

## Vorwort zur vierten Auflage

Das weiterhin große Interesse von Professoren und Studenten an diesem Lehrbuch ist Anlass für die vorliegende neue Auflage. Wir benutzen die Gelegenheit, um die aktuellen neuen Entwicklungen aufzunehmen. Besondere Fortschritte wurden bei den spektroskopischen und elektrischen Untersuchungen einzelner Moleküle gemacht. Deshalb wird diesem Gebiet ein neues Kapitel (Kap. 21) gewidmet. Auch auf dem Gebiet der Molekular-Elektronik und anderer Anwendungen gibt es wichtige Fortschritte. Daher musste das bisherige Kap. 21 als neues Kap. 22 stark überarbeitet und erweitert werden.

Um den Umfang des Buches nicht weiter anwachsen zu lassen, haben wir die Lösungen zu den Übungsaufgaben herausgenommen. Diese sind nun über [www.springer.de/phys-de/lehrbuch/435514\\_ls.html](http://www.springer.de/phys-de/lehrbuch/435514_ls.html) zugänglich.

Den Herren C.-D. Bachem und Dr. H.J. Kölsch danken wir für die jederzeit sehr erfreuliche Zusammenarbeit.

Stuttgart, März 2002

*H. Haken · H. C. Wolf*

## 21. Experimente an und mit einzelnen Molekülen

Bei der experimentellen Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von Molekülen besteht das Untersuchungsobjekt im allgemeinen aus einer sehr großen Anzahl von Molekülen, die sich gemeinsam im untersuchten Volumen befinden. Sie tragen alle zum Messergebnis bei, und man kann nur aus dem Mittelwert vieler Moleküle auf die Eigenschaften und das Verhalten des einzelnen Moleküls schließen.

Schon in einigen früheren Kapiteln dieses Buches (besonders Kap. 2) wurde gezeigt, daß es auch Experimente gibt, bei denen Moleküle einzeln beobachtet werden können. Dabei handelt es sich besonders um Moleküle auf Oberflächen oder isoliert in einer festen Matrix. Hieraus hat sich in den letzten rund 15 Jahren ein neuer, überaus fruchtbarer Zweig der Molekülphysik entwickelt. Wir verdanken ihm viele neue Einsichten über Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten von Molekülen in Physik, Chemie und Biologie. Man erstrebt und erreicht mit den modernen physikalischen Meßmethoden die Untersuchung immer kleinerer Dimensionen. Man gelangt so bis zu molekularer und manchmal sogar submolekularer Auflösung und kann damit das einzelne Molekül zum Gegenstand der Untersuchungen machen.

Dieses Kapitel handelt ebenso wie Kap. 22, Molekulare Elektronik, von ganz aktueller Forschung. Deshalb wird hier auch anders als in den meisten Kapiteln dieses Buches verstärkt auf die Originalarbeiten als Referenzen hingewiesen. Es sei auch auf die zusammenfassenden Darstellungen [1–4]\* verwiesen.

### 21.1 Einleitung: Warum?

Gegenstand dieses Kapitels sind Einzelmolekül-Experimente in *kondensierter Phase*: im Kristall, in fester Matrix oder in einer Flüssigkeit, nicht jedoch in der Gasphase. Das faszinierende Gebiet der Spektroskopie einzelner Teilchen wie Elektronen, Atome und Ionen in elektromagnetischen Fallen (z. B. *Paul-Falle*, siehe in Atomphysik, Kap. 2) hat für Moleküle bisher noch keine große Bedeutung: Abgesehen davon, daß man hierzu im Hochvakuum und mit extrem kalten Molekülen arbeiten muss, ist die Mikrobewegung der Moleküle bei den bisher erreichten Temperaturen meistens noch zu groß, um eine stabile Fixierung in der Falle zu ermöglichen.

Hier sollen 3 Forschungsbereiche ausführlicher behandelt werden:

- die Abbildung einzelner Moleküle mit Elektronenmikroskop, Röntgenbeugung und den verschiedenen Rastersonden-Mikroskopen, besonders mit dem Rastertunnel-(STM) und dem Rasterkraft-Mikroskop (AFM)

---

\* Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf das Literaturverzeichnis auf S. 513f. zu Kap. 21

- die optische Spektroskopie einzelner Moleküle
- die Messung der elektrischen Leitung durch einzelne Moleküle.

Warum ist es so interessant, einzelne Moleküle zu untersuchen?

Diese Frage kann in dieser Einleitung zunächst nur recht allgemein beantwortet werden:

- Man gewinnt neue und detailliertere Erkenntnisse über Struktur und physikalische Eigenschaften von Molekülen, wenn man sie einzeln untersuchen kann und sich nicht bei der Messung auf die Mittelung über viele Teilchen beschränken muss.
- Die Quantenphysik der Wechselwirkung von Molekülen mit elektromagnetischen Wellen kann vertieft untersucht werden.
- Man kann die Moleküle als Sonden zur Untersuchung von Eigenschaften des Trägers, des Wirtes oder der Matrix verwenden, in die sie eingebaut sind. Man kann die lokale Umgebung eines Moleküls sowie deren zeitliche Fluktuation untersuchen. Damit lassen sich wichtige und interessante Erkenntnisse in der Materialphysik, bei chemischen und bei biologischen Prozessen gewinnen.

