungen der Pyridinmoleküle mit den verschiedenen Metalloberflächen zurückzuführen sind.<sup>[20]</sup> Ähnliche Ursachen könnten für Benzolthiol an Pt und Tiophenol an Au vorliegen. Ferner beweist der Einfluss des Substrates auf die Raman-Spektren, dass das Raman-Signal von (Sub-)Monoschichten adsorbierter Moleküle stammt.

Um zu zeigen, dass TERS allgemein einsetzbar ist, wurden auch Spektren von anderen Adsorbaten aufgenommen, etwa von Pyridin-4-thiol (4-PT; Abbildung 4). Die vier



**Abbildung 4.** TERS von Pyridin-4-thiol an Au(110) bei verringerter Laserleistung. Untere Kurve (a) mit zurückzogener Spitze, die oberen Kurven (b–f) mit Spitze im Tunnelmodus, in Serie gemessen. Laserleistung: 0.5 mW.

Raman-Banden bei 1011, 1099, 1207 und  $1617\text{ cm}^{-1}$  stimmen mit den wesentlichen spektralen Merkmalen von auf Metalloberflächen adsorbierten 4-PT-Molekülen überein. Die gemessenen Raman-Intensitäten sind sogar höher als im Fall von Benzolthiol. Während unserer Untersuchungen an 4-PT beobachteten wir, dass die Au-Spitze leicht mit 4-PT kontaminiert werden kann. Die von 4-PT auf der Au-Spitze stammende Intensität ist jedoch schwächer als die der Au(110)-Probe, deshalb sind die TERS-Spektren des Au-Spitze/4-PT/Au(110)-Systems kaum verändert. Ist die Au-Spitze jedoch optisch mit einem Pt(110)-Substrat gekoppelt, liefert sie einen Beitrag, der mit der TERS-Intensität des 4-PT/Pt(110)-Systems vergleichbar ist; dies führt zu einer Überlagerung der beiden Spektren. Ein möglicher Grund für die leichte Kontamination der Spitze könnte sein, dass die S- und N-Atome der 4-PT-Moleküle beide starke Bindungen zu einem Substrat bilden können. Während der Annäherung

in die Tunnelposition kann die Spitze dem Substrat extrem nahe kommen. Hierbei könnten 4-PT-Moleküle vom Substrat auf die Spitze übergehen, da die Au-Atome der Spitze mit den N-Atomen der 4-PT-Moleküle starke Bindungen eingehen. Gleichzeitig werden die S-Au-Bindungen zum Substrat geschwächt. Offensichtlich zeigen Moleküle mit mehreren Bindungsmöglichkeiten zum Substrat eine besondere Neigung, die Spitze zu kontaminieren.

Aus früheren Abschätzungen der lateralen Ausdehnung der Felderhöhung<sup>[16]</sup> folgt, dass die räumliche Auflösung von TERS ungefähr der Größe der verwendeten Spitzen entspricht. Im vorliegenden Fall hatten die Spitzen einen Radius von ungefähr 30 nm. Theoretische Vorhersagen ergeben eine noch stärkere räumliche Konzentration des elektromagnetischen Feldes auf einen winzigen Bereich von 9 nm Durchmesser für eine Spitze mit 30 nm Radius und einen Tunnelabstand von 1 nm.<sup>[21]</sup> Diese Werte können als obere und untere Grenzwerte der tatsächlichen Ausdehnung der erhöhten Felder angesehen werden und illustrieren somit das Potenzial dieser Technik für Mikroskopie im Subwellenlängenbereich.

Unsere Untersuchung zeigt, dass der Nachweis von (Sub-)Monoschichten von auf ebenen, einkristallinen Oberflächen adsorbierten Molekülen sogar dann möglich ist, wenn die Adsorbate nur moderate oder niedrige Raman-Streuquerschnitte aufweisen. Für Adsorbate auf Einkristalloberflächen könnten zusätzliche Informationen gewonnen werden, z. B. über ihre molekulare Orientierung. Bei Molekülen mit hoher Affinität zu spezifischen Bindungsplätzen könnte die Rolle von Terrassen, Stufen und unterschiedlichen Kristallfacetten bei Adsorptionsprozessen und chemischen Reaktionen aufgeklärt werden. Durch Variation der Oberflächenstruktur von atomar glatten bis zu aufgerauten Oberflächen könnte man den Übergang von idealen Einkristalloberflächen zu realen Katalysatoroberflächen betrachten. Sogar TERS-Untersuchungen an einzelnen Katalysatorpartikeln rücken in greifbare Nähe. Ferner dürfte TERS Hinweise zur Natur der SERS-aktiven Plätze liefern – eine bislang ungelöste Aufgabe. TERS entwickelt sich zu einem analytischen Werkzeug, das spektroskopische und mikroskopische Informationen im Nanometerbereich liefern wird.

