

Kontrast durch Molekülschwingungen: Raman-Spektromikroskopie an adsorbierten Einzelmolekülen**

J. Michael Gottfried*

Einzelmoleküluntersuchungen · Grenzflächen ·
Oberflächenchemie · Raman-Spektroskopie ·
Rastersondenverfahren

Ein einzelnes Molekül zu identifizieren und weitere Aussagen über seinen Zustand, z.B. über seine Orientierung und Konformation, zu machen, ist eines der wesentlichen Ziele der chemischen Analytik. Bei Festkörperoberflächen und Adsorbaten, wie sie bei katalytischen Prozessen vorkommen, wird die chemische Zusammensetzung häufig durch oberflächenempfindliche, laterale integrierende spektroskopische Methoden wie die Röntgenphotoelektronenspektroskopie untersucht. Die laterale Integration steigert die Empfindlichkeit, erfordert aber Modellsysteme mit vielen identischen Einheiten. Dazu werden Einkristalloberflächen verwendet, die jedoch wenig repräsentativ für die strukturell viel komplexeren Realkatalysatoren sind. Komplementäre topographische Informationen werden oft mithilfe von Rastersondenmethoden gewonnen, die kaum chemisch empfindlich sind. Solche Kombinationen von nicht-lokalen spektroskopischen und chemisch unempfindlichen mikroskopischen Verfahren ermöglichen es in der Regel nicht, sowohl chemische als auch topographische Informationen vom selben Ort zu erhalten, z.B. von einem einzelnen adsorbierten Molekül. Wünschenswert sind daher lokale spektromikroskopische Methoden mit Auflösungen im Subnanometerbereich und Anwendbarkeit auf chemisch und strukturell komplexe Oberflächen unter vielfältigen experimentellen Bedingungen.

Rastersondenmethoden wie Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rasterkraftmikroskopie (AFM) sind seit ihrer Erfindung in den 1980er Jahren stark weiterentwickelt worden. Atomare Auflösung kann bei kristallinen Metall- oder Isolatoroberflächen zuverlässig erreicht werden. Bei adsorbierten Molekülen^[1] hingegen wurde atomare Auflösung erst während der letzten fünf Jahre mithilfe der Spitzenfunktionalisierung bei Nicht-Kontakt-AFM^[2] (non-contact AFM) oder mit Rastertunnel-Wasserstoff-Mikroskopie^[3] realisiert. Spektroskopie an einzelnen adsorbierten Molekülen mithilfe von STM ist möglich, hat jedoch beschränkte chemisch-analytische Aussagekraft: Rastertunnelspektroskopie gibt Einblick in die elektronische Struktur im Valenzbereich, liefert

aber keine elementspezifischen Informationen. Mit inelastischer Tunnelspektroskopie können Schwingungen von adsorbierten Molekülen untersucht werden, das analytische Potenzial ist aber auch hier recht begrenzt, zudem sind kryogene Temperaturen erforderlich.^[4]

Vielversprechend im Hinblick auf die chemische Analytik sind Rasternahfeldmethoden wie die spitzenverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS), die eine Spektromikroskopie mit einer Ortsauflösung weit unterhalb des Abbe-Limits ermöglichen. In einem TERS-Experiment wird ein Laserstrahl auf die Nanokavität zwischen einer STM- oder AFM-Spitze und der Oberfläche fokussiert (Abbildung 1a). Die metallische Spitze wirkt als Antenne und erhöht in ihrer Umgebung die Feldstärke sowohl der eingestrahlten als auch der emittierten Strahlung, wodurch die Schwingungs-Raman-Intensitäten lokal um vier bis sieben Größenordnungen verstärkt werden (gegenüber der Situation ohne Spalte und für das selbe untersuchte Volumen).^[5] Die Polarisation des verstärkten Feldes entlang der Spalte führt zu speziellen Auswahlregeln, auf deren Basis sich die Orientierung eines Moleküls bestimmen lässt.

TERS wurde 1985 von Wessel^[6] vorgeschlagen, um die Einschränkungen von oberflächenverstärkter Raman-Spektroskopie als nicht-lokal der Methode, die zudem nur für rauere Münzmetalloberflächen geeignet ist, zu überwinden. Experimentell wurde TERS erstmals von Zenobi und Mitarbeitern realisiert, die mithilfe eines Ag-beschichteten AFM-Cantilevers adsorbiertes C₆₀ mit einer lateralen Auflösung von weniger als 50 nm untersuchten.^[7] In den letzten zehn Jahren wurden die Empfindlichkeit erhöht und die Auflösung auf etwa 10 nm verbessert, sodass Raman-Spektren von einzelnen adsorbierten Molekülen aufgenommen werden können.^[5,8] Die innere Struktur der Moleküle war jedoch bisher nicht zugänglich. Ein weiterer Nachteil von TERS sind strahlungsinduzierte Reaktionen der untersuchten Moleküle durch das verstärkte Feld. Diese treten vor allem an Luft, abgeschwächt aber auch im Ultrahochvakuum (UHV), auf.^[9]

Vor dem Hintergrund dieser bisherigen Einschränkungen der TERS-Methode treten die kürzlich in der Gruppe um Hou und Dong erreichten Fortschritte besonders eindrucksvoll hervor. Wie die Autoren in *Nature* berichten,^[10] wurden isolierte Porphyrinmoleküle auf einer Ag-Oberfläche mithilfe von TERS untersucht, wobei eine bisher beispiellose laterale Auflösung von 0.5 nm erzielt werden konnte. Auf diese Weise

[*] Prof. Dr. J. M. Gottfried
Fachbereich Chemie, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: michael.gottfried@chemie.uni-marburg.de

[**] Dank gilt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für Unterstützung im Rahmen des SFB 1083.