Mehr dazu soll in den folgenden Abschnitten besprochen werden.

## 21.2 Abbildung einzelner Moleküle mit Röntgen- und Elektronenstrahl-Methoden

Bereits in Abschn. 2.1 haben wir uns mit der Frage nach der Größe von Molekülen beschäftigt, und wie weit eine Abbildung und eine Aufklärung der geometrischen Struktur von Molekülen mithilfe der Röntgen- oder Elektronenbeugung und mit Hilfe des Transmissions-Elektronenmikroskops möglich ist.

Mit dem *Transmissions-Elektronenmikroskop* kann man ein Auflösungsvermögen von besser als  $1,5 \text{ \AA}$  erreichen. Damit ist eine Abbildung von Molekülen möglich (vgl. dazu Abb. 1.4 und 2.3). Doch lässt sich diese Auflösung im allgemeinen nur mithilfe einer speziellen Auswertetechnik erreichen, bei der über viele gleiche Moleküle gemittelt und so der notwendige Bild-Kontrast erreicht wird. Für dieses Verfahren benötigt man ein Ensemble von vielen Molekülen, die regelmäßig im Untersuchungsobjekt angeordnet sind, also eine kristalline oder kristallähnliche Ordnung.

Einzelne Makromoleküle lassen sich mit dem *Raster-Elektronenmikroskop* mit einer Auflösung von einigen  $\text{\AA}$  abbilden, so daß sich auch Einzelheiten der Struktur erkennen lassen. Allerdings müssen die Proben so präpariert werden, daß dabei Veränderungen in Kauf genommen werden müssen: Man muß einen Abdruck herstellen – das geschieht meistens durch Aufdampfen von Metall-Atomen. Die Metallschicht wird mit dem Punkt-Fokus eines Elektronenstrahls abgetastet. Die dabei aufgezeichnete Intensitätsverteilung der rückgestreuten Elektronen liefert das Bild.

Mehr Information gewinnt man aus *Beugungsmethoden*, mit Röntgen- oder mit Elektronenstrahlen. Es sei hier nochmals daran erinnert, daß einer Beschleunigungsspannung von  $10 \text{ keV}$  eine Elektronen-Wellenlänge von  $12 \text{ pm}$  entspricht. Diese Wellenlänge ist also kleiner als molekulare Dimensionen.

Insbesondere mit den Methoden der Röntgenbeugung können wir auch in größeren Molekülen die genaue Lage fast aller Atome bestimmen. Allerdings müssen,

wenn man eine so hohe Auflösung erreichen will, die Moleküle als Einkristall vorliegen. Aus der ausgemessenen räumlichen Intensitätsverteilung der gestreuten Strahlung erhält man durch eine Fourier-Synthese nicht nur die Schwerpunkte, sondern auch die räumliche Dichte-Verteilung der streuenden Elektronen. Damit werden die räumliche Erstreckung und die gegenseitige Anordnung der Moleküle bzw. der Molekül-Bausteine, also Größe, Form und Aufbau abgebildet. Diese Methode gestattet es insbesondere auch, große biomolekulare Funktionseinheiten mit einer Auflösung von bis zu 1 Å darzustellen. Beispiele hierfür zeigen die Abb. 1.3 und 20.28.

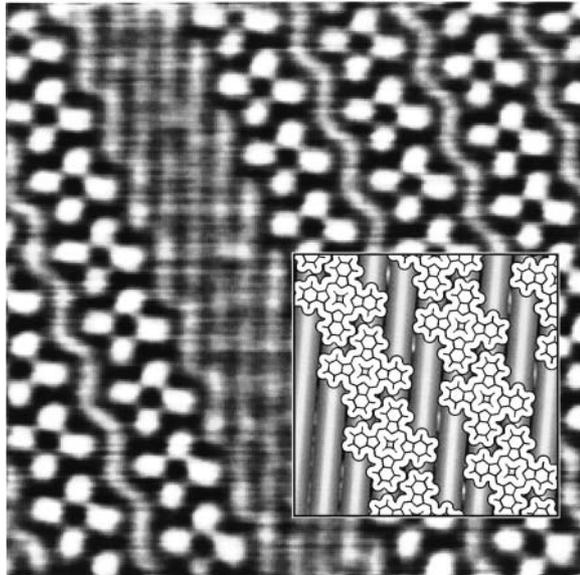
### 21.3 Raster-Tunnel- und Raster-Kraft-Mikroskop

