

Spektroskopische Charakterisierung und kontrollierte Veränderung eines Einzelmoleküls durch das Tunneln von Elektronen

Christof Wöll*

Adsorption · Heterogene Katalyse · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Schwingungsspektroskopie

Die Modifizierung von Molekülen durch Reaktion mit Atomen oder anderen molekularen Spezies ist ein Synonym für Chemie. Während viele Eigenschaften wie Farbe, Geruch oder Härte der durch chemische Reaktionen erhaltenen Produkte leicht bestimmt werden können, erfordert die Entschlüsselung der atomaren Struktur eines Moleküls zum Teil sehr aufwändige Techniken. Historisch betrachtet waren zuerst Beugungsmethoden in der Lage, genaue Aussagen zur Struktur eines Moleküls zu liefern. Heute können mit modernen Geräten und automatisierten Analysemethoden Atomkoordinaten durch Röntgenbeugung sogar für große Moleküle bestimmt werden – sofern makroskopische Kristalle hoher Qualität zur Verfügung stehen. Später wurden spektroskopische Techniken eingeführt, die die Strukturaufklärung für kleine und kleinste Substanzmengen auch ohne das Vorhandensein einer kristallinen Ordnung ermöglichen. Diese spektroskopischen Techniken, wie NMR- oder IR-Spektroskopie, sind jedoch indirekt, und es werden Referenzproben sowie umfangreiche Simulationen benötigt.

Schon bald nach der Einführung des Rastertunnelmikroskops (scanning tunnel microscope, STM) wurde deutlich, dass diese Technik in der Lage ist, Moleküle, die auf einer geeigneten Unterlage fixiert waren, direkt abzubilden. Obwohl natürlich seit Kekulé bekannt war, dass Benzol eine ringförmige Struktur hat, schmückte das erste STM-Bild eines auf einer Rh-Oberfläche fixierten Benzolmoleküls 1988 die Titelseiten vieler Zeitschriften.^[1]

Die direkte chemische Identifizierung einer molekularen Ad-Spezies durch STM-Topographien allein ist allerdings eine schwierige Aufgabe, wie in den folgenden Jahren schnell klar wurde. Zuerst wurde in einer theoretischen Arbeit gezeigt,^[2] dass die Dreifach- (und nicht Sechsach-)Symmetrie, die in den STM-Abbildungen des Benzols sichtbar wurde, nicht durch eine Kekulé-Verzerrung (eine Aufhebung der Äquivalenz der C-C-Bindungen des Benzolrings als Folge

einer Wechselwirkung mit dem Rh-Substrat) verursacht wird, sondern durch elektronische Effekte, die direkt dem Metallsubstrat zuzuordnen sind. Spätere STM-Arbeiten zeigten dann, dass die Form eines Benzolmoleküls in STM-Bildern tatsächlich relativ stark davon abhängt, an welcher Stelle einer Metalloberfläche das Molekül sich befindet.^[3] Eine Reihe weiterer Studien bestätigte schließlich auch für weitere Systeme, dass die Hoffnungen, die durch die Einführung des STM bezüglich der Einzelmolekülschemie geweckt worden waren, zunächst wegen mangelnder chemischer Empfindlichkeit nicht erfüllt werden konnten.

Dies war enttäuschend, umso mehr, als Eigler und Mitarbeiter kurz danach den Nachweis erbrachten, dass sich die STM-Technik nicht nur zur Bildgebung eignet, sondern dass mit ihr auch direkt – wie mit einer Pinzette – Ad-Spezies manipuliert werden können.^[4] Für diese erste Demonstration wurden noch Edelgasatome eingesetzt, kurze Zeit später konnten aber auch einzelne CO-„Liganden“ mit der STM-Spitze auf einer Pt-Oberfläche verschoben und zu Mustern angeordnet werden.^[5] Darüber hinaus erkannte man bald, dass die Möglichkeiten der Manipulation noch weitreichender sind: Auch eine direkte chemische Modifizierung der Ad-Moleküle ist möglich.^[6] Handelte es sich bei der ersten Demonstration noch um eine Dissoziation, so gelang später auch die Synthese eines einzelnen Biphenylmoleküls, indem zuerst zwei Iodbenzoladsorbate dissoziiert und anschließend die beiden Phenylringe verknüpft wurden.^[7] In jüngster Zeit wurde auch über die spitzeninduzierte Tautomerisierung eines einzelnen Naphthalocyanin-Moleküls auf einer NaCl-Oberfläche berichtet.^[8] In allen diesen Fällen war jedoch keine eindeutige chemische Identifizierung der Reaktionsprodukte und der Zwischenprodukte möglich – die jeweiligen Veränderungen konnten nur indirekt aus den STM-Bildern gefolgt werden.