## Experimentelles

Die STM-Spitze wird durch elektrochemisches Ätzen eines 0.25 mm dicken Golddrahtes bei 2.4 V Gleichspannung in einer 1:1-Mischung aus rauchender Salzsäure und Ethanol hergestellt.<sup>[22]</sup> Unmittelbar nach dem Ätzen wird die Spitze mit Milli-Q-Wasser gereinigt. Die Spitzenradien, die mit dieser Methode erzielt werden, betragen etwa 30 nm. Vor jedem Experiment wurden die Pt- und Au-Einkristalle flammengetempert, um atomar glatte Oberflächen herzustellen. Zur Adsorption einer Benzolthiol-Monoschicht wurde eine direkt zuvor flammengetemperte Einkristall-Elektrode 3–4 Minuten in eine 0.01 M Lösung von Benzolthiol in Ethanol getaucht. Danach wurde gründlich mit Ethanol gespült, um Multischichten zu entfernen. Pyridin-4-thiol-Monoschichten wurden nach einem analogen Verfahren hergestellt. Hier betrug die Eintauchzeit 2–3 Minuten.

Das TERS-Experiment wurde mit einem Olympus-Mikroskop durchgeführt, das an einem Raman-Spektrographen befestigt war (LabRam 1000 von DILOR). Ein im Hause gefertigter Adapter diente dazu, den einfallenden Laserstrahl und das Raman-Signal

unter einem Winkel von 60° zur Oberflächen-Normale des Einkristalles einzuleiten bzw. zu erfassen.<sup>[16]</sup> Es wurde ein Olympus-Objektiv mit 50-facher Vergrößerung, großem Arbeitsabstand und einer numerischen Apertur von 0.5 verwendet. Die Laserleistung (He-Ne, 632.8 nm) auf der Probe betrug ungefähr 5 mW. Sie konnte durch Neutraldichtefilter abgeschwächt werden. Ein im Hause hergestelltes STM wurde durch einen Träger stabil mit dem Arbeitstisch des Mikroskops verbunden.<sup>[14]</sup> Probe und Spitze konnten durch einen x-y-Verschiebetisch in den Laser-Fokus bewegt werden; die Fokussierung des Lichtstrahls wurde durch die vertikale Verschiebung des Mikroskops erzielt. Die Fokussierung sowie die grobe Annäherung der Spitze an die Probe wurden mithilfe des Mikroskops und einer zusätzlichen CCD-Kamera überwacht und gesteuert. Bei der Messung von Serienspektren betrug die Messzeit für jedes Spektrum 60 s, der zeitliche Abstand zwischen den Aufnahmen einzelner Spektren betrug ungefähr 1 s. Der Tunnelstrom und die Tunnelspannung (relativ zur Probe) betrugen 1 nA und –150 mV. Diese Tunnelbedingungen ergeben an Luft einen Tunnelabstand von ungefähr 1 nm. Dieser Wert ist etwas größer als im Vakuum, da beim Tunneln an Luft eine dünne Wasserschicht zwischen Spitze und Substrat adsorbiert ist.

Eingegangen am 14. Mai 2004

**Stichwörter:** Gold · Oberflächenanalyse · Platin · Raman-Spektroskopie · Rastersondenverfahren

- [1] M. Moskovits, L. L. Tay, J. Yang, T. Haslett, *Top. Appl. Phys.* **2002**, 82, 215–226.
- [2] A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* **2002**, 33, 593–598.
- [3] K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. S. Feld, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667–1670.
- [4] S. M. Nie, S. R. Emory, *Science* **1997**, 275, 1102–1106.
- [5] Z. Q. Tian, B. Ren, D. Y. Wu, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9463–9483.
- [6] B. Ren, X. F. Lin, Z. L. Yang, G. K. Liu, R. F. Aroca, B. W. Mao, Z. Q. Tian, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9598–9599.
- [7] S. S. Perry, S. R. Hatch, A. Campion, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6856–6859.
- [8] K. Sakamoto, H. Hashizume, M. Nagafusa, H. Sato, S. Ushioda, *Surf. Sci.* **1996**, 368, 292–295.
- [9] A. Bruckbauer, A. Otto, *J. Raman Spectrosc.* **1998**, 29, 665–672.
- [10] R. Zenobi, V. Deckert, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1814–1825; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1746–1756.
- [11] R. M. Stoeckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 318, 131–136.
- [12] M. S. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 76, 3130–3132.
- [13] N. Hayazawa, T. Yano, H. Watanabe, Y. Inouye, S. Kawata, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, 376, 174–180.
- [14] B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Electrochemistry* **2000**, 12, 942–949; B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Single Mol.* **2002**, 3, 285–294; B. Pettinger, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554–555, 293–299.
- [15] A. Hartschuh, E. J. Sanchez, X. S. Xie, L. Novotny, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 095503-1-4.
- [16] B. Pettinger, B. Ren, G. Picardi, R. Schuster, G. Ertl, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 096101-1-4.
- [17] S. Klein, T. Witting, K. Dickmann, P. Geshev, M. Hietschold, *Single Mol.* **2002**, 3, 281–284.
- [18] M. Micic, N. Klymyshyn, Y. D. Suh, H. P. Lu, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 1574–1584.
- [19] K. T. Carron, L. G. Hurley, *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 9979–9984.
- [20] D. Y. Wu, M. Hayashi, Z. Q. Tian, S. H. Lin, *Spectrochim. Acta Part A* **2004**, 60, 137–146.
- [21] D. L. Mills, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 125419-1-11.
- [22] B. Ren, G. Picardi, B. Pettinger, *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, 75, 837–841.