

weise zu Schwingungen anregen, und das gemessene Schwingungsspektrum liefert dann eine Art chemischen Fingerabdruck des Moleküls. Befindet sich eine geeignete Spitze in unmittelbarer Nähe eines Moleküls, so wird sein eigentlich schwaches Raman-Signal stark verstärkt.

Dieser Effekt wurde vor ein paar Jahren als spitzenverstärkte Raman-Streuung (Tip Enhanced Raman-Scattering, TERS) bekannt. Wir bezeichnen deshalb das neue Instrument als TERS-Mikroskop. Mit TERS erhält man den „chemischen Fingerabdruck“ und damit die Identität der wenigen Moleküle, die sich genau unterhalb der Spitze befinden. Rastert man die Spitze über einen

kleinen Oberflächenbereich, so kann man die Verteilung der Moleküle im Nanometerbereich bestimmen. Die hierbei erzielte Auflösung übertrifft diejenige von sogenannten Superlinsen bei weitem. Solche Möglichkeiten sind beispielsweise für die Aufklärung katalytischer Prozesse von unschätzbarem Wert.

Abbildung 2 zeigt eine dreidimensionale rastermikroskopische Aufnahme, eine Art Gebirgslandschaft, von fünf Brillantkresylblau (BCB)-Molekülen im Bereich einer etwa $9 \times 9 \text{ nm}^2$ kleinen Goldoberfläche. Zusätzlich aufgenommene Raman-Spektren liefern an Hand typischer Raman-Linien den Nachweis, dass die Erhebungen tatsächlich BCB-Moleküle

darstellen. Abbildung 3 zeigt die Intensitätsverteilung des von einem einzelnen BCB-Molekül abgestrahlten Raman-Lichts über einen Bereich von $12 \times 12 \text{ nm}^2$ [1].

Wissenschaft und Technik steht somit ein Mikroskop zur Verfügung, das gleichzeitig chemische und strukturelle Informationen in Nanometer-Auflösung liefern kann.

[1] J. Steidtner, B. Pettinger, Phys. Rev. Lett. **2008**, *100*, 236101.

[2] J. Steidtner, B. Pettinger, Rev. Sci. Inst. **2007**, *78*, 102104.

Bruno Pettinger,
Fritz-Haber-Institut der MPG, Berlin

MOLEKÜLPHYSIK

Kurzzeitaufnahmen von Molekülen

Eine neue Technik ermöglicht es, in einem einzigen Experiment Informationen über das höchste besetzte Molekülorbital sowie den Bindungsabstand eines Moleküls zu gewinnen. Damit sind Physiker der J.W. Goethe-Universität Frankfurt in Zusammenarbeit mit Kollegen am National Research Council of Canada dem Ziel näher gekommen, in Echtzeit zu beobachten, wie sich sowohl das atomare Gerüst als auch die Elektronenwolke eines Moleküls während einer chemischen Reaktion verändern.

Eine der bemerkenswertesten Folgen der Quantenmechanik ist der Welle-Teilchen-Dualismus: Elektromagnetische Wellen haben auch Teilchen- und Teilchen haben auch Welleneigenschaften. Zur Erklärung der Photoionisation von Atomen und Molekülen wird seit Einstein das Photonenbild herangezogen. Setzt man aber ein Molekül extrem intensivem Laserlicht bei niedriger Photonenenergie aus, so lässt sich das Licht wieder als sinusförmiges, oszillierendes elektrisches Feld beschreiben. Dieses unterdrückt bei hinreichend hoher Amplitude (Intensität) periodisch das elektrostatische Potential der Kerne so weit, dass ein Elektron aus dem Molekül durch Tunneln entkommen kann.

Hat ein Elektron das Bindungspotential verlassen, so lässt sich seine Bewegung im elektrischen Feld des Laserpulses wie die eines klassischen Teilchens im oszillierenden Feld beschreiben. In Abhängigkeit von der Phase des Feldes, zu der ein Elektron frei wird, gilt es nun zwei Fälle zu unterscheiden. Im Experiment treten sie zusammen auf, führen aber zu unterschiedlichen Elektronengeschwindigkeiten nach dem Abklingen des Laserpulses und sind daher separierbar.