Das von Binnig und Rohrer 1981 ursprünglich zur Oberflächen-Analytik entwickelte *Raster-Tunnel-Mikroskop* (STM für Scanning Tunneling Microscope ist die gebräuchliche Abkürzung) hat ganz neue Möglichkeiten zur Abbildung von Molekülen mit atomarer Auflösung eröffnet. Das Prinzip dieses Gerätes ist bereits in Kap. 2 und in Abb. 2.4 erläutert worden: Man benutzt die starke Abhängigkeit des Tunnelstromes zwischen einer im Idealfall atomar dünnen Metall-Spitze, z.B. aus Platin-Rhodium oder aus Wolfram und der in geringem Abstand befindlichen Unterlage, um das Höhenprofil dieser Unterlage abzutasten. Man erhält so Bilder, bei denen die Höhenkoordinate  $z$  über den Flächen-Koordinaten  $x$  und  $y$  aufgetragen wird. Die Verschiebung der Probe in den 3 Raumkoordinaten erfolgt durch einen piezoelektrischen Zylinder, der sich bei angelegter elektrischer Spannung kontrahieren oder expandieren lässt. Beim Tunnel-Mikroskop muß das Substrat elektrisch leitfähig sein. Will man einzelne Moleküle beobachten, dann müssen diese auf der Unterlage immobilisiert sein. Das kann durch Einbau in eine geschlossene Schicht dieser Moleküle erfolgen, oder durch eine starke Wechselwirkung mit dem Substrat, wodurch vorzugsweise bei Tieftemperatur eine Bewegung der Moleküle behindert wird.

Die Abbildung von Molekülen beruht hier auf dem Tunneln von Elektronen zwischen der Spitze und der minimal entfernten leitenden Oberfläche. Die Größe des Tunnelstroms hängt exponentiell vom Abstand ab. Die Messung dieses Stromes ermöglicht dadurch zunächst eine Abbildung der Oberflächen-Topographie der Probe und der elektronischen Zustandsdichte mit einer räumlichen Auflösung, die durch die Schärfe der Spitze begrenzt ist. Er hängt aber auch von der lokalen Zustandsdichte der Elektronen auf der untersuchten Oberfläche ab. Hierzu tragen in unterschiedlichem Umfang die Orbitale der Moleküle in der untersuchten Schicht oder in den adsorbierten Molekülen, diejenigen der Unterlage und die Wechselwirkung zwischen beiden bei. Insofern ist die Tunnelspektroskopie eigentlich eine spektroskopische Technik. – Man muß allerdings beachten, daß die eigentlich interessierenden molekularen Zustände der untersuchten Probe bei den extrem kleinen Abständen auch von der Spitze sowie von den elektronischen Zuständen der Unterlage beeinflusst werden. Man misst das elektronische Gesamtsystem Spitze/Adsorbat/Unterlage und muß daraus die gesuchten molekularen Informationen ableiten.

Abbildung 21.1 zeigt zur Erläuterung der Möglichkeiten der STM-Technik für die Molekülphysik Moleküle von Kupfer-Phthalocyanin auf einer  $\text{MoS}_2$ -Unterlage. Man kann deutlich erkennen, wie die „aktive“ Elektronendichte innerhalb des Moleküls

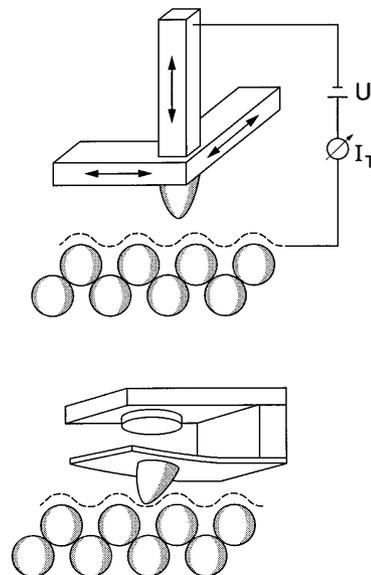
**Abb. 21.1.** Rastertunnel-Mikroskop-Aufnahme von *Cu-Phthalocyanin-Molekülen* auf einer  $\text{MoSe}_2$ -Oberfläche. Der Bildausschnitt hat die Dimensionen  $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ . Das Bildfenster zeigt die Molekülstruktur im gleichen Maßstab. Aus C. Ludwig et al.: J. Vac. Sci. Technol. **B12**, 1963 (1994), siehe auch C. Ludwig et al.: Z. Phys. **B86**, 397 (1992)

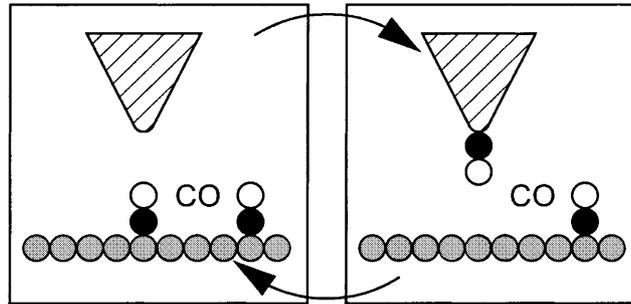


verteilt ist. Die Auflösung ist atomar, d.h. die unterschiedlichen Atome oder Gruppen in einem Molekül lassen sich unterscheiden. Ein weiteres Beispiel für eine Molekülabbildung mit dem Raster-Mikroskop wurde bereits vorne in Abschn. 2.1 besprochen (siehe Abb. 2.5).