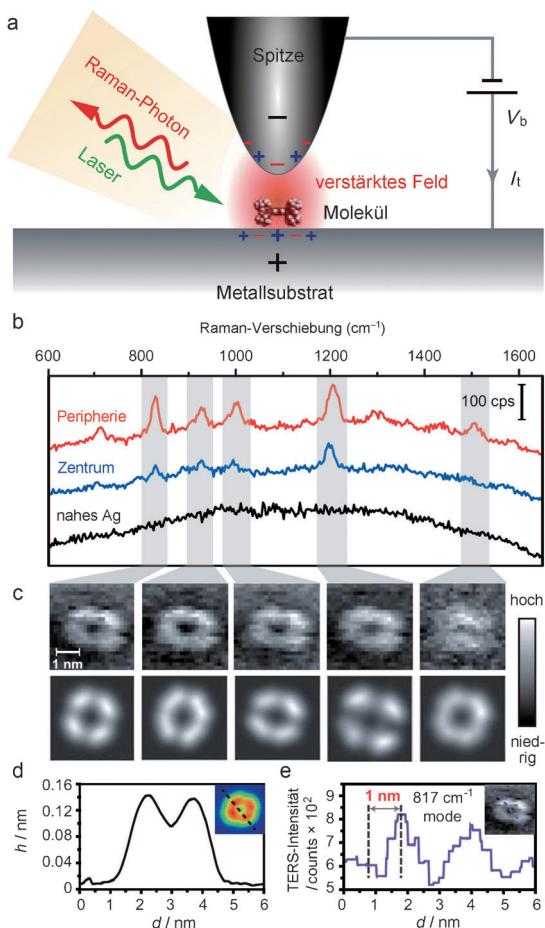


Abbildung 1. a) Spitzerverstärkte Raman-Spektroskopie (TERS): Laserstrahlung wird auf die Nanokavität zwischen Probe und Spitze mit dem adsorbierten Molekül fokussiert. Das an der Spitze erzeugte Nahfeld führt zu verstärkter Raman-Streuung. b) TERS-Spektren eines einzelnen Tetrakis(3,5-di-*tert*-butylphenyl)porphyrin ($H_2\text{TBPP}$)-Moleküls auf einer Ag(111)-Oberfläche bei 80 K, aufgenommen im Zentrum (blau) und an der Peripherie (rot) des Moleküls. Die schwarze Linie zeigt das TERS-Spektrum der reinen Ag(111)-Oberfläche. c) Oben: TERS-Abbildungen eines einzelnen $H_2\text{TBPP}$ -Moleküls bei den angegebenen Wellenzahlen. Unten: zugehörige Simulationen. d) STM-Höhenprofil des abgebildeten $H_2\text{TBPP}$ -Moleküls. e) TERS-Intensitätsprofil entlang derselben Linie für die gezeigte Raman-Abbildung (Mode 800–852 cm^{-1}). Wiedergabe aus Lit. [10].

war es möglich, eine Serie von Raman-Abbildungen eines einzelnen Moleküls bei verschiedenen Wellenzahlen aufzunehmen. Der Bildkontrast resultiert dabei aus den unterschiedlichen Intensitäten, mit denen eine bestimmte Raman-Linie von verschiedenen Teilen des Moleküls emittiert wird (Abbildung 1b,c). Außerdem wurde die Empfindlichkeit weiter verbessert, sodass die Intensität des anregenden Lasers und damit auch potenzielle Strahlenschäden gegenüber früheren Experimenten um ein bis zwei Größenordnungen vermindert werden konnten. Dieser Erfolg resultiert zum Teil aus den kontrollierten Bedingungen des UHV-STM: Spitze und Probenoberfläche sind atomar wohldefiniert, woraus eine hohe Stabilität der Nanokavität resultiert. UHV in Kombination mit einer tiefen Probentemperatur verringert außerdem strahlungsinduzierte Reaktionen.

Angesehen von den Vorteilen der UHV-Bedingungen scheint für die von Hou, Dong und Mitarbeitern^[10] erzielten bahnbrechenden Verbesserungen entscheidend zu sein, dass das TERS-Experiment unter Bedingungen einer Doppelresonanzverstärkung von Raman-Anregung und -Emission erfolgt: Effiziente Raman-Anregung erfordert spektralen Überlapp zwischen der Plasmonenschulter der Nanokavität, der Laserenergie und der Schwingungsanregung des adsorbierten Porphyrins. Zusätzlich, und dies stellt die eigentliche Neuerung dar, tritt eine resonante Verstärkung des Emissionsprozesses auf. Diese wird erreicht durch spektrale Anpassung des Nanokavitätsplasmons an den Abregungsübergang, d.h. an die Schwingungsemission des Porphyrinmoleküls. Die Anpassung wird durch eine sorgfältige Einstellung der Eigenschaften der STM-Spitze erreicht. Als Ergebnis der effizienteren Emission können die Laserintensität und damit der Strahlenschaden reduziert werden.