Der Wunsch nach der Abbildung eines einzelnen Reaktantmoleküls, der Addition von Atomen oder Molekülen in einem Schritt-für-Schritt-Ansatz vergleichbar dem Aufbau eines Molekülmodells aus einem Baukasten, der eindeutigen Charakterisierung der Zwischenprodukte und des Reaktanten sowie der anschließenden Umkehr der Reaktionen blieb daher zunächst weiterhin unerfüllt.

[*] Prof. Dr. C. Wöll
Physikalische Chemie I
Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150, 44801 Bochum (Deutschland)
Fax: (+49) 234-321-4182
E-Mail: woell@pc.rub.de

Kürzlich konnte dieses angestrebte Ziel jedoch erreicht werden. Die wichtigste Voraussetzung hierfür war die Demonstration, dass die STM-Spitze auch als Spektrometer mit hoher örtlicher Auflösung zur Schwingungsspektroskopie an chemischen Ad-Spezies auf festen Substraten verwendet werden kann;^[9] damit steht die benötigte chemische Empfindlichkeit zur Verfügung. Diese auch als IETS (inelastische Elektronentunnelspektroskopie) bezeichnete Technik beruht auf der Messung des Tunnelstroms in Abhängigkeit von der angelegten Spannung. IETS steht mit einer älteren Technik in Zusammenhang, die unter demselben Namen bekannt ist und eingeführt worden war, um molekulare Schwingungen an Metall/Oxid/Metall-Übergängen studieren zu können.^[10] Eine kontrollierte Initiierung und Verfolgung von Molekültreaktionen auf einem „Tablett“ rückte damit in Reichweite.

Vor kurzem wurde diese Aufgabe von Katano et al. bewältigt.^[11] Die Autoren untersuchten und charakterisierten eine zyklische Reaktion, bei der eine Molekülspezies auf einer Metallooberfläche zunächst dehydriert und anschließend hydriert wird. Die Experimente wurden für Methylaminocarbin (CNHMe) durchgeführt, das zunächst bei tiefen Temperaturen auf einer Platinoberfläche adsorbiert^[12] und mit dem STM abgebildet wurde. Der Beweis, dass die Erhebungen in den STM-Bildern (Abbildung 1) tatsächlich intakten Molekülen entsprechen – und nicht Verunreinigungen oder Molekülfragmenten, die aus einer spitzeninduzierten Fragmentierung hervorgegangen sind – ist allein auf Grundlage von STM-Topographien nur schwer zu führen. Den Autoren gelang es aber, die oben genannte STM-Methode einzusetzen, um das Schwingungsspektrum eines einzelnen, mit der STM-Spitze adressierten Moleküls aufzuzeichnen und so die Molekülspezies eindeutig chemisch zu identifizieren: Die Pt-CNHMe-Streckschwingung bei 34 meV belegt klar das Auftreten von intaktem Methylaminocarbin.