Ein anderes wichtiges Rastersonden-Mikroskop ist das *Raster-Kraft-Mikroskop* (AFM, Atomic Force Microscope) (Abb. 21.2). Das AFM misst nicht den Tunnelstrom, sondern die von Ort zu Ort wechselnde anziehende oder abstoßende Wechselwirkungskraft, die bei hinreichend kleinem Abstand zwischen Spitze und Unterlage

**Abb. 21.2.** Mit dem *Rasterkraft-Mikroskop* (unterer Bildteil) wird im Gegensatz zum Tunnel-Mikroskop (oben) die Wechselwirkungskraft zwischen Meßspitze und Unterlage als Funktion des Ortes gemessen. Die Spitze ist an einem biegsamen Ausleger (cantilever) befestigt. Dessen Verbiegung wird optisch (mit reflektiertem Licht) oder kapazitiv gemessen





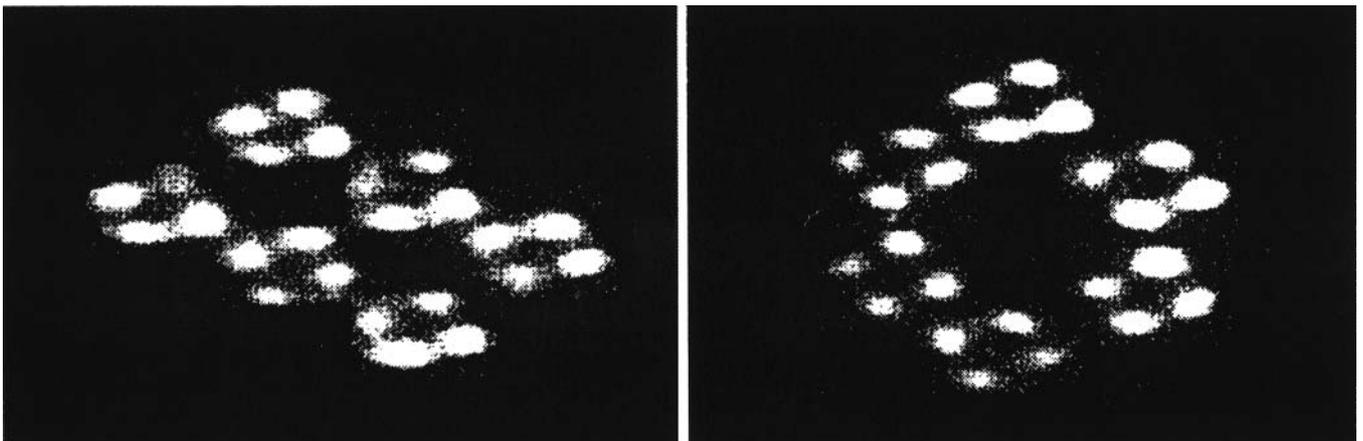
**Abb. 21.3.** Schematische Darstellung der Aufnahme eines CO-Moleküls von einer Cu-Oberfläche und der Absetzung eines CO-Moleküls auf diese Fläche. Nach L. Bartels, G. Meyer, K.H. Rieder: Appl. Phys. Lett. **71**, 213 (1997)

messbar wird. Diese hängt ebenfalls von der Elektronenverteilung auf der Oberfläche ab. Sie ist jedoch unabhängig von der elektrischen Leitfähigkeit von Probe und Unterlage. Das AFM kann deshalb auch bei und mit isolierender Unterlage angewandt werden. Meßgröße ist hier die Auslenkung des biegsamen Auslegers (cantilever), an dem die Meßspitze befestigt ist. Man kann die Auslenkung beispielsweise mit einem am Ausleger reflektierten Lichtzeiger, oder aber kapazitiv messen.

Der Mechanismus der Bild-Entstehung im AFM ist komplex. Er hängt von spezifischen Eigenschaften der Oberfläche und der physikalischen Natur der Wechselwirkungspotentiale ab. Van der Waals-Kräfte, ionische, magnetische und elektrostatische Kräfte können zur Abbildung beitragen. Da die meisten makromolekularen Systeme elektrische Isolatoren sind, ist das AFM besonders gut geeignet zur Abbildung von Polymeren und von Biomolekülen. Die Rastersondenmikroskope STM und AFM sind in vieler Hinsicht komplementär und ergänzen sich gegenseitig bei der Untersuchung molekularer Strukturen.

Mit dem STM oder dem AFM lassen sich unter Umständen auch einzelne Moleküle auf geeigneten Unterlagen bewegen. Beispiele, nämlich die Bewegung des kleinen Moleküls CO und eines größeren organischen Moleküls zeigen die Abb. 21.3 und 21.4. Man kann so auch die Kristallisation von Molekülen auf Substraten im zeitlichen Verlauf verfolgen.

**Abb. 21.4.** 6 Moleküle von Cu-DTBPP (Kupfer-tetra-butyl-phenyl-porphyrin) auf einer Cu (100)-Oberfläche vor (*links*) und nach einer Sequenz von lateralen Verschiebungen mit Hilfe der STM-Spitze, Bildgröße 26×26 nm. Nach J.K. Gimzewski, C. Joachim: Science **283**, 1683 (1999)



Fragen sind beispielsweise noch der Einfluß des Elektrodenmaterials, der Temperatur, der Feldstärke.