Die TERS-Spektren eines einzelnen adsorbierten Porphyrinmoleküls (Abbildung 1b) lassen durch Vergleich mit Referenzspektren eine eindeutige Identifizierung der Spezies zu.^[10] Außerdem war es möglich, anhand der TERS-spezifischen Raman-Auswahlregeln ein horizontal orientiertes Molekül auf einer Terrasse von einem geneigten Molekül an einer Stufenkante zu unterscheiden: Für die gegebene Geometrie werden die planaren (In-Plane)-Schwingungsmoden des Porphyrinkerns Raman-aktiv, wenn das Molekül relativ zur Oberfläche verkippt ist.

Die sicherlich eindrucksvollste Neuerung im Bereich TERS ist die spektromikroskopische Abbildung von einzelnen Porphyrinmolekülen mit einer lateralen Auflösung von weniger als 1 nm (Abbildung 1c).^[10] Wird das Molekül im Bereich niedriger Wellenzahlen um 800 cm^{-1} abgebildet, erscheint das Zentrum dunkler als die Peripherie. Die entsprechenden niederfrequenten Moden sind also überwiegend an der Peripherie lokalisiert. Bei höheren Wellenzahlen erscheint dagegen das Molekülzentrum heller, da der Porphyrinkern stärker zu höherfrequenten Moden beiträgt. Die laterale Auflösung ist vergleichbar mit der topographischen STM-Auflösung desselben Moleküls (Abbildung 1d,e); das TERS-Bild enthält jedoch zusätzliche spektroskopische Informationen.

Zur Deutung der bislang beispiellosen lateralen Auflösung und Empfindlichkeit werden Analogien zur Femtosekunden-stimulierten Raman-Streuung, die ein ähnliches spektrales Profil aufweist, sowie die nichtlineare Abhängigkeit zwischen Laserintensität und TERS-Signalintensität diskutiert.^[10] Die Kombination von linearen und kubischen Komponenten in dieser Abhängigkeit lässt darauf schließen, dass außer der spontanen auch stimuliert Raman-Emission auftritt. Es ist postuliert worden, dass das Feld des Nanokavitätsplasmons die stimuliert Raman-Emission bewirkt.^[10]

Die Zukunft wird zeigen, ob spitzerverstärkte Raman-Spektromikroskopie mit Subnanometer-Auflösung zu einer Standardmethode der Oberflächenanalyse weiterentwickelt und auch unter weniger gut kontrollierten Bedingungen eingesetzt werden kann. Mit Sicherheit besteht dringender Bedarf an einer oberflächenanalytischen Methode mit molekularer Auflösung, vor allem in der Oberflächenforschung und verwandten Gebieten wie heterogene Katalyse, Elektroche-

mie, Biochemie, molekulare Elektronik und Nanophotonik. Auch wenn die jüngsten Verbesserungen von TERS bezüglich Auflösung und Empfindlichkeit auf Experimente bei tiefen Temperaturen und Ultrahochvakuum beschränkt bleiben sollten, so sind sie doch ein spektakulärer Durchbruch, der Anstoß zu zahlreichen neuen Aktivitäten im Bereich der Oberflächenforschung geben wird.

Eingegangen am 23. Juli 2013

Online veröffentlicht am 3. September 2013

-
- [1] L. Gross, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 273–278.
 - [2] L. Gross, F. Mohn, N. Moll, P. Liljeroth, G. Meyer, *Science* **2009**, *325*, 1110–1114.
-

- [3] C. Weiss, C. Wagner, C. Kleimann, M. Rohlfing, F. S. Tautz, R. Temirov, *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 086103.
- [4] B. C. Stipe, M. A. Rezaei, W. Ho, *Science* **1998**, *280*, 1732–1735.
- [5] B. Pettinger, P. Schambach, C. J. Villagomez, N. Scott, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, *63*, 379–399.
- [6] J. Wessel, *J. Opt. Soc. Am. B* **1985**, *2*, 1538–1541.
- [7] R. M. Stöckle, Y. D. Suh, V. Deckert, R. Zenobi, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 131–136.
- [8] M. D. Sonntag, J. M. Klingsporn, L. K. Garibay, J. M. Roberts, J. A. Dieringer, T. Seideman, K. A. Scheidt, L. Jensen, G. C. Schatz, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 478–483.
- [9] J. Steidtner, B. Pettinger, *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *100*, 236101.
- [10] R. Zhang, Y. Zhang, Z. C. Dong, S. Jiang, C. Zhang, L. G. Chen, L. Zhang, Y. Liao, J. Aizpurua, Y. Luo, J. L. Yang, J. G. Hou, *Nature* **2013**, *498*, 82–86.