In einem nächsten Schritt verwendeten Katano et al. die Spitze des STM, um die NH-Bindung im schwach adsorbier-ten Aminocarbin zu brechen und auf diese Weise Methylisocyanid herzustellen. Diese H-Abspaltung wurde durch einen Spannungspuls (3.0 V, 1.5 nA für 1 s) erreicht, der aus der Spitze Elektronen freisetzte, die wiederum Energie auf das Molekül übertrugen. Die STM-Abbildungen des Isocyanid-Adsorbats ähnelten stark denjenigen, die für den Reaktanten beobachtet wurden; der einzige Unterschied bestand darin, dass die Aufwölbungen für das Cyanid um 0.2 Å höher waren als für das Aminocarbin. Der Nachweis, dass diese höhere Erhebung einer adsorbierten Isocyanid-Spezies entspricht, wurde wiederum durch STM-basierte Schwingungsspektroskopie erbracht: Das Reaktionsprodukt konnte durch die Beobachtung der Pt-CNMe-Schwingung bei 48 meV eindeutig identifiziert werden. Diese charakteristische Schwingung war zuvor schon mit einer konventionellen schwingungsspektroskopischen Methode, EELS [electron energy loss spectroscopy (Elektronenenergieverlust-Spektroskopie)], beobachtet worden.^[13]

Zum Abschluss des Experiments wurden Wasserstoffmoleküle adsorbiert, die auf der Metalloberfläche dissozierten. Im letzten Schritt der zyklischen Reaktion – des einzigen Schrittes, der nicht direkt von der STM-Spitze ausgelöst wird – reagierten die H-Atome mit dem Methylisocyanid-Molekül,

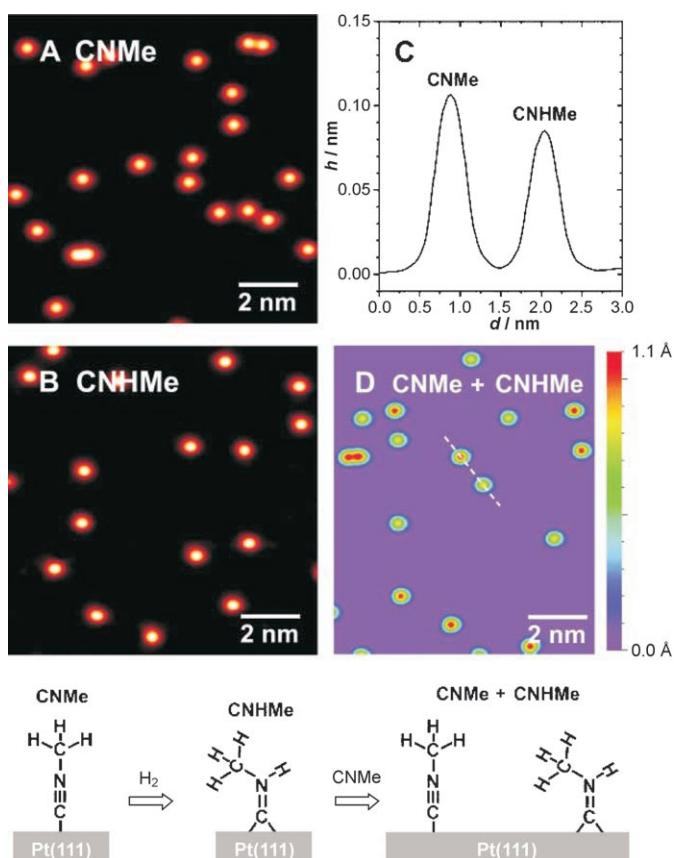


Abbildung 1. A) STM-Abbildung von CNMe-Adsorbaten auf Pt(111). B) STM-Abbildung von CNHMe auf Pt(111), erhalten nach H₂-Exposition der CNMe/Pt(111)-Oberfläche bei 300 K. CNMe und CNHMe werden als Aufwölbungen sichtbar. Der Unterschied in den scheinbaren Höhen (h) wie in (C) gezeigt ($h(\text{CNMe}) = 0.106 \text{ nm}$ und $h(\text{CNHMe}) = 0.085 \text{ nm}$) wird durch ein Bild bestätigt, das aufgenommen wurde, nachdem CNMe zur CNHMe/Pt(111)-Oberfläche hinzugefügt worden war (D). Das Höhenprofil in (C) wurde entlang der in (D) gezeigten gestrichelten Linie erstellt. Unten: Schema der in (A), (B) und (D) vorliegenden Molekülspezies. Wiedergabe mit Genehmigung aus Lit. [11].

sodass das ursprüngliche Aminocarbin wiederhergestellt wurde; die Identifizierung erfolgte auch hier wieder mit IETS. Auf diese Weise konnte für ein einzelnes Molekül ein vollständiger Reaktionszyklus aus Dehydrierung und anschließender Hydrierung durchgeführt werden – bei jeweils eindeutiger Identifizierung von Ausgangsverbindung und Produkt.