Ein Molekül, das als „molekularer Draht“ Elektronen zwischen zwei molekularen Systemen oder einfacher zwischen zwei Elektroden transportieren soll, ist jedenfalls ein Quanten-Objekt. Seine Leitfähigkeit ist eng mit der physikalischen Natur seiner Umgebung, besonders der Elektroden, verbunden. Wir wollen hier drei Grenzfälle unterscheiden [15]:

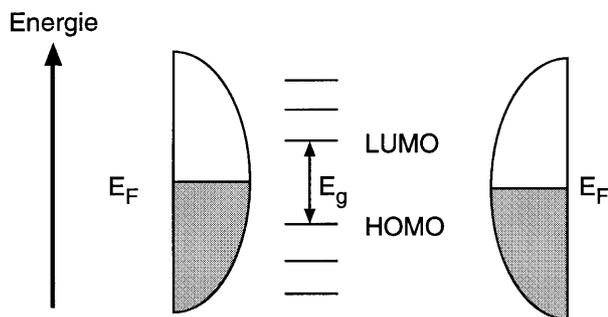
Am interessantesten ist der Grenzfall des *kohärenten resonanten Tunnelns* der Ladungsträger durch die Brücke. Dieser Prozeß ist dann möglich, wenn die Leitungsbänder oder vielmehr das Fermi-Niveau dieser Bänder für beide Elektroden isoenergetisch mit einem Molekülorbital des Brückenmoleküls sind. Dabei wird angenommen, daß sich in dem Orbital Elektronen (oder Löcher) bewegen können, daß es also eine Art von „Leitungsband“ des Moleküls ist. Dies gilt insbesondere für ein LUMO, das tiefste unbesetzte Orbital (vgl. Abschn. 5.3 und 13.3). Man erwartet eine „Leitfähigkeit“, die unabhängig von der Länge der Brücke – also von der Moleküllänge – ist. Einen „Widerstand“ gibt es nur an den Kontakten zwischen Elektroden und Molekül.

Als Leitungselektronen aus den Metall-Elektroden stehen, wie man aus der Festkörperphysik weiß, die Elektronen an der Fermigrenze des Metalles zur Verfügung. Sie haben eine Fermigeschwindigkeit  $v_F$  und eine zugehörige Wellenlänge  $\lambda_F$ . Diese liegt bei typischen Metallen im Bereich von atomaren Dimensionen, ist also ähnlich groß wie die relevanten Molekül-Abmessungen. Im Molekül stehen für die Elektronen die Molekülorbitale als Leiterbahnen zur Verfügung, jedes Orbital ist ein Leitungs-Kanal. Den Leitwert (d.h. den reziproken Widerstand) eines Kanals berechnet man nach Landauer [16] quantenmechanisch aus der Streuung des Elektrons am Kanal zu  $G = G_0 \cdot T$ , wobei  $G_0 = 2 e^2/h$  ( $\cong 12900 \Omega^{-1}$ ) das Leitwert-Quantum und  $T$  der Transmissionskoeffizient ist.  $T$  kann zwischen 1, d.h. vollständige Transmission mit dem Leitwert  $2 e^2/h$ , und 0, d.h. vollständige Rückstreuung, liegen. Die Transmission misst die Effizienz, mit der das Molekül die metallischen Wellenfunktionen der Elektroden ausdehnt.

Der gesamte Leitwert ergibt sich als die Summe der Einzel-Leitwerte  $G = G_0 \sum T_n$ , wenn  $N$  die Anzahl der aktiven Kanäle und  $T_n$  die Transmissions-Wahrscheinlichkeit des  $n$ -ten Kanals ist. Die Anzahl der aktiven Kanäle ergibt sich aus der Anzahl der Molekülorbitale, die bei gegebener angelegter Spannung in Resonanz mit der Fermi-Energie des Metalls sind. Wichtig ist also: wie liegen die HOMO- und LUMO-Niveaus des Moleküls relativ zum Fermi-Niveau des Elektroden-Metalls. Durch Ändern der angelegten Vorspannung (bias) lassen sich diese Niveaus relativ zueinander verschieben. Dadurch ändert sich die Transmission.

Wenn die Energiezustände der für ein Tunneln verfügbaren Elektronen in den Elektroden (also im allgemeinen deren Fermi-Niveaus) weit entfernt sind von denen der Molekülorbitale, dann ist hauptsächlich eine *nichtresonante*, aber kohärente, Bewegung der Elektronen durch Austausch über die Orbitale im Molekül möglich. Abbildung 21.17 zeigt den Fall eines Moleküls mit großer Lücke zwischen HOMO und LUMO mit Elektroden, deren Fermi-Niveau in der Mitte der Energielücke liegt. Dies trifft z.B. für kurze organische Moleküle mit konjugierten Doppelbindungen zwischen Metall-Elektroden zu. – Die Leitfähigkeit sollte hier exponentiell mit der Länge der Brücke abnehmen. Wenn man durch Anlegen einer äußeren Spannung die Fermi-niveaus der Elektroden relativ zur Energie der Molekülorbitale verschiebt, kann man damit unter geeigneten Umständen von einem der beiden Grenzfälle zum anderen gelangen.

**Abb. 21.17.** Energie-Niveaus, schematisch, für ein Molekül in der Lücke zwischen zwei Metall-Elektroden. Schraffiert sind die besetzten Elektronenzustände im Metall bis zur Fermienergie  $E_F$ . Wenn die Lücke  $E_g$  zwischen HOMO und LUMO des Moleküls so liegt wie in dieser Skizze, dann gibt es keinen nennenswerten Elektronen-Fluß zwischen Molekül und Elektrode



Wenn man also untersuchen will, ob ein bestimmtes organisches Molekül mit konjugierten Doppelbindungen und damit delokalisierten  $\pi$ -Elektronen als molekularer Draht geeignet ist, dann sind zwei Systemeigenschaften von besonderem Interesse:

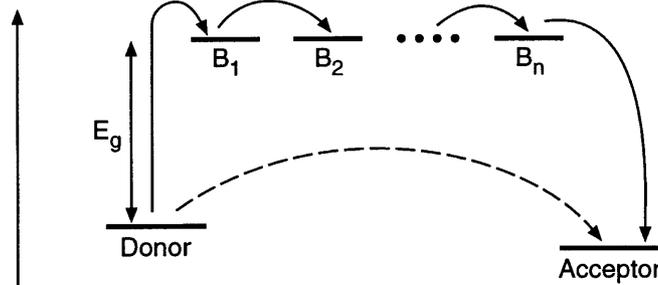
- Wie liegen die HOMO- und LUMO-Niveaus des Moleküls relativ zum Fermi-Niveau des Elektroden-Metalls? Die Energie-Unterschiede zwischen diesen Niveaus bestimmen die Transmission von Elektronen durch den Draht als Funktion der angelegten Vorspannung (bias). Durch Ändern dieser Vorspannung lässt sich die Transmission ändern, indem andere Molekülorbitale zur Leitung beitragen.
- Wie ist das organische Molekül elektronisch an die Elektroden angekoppelt und wie erfolgt die Ladungsinjektion in den Draht?

Der Transport von Ladungsträgern durch das Brückenmolekül kann schließlich auch *inkohärent* oder dissipativ werden, wenn eine unelastische Streuung der Ladungsträger in der Brücke stattfindet. Streuzentren können etwa innere Schwingungen des Moleküls sein, falls diese mit den elektronischen Zuständen im „Draht“ hinreichend stark gekoppelt sind. Nur in diesem Falle gleicht der molekulare Draht dem, was man üblicherweise unter einem elektrischen Draht versteht. Die Leitfähigkeit gehorcht dann dem Ohmschen Gesetz und der Leitwert ist umgekehrt proportional zur Länge der Brücke. Abbildung 21.18 erläutert die Grenzfälle der kohärenten und der dissipativen Leitung.

Der dissipative Mechanismus der Leitfähigkeit ist sicher dann bevorzugt zu erwarten, wenn die Moleküle länger und die Temperaturen höher werden.

Jedenfalls kann man die Leitfähigkeit eines Moleküls zwischen zwei Elektroden nur verstehen, wenn man beachtet, daß sie durch die Fermi-Niveaus beider Elektro-

**Abb. 21.18.** Grenzfälle für den Elektronenfluß durch ein Molekül von einem Donator zu einem Acceptor über eine Brücke B (D-Brücke-A-Triade). *Unten:* Die Ladungsträger tunneln ohne eine Lokalisierung auf der Brücke. Die Geschwindigkeit ist abstandsabhängig. *Oben:* Hüpftransport durch die Brücke, Geschwindigkeit weniger abstandsabhängig



den, durch die Kontakte und durch die „Durchlässigkeit“ des Moleküls selbst bestimmt sind. Bei allen Messungen muß man beachten, daß man immer eine Kombination aus Elektroden- und aus Molekül-Eigenschaften misst.

Die Auswertung realer Messungen ist schwieriger als diese einfachen Modelle. Ungleiche Elektroden-Materialien, mangelnde Homogenität des angelegten elektrischen Feldes und die Vielfalt möglicher Orbitale bei größeren Molekülen machen eine eindeutige Auswertung selbst dann schwierig, wenn die experimentellen Probleme, insbesondere das Anbringen der Elektroden, befriedigend beherrschbar sind. Dies gelingt meistens nur teilweise, und es gibt deshalb kaum wirklich befriedigende Leitwert-Messungen einzelner Moleküle.