Diese Experimente demonstrieren das enorme Potenzial des STM für die Kontrolle von Einzelmolekülreaktionen und die Identifizierung von Reaktanten, Produkten und Zwischenprodukten. Nun, da die Anwendbarkeit dieser Methode für eine schon bekannte Reaktion demonstriert werden konnte, werden in zukünftigen Experimenten grundlegende Vorgänge an Metalloberflächen bei heterogen katalysierten Reaktionen auf analoge Weise untersucht werden. Es lässt sich absehen, dass mit diesem Vorgehen die unterschiedlichen Reaktivitäten von verschiedenen Oberflächenstrukturen [perfekte Bereiche mit idealer Struktur, Stufenkanten, Kinken (Versetzungen in Stufenkanten), Fehlstellen und

Fremdatome] im Detail erforscht werden können; insbesondere wird es möglich sein, aktive Plätze für katalytische Prozesse zu identifizieren. So kann etwa nach der Belegung eines Substrats mit einem bestimmten Molekül das STM zusammen mit IETS eingesetzt werden, um festzustellen, ob an verschiedenen Plätzen chemisch unterschiedliche Adsorbate auftreten. Ein konkretes Beispiel sind Dehydrierungen, die häufig die Adsorption H-haltiger Moleküle an Übergangsmetalloberflächen begleiten. Hier wird die Antwort auf die Frage erwartet, ob eine H-Abspaltung an Stufenkanten oder an Kinken wahrscheinlicher ist.

Eines der verbleibenden Probleme dieser vielversprechenden Methode ist die Tatsache, dass die Auswahlregeln für die Anregung von Schwingungen in STM-IETS noch nicht genau formuliert sind – anders als bei den konventionellen schwingungsspektroskopischen Techniken. Dank schon laufender, intensiver Forschungen auf theoretischer Basis wird man sich dieses Wissen jedoch in den nächsten Jahren wahrscheinlich aneignen können. Es ist daher absehbar, dass die STM-Analyse von Reaktionswegen zu einer allgemein einsetzbaren Methode in der Oberflächenchemie werden wird; damit wird dann auch ein neues Verfahren zum Verständnis

grundlegender Phänomene in der heterogenen Katalyse zur Verfügung stehen.

Online veröffentlicht am 17. Januar 2008

-
- [1] H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang, C. M. Mate, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 2398–2401.
 - [2] P. Sautet, C. Joachim, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *185*, 23–30.
 - [3] P. S. Weiss, D. M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3139–3142.
 - [4] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526.
 - [5] P. Zeppenfeld, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Ultramicroscopy* **1992**, *42*, 128–133.
 - [6] G. Dujardin, R. E. Walkup, P. Avouris, *Science* **1992**, *255*, 1232–1235.
 - [7] S. W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.
 - [8] P. Liljeroth, J. Repp, G. Meyer, *Science* **2007**, *317*, 1203.
 - [9] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *280*, 1732–1735.
 - [10] R. C. Jaklevic, J. Lambe, *Phys. Rev. Lett.* **1966**, *17*, 1139–1140.
 - [11] S. Katano, Y. Kim, M. Hori, M. Trenary, M. Kawai, *Science* **2007**, *316*, 1883.
 - [12] Das Methylaminocarbonat wurde durch Hydrierung von Methylisocyanid hergestellt, das wiederum aus der Gasphase abgeschieden worden war; siehe Lit. [11].
 - [13] N. R. Avery, T. W. Matheson, *Surf. Sci.* **1984**, *143*, 110–124.
-