### 21.5.2 Messergebnisse

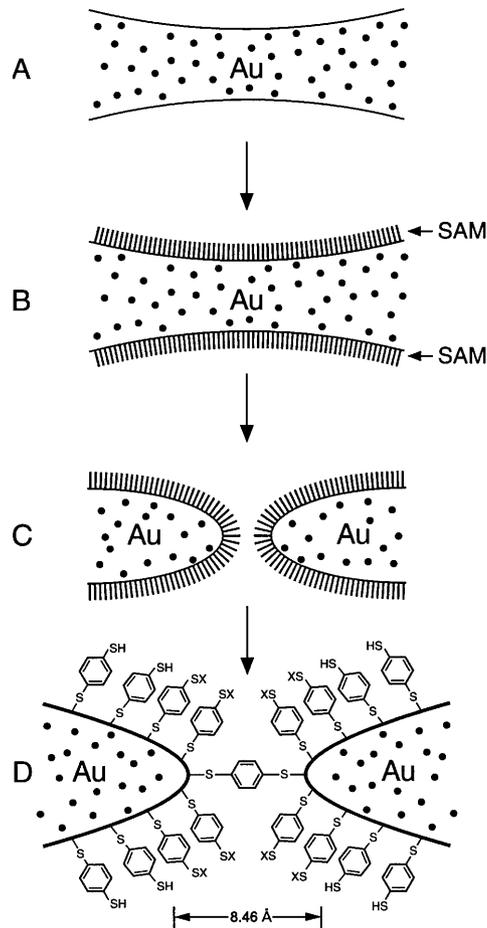
Zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit eines einzelnen Moleküls liegen erst wenige Ergebnisse vor. Das zentrale Problem ist es, an einem Molekül beidseitig elektrische Kontakte anzubringen. Wie läßt sich ein Einzelmolekül kontaktieren?

Man kann dieses Problem dadurch lösen, daß man das Molekül mit Endgruppen, z.B. Thiol-Gruppen, versieht, die mit einer Metalloberfläche, z.B. Au, leicht eine chemische Bindung eingehen, so daß das Molekül sich zunächst einseitig mit der Metall-Elektrode verbindet. Der wesentliche Schritt im Experiment besteht dann darin, daß man eine saubere Gold-Oberfläche mit einer Lösung in Kontakt bringt, in der sich die zu untersuchenden Moleküle mit einer Thiol-Endgruppe (SH) befinden. Die Moleküle ordnen sich selbständig als Monoschicht (sog. *self-assembly*-Verfahren) auf der Gold-Oberfläche an, indem der Wasserstoff von der SH-Gruppe durch eine kovalente Bindung zwischen S und Au ersetzt wird, (Abb. 21.19). Damit hat man den Gold-Kontakt als Elektrode gewonnen.

Der zweite Kontakt für eine Widerstandsmessung kann die Spitze eines Rastersondenmikroskops sein. An diese sind die Moleküle nur schwach angekoppelt, man kann aber verschiedene Moleküle auf der Gegenelektrode ansteuern. Ein anderer eleganter Weg, der zudem den Vorteil hat, daß er eine symmetrische Anordnung ergibt, ist der Bruch-Kontakt (break-junction) (Abb. 21.19). Darunter versteht man eine durch Nanomanipulation erzeugte Lücke in einem extrem dünn ausgezogenen Draht. Der Draht wird kontrolliert bis zum Zerreißen gedehnt. Man kann so Lücken kontrolliert erzeugen, deren Breite kleiner als  $10 \text{ \AA}$  ist. – In eine solche Lücke in einem Au-Draht passt z.B. ein 1,4-Dithiol-Benzol-Molekül, das an beiden Enden mit den Au-Elektroden verbunden ist. In dem in Abb. 21.19 gezeigten Beispiel ist die gemessene Breite der Lücke,  $8,5 \text{ \AA}$ , so groß, daß dieses Molekül gerade hineinpasst [17].

Aus einer Strom-Spannungskurve an einem solchen Molekül zwischen zwei Au-Kontakten läßt sich (stark vereinfacht) ein Widerstand der Größenordnung  $25 \text{ M}\Omega$  errechnen [16]. Andere Messungen ergeben  $900 \text{ M}\Omega$  [18]. Hierbei ist jedoch große Vorsicht geboten. Man misst, wie oben ausgeführt, das Gesamtsystem Elektrodenkontakt-Molekül-Elektrodenkontakt, und man kann nicht mit Sicherheit sagen, zu welchem Teil des Systems der Widerstand gehört. Darüber hinaus ist die Strom-Spannungskurve nicht einfach – wie bei einem Ohmschen Widerstand – eine Gerade. Offenbar spielt hier die Quantisierung der Ladung und die Quantisierung der Transportwege in Gestalt der Molekülorbitale, also die Leitwert-Quantisierung, eine Rolle. Hierauf kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sollte in erster Linie gezeigt werden, daß elektrische Messungen auch an einzelnen relativ kleinen Molekülen möglich sind.

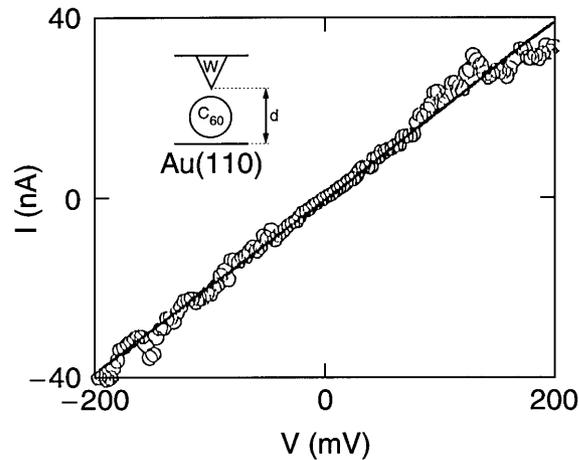
**Abb. 21.19.** Bruchkontakt zur Messung der Leitfähigkeit eines einzelnen Benzol-1,4-Dithiolat-Moleküls. Der dünne Au-Draht (A) wird in der Lösung mit einer monomolekularen Schicht bedeckt (B, Selbst-Ausrichtung, self assembly, SAM). Bei weiterer Dehnung bricht der Draht (C), die beiden Au-Elektroden sind mit den SAM-Schichten bedeckt. Man verkleinert den Elektrodenabstand, bis der erste leitende Kontakt hergestellt ist (D). Nach [17]



Eine andere Meßanordnung ist in Abb. 21.20 gezeigt: Ein Fulleren-Molekül  $C_{60}$  befindet sich zwischen einer planaren Gold-Elektrode und der Spitze eines Rastersondenmikroskops als Gegenelektrode. Man erhält einen linearen Strom-Spannungs-Verlauf, aus dem sich zumindest formal ein Widerstand berechnen lässt.

Bei größeren Molekülen ist zwar die Herstellung der Elektroden einfacher, weil nicht so kleine Abstände erforderlich sind. Das Problem der Kontaktierung bleibt jedoch. Es gibt bisher nur wenige klar auswertbare Messungen. Auf besonders großes Interesse ist die Frage gestoßen, ob das in der Vererbung entscheidende Molekül DNS, englisch DNA (vgl. Abschn. 20.6), ein elektrischer Leiter ist [19]. Hier konnte man an einzelnen Strängen mit Längen von ca. 600 nm Strom-Spannungs-Messungen machen. Diese und andere Messungen deuten jedoch darauf hin, dass das Molekül als Isolator zu betrachten ist.

Ein schönes Beispiel dafür, wie man die elektrische Leitfähigkeit größerer Moleküle messen kann, zeigt zum Abschluß dieses Abschnittes Abb. 21.21. Hier ist ein Carotin-Molekül innerhalb einer selbstorganisierten Monoschicht des gesättigten Kohlenwasserstoffs Dodekan (12 C-Gruppen) auf einer Gold-Oberfläche aufgebracht. Die Bindung von beiden Molekülsorten an die Unterlage gelingt auch hier durch

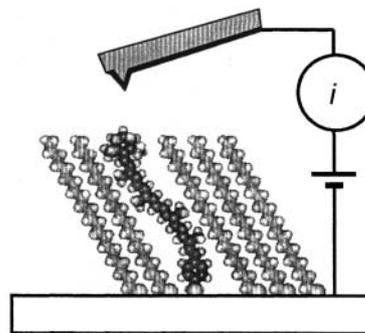


**Abb. 21.20.** Leitfähigkeitsmessung eines  $C_{60}$ -Moleküls zwischen einer Au-Elektrode und einer W-Spitze. Bei einem Abstand von  $11,4 \text{ \AA}$  ergibt sich als Widerstand des Kontaktes Spitze- $C_{60}$ -Oberfläche  $R = 5,5 \text{ M}\Omega$ . Nach J.J. Joachim, J.K. Gimzewski: *Europhys. Lett.* **30**, 409 (1995)

Thiol-Gruppen an den Molekülenden. Als Gegenelektrode dient die Pt-Spitze eines leitenden Kraftmikroskops, mit dem gleichzeitig die am Molekül angreifende mechanische Kraft eingestellt werden kann.

Man erhält hier ein Ohmsches Verhalten mit einem Widerstand von  $4,2 \pm 0,7 \text{ G}\Omega$ . Die Leitfähigkeit des Carotin-Moleküls mit seinen konjugierten Doppelbindungen (vgl. Abschn. 14.6) ist dabei mehr als  $10^6$  mal besser als diejenige der Alkan-Ketten gleicher Länge. Man kann das Carotin-Molekül deshalb als molekularen Draht in einer isolierenden Matrix betrachten. Mehr dazu folgt in Abschn. 22.3.

Auch hier ist jedoch Vorsicht geboten. Es ist noch ganz unklar, was der Mechanismus der elektrischen Leitung ist, ob hier ein Widerstand in der Einheit Ohm überhaupt definiert ist, ob andere Prozesse den Ladungstransport bestimmen, und auch bei den experimentellen Ergebnissen gibt es noch große Kontroversen. Eine Einführung in die Problematik findet sich in [15].



**Abb. 21.21.** Leitfähigkeitsmessung an einem Carotin-Molekül in einer monomolekularen Schicht aus 1-Dodecan-Thiol auf einer Au-Fläche. Die als Gegenelektrode dienende Pt-Spitze ist gleichzeitig der Ausleger (cantilever) eines Rasterkraft-Mikroskops. Nach [20]