Elektronen, die auf der ansteigenden Flanke der Lichtwelle das Bindungspotential verlassen, entfernen sich von dem Ion ohne wesentliche weitere Wechselwirkung mit diesem. Nur der Prozess des Tunnelns trennt

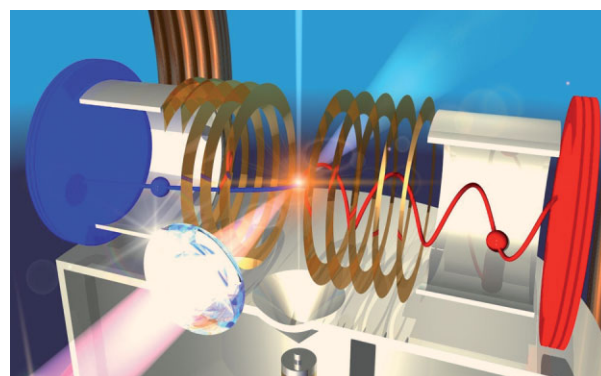
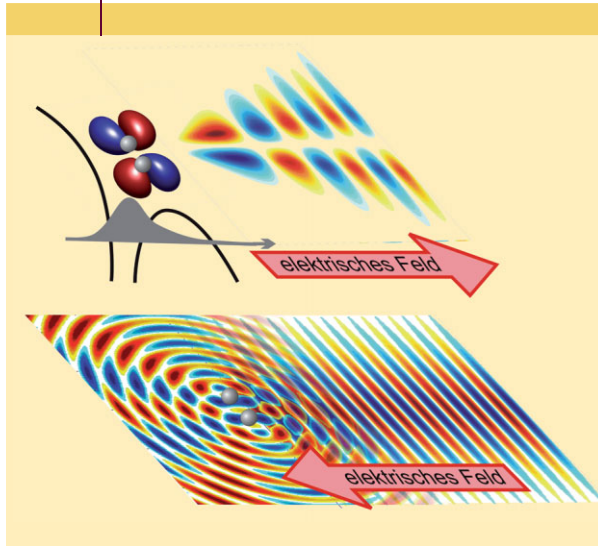


Abb. 1 Der Cold Target Recoil Ion Momentum Spectroscopy-Aufbau (COLTRIMS). Moleküle aus einem dünnen Gasstrahl werden durch starke, fokussierte Laserpulse ionisiert. Die entstehenden Elektronen (rote Kugel) und Ionen (blaue Kugel) werden durch ein elektrisches sowie ein magnetisches Feld auf Detektoren gelenkt und dort orts- und zeitaufgelöst registriert. Aus den Observablen Ort und Flugzeit werden die dreidimensionalen Impulsvektoren der Teilchen berechnet.

also die Orbital-Wellenfunktion des gebundenen von der Wellenfunktion des freien Elektrons.

In unserem Experiment an N_2 - und O_2 -Molekülen konnten wir in der Geschwindigkeitsverteilung dieser „direkten“ Elektronen den „Fingerabdruck“ des ionisierten Molekülorbitals nachweisen. Den beschriebenen Mechanismus wird man sich in Zukunft zunutze machen können, um Molekülorbitale ähnlich wie Atome mit einem Rastertunnel-

ABB. 2 | ELEKTRONENWELLEN



Oben: Skizze einer Elektronenwelle, die das Bindungspotential eines Sauerstoff-Moleküls verlassen hat und durch das elektrische Feld des ionisierenden Laserpulses vom zurückbleibenden Ion entfernt wird. Der Knoten in der Wellenfront ist durch die Symmetrie des höchsten besetzten Molekülorbitals von O_2 bedingt. **Unten:** Ein Teil der Elektronenwelle wird durch das Laserfeld auf das Ion zurückgetrieben und an den elektrostatistischen Potentialen der Kerne gebeugt. Es handelt sich näherungsweise um eine ebene Wellenfront, da der Knoten den „molekularen Doppelspalt“ verfehlt.

mikroskop zu vermessen: Das molekulare Bindungspotential wird immer entlang des elektrischen Feldes des ionisierenden Lichtpulses unterdrückt. Nur durch die unterdrückte Barriere tunneln Elektronen, so dass der Tunnel (man stelle ihn sich als „Loch“ im Bindungspotential vor) analog zur Spitze eines Rastertunnelmikroskops wirkt. Man kann somit das Molekülorbital gewissermaßen abtastern, indem man den Winkel zwischen dem ionisierenden Feld und der Molekülachse verändert.

Elektronen, die das Molekül nach dem Scheitelpunkt des oszillierenden Laserfeldes verlassen, werden durch dieses zunächst vom verbleibenden Ion entfernt, dann aber (nach dem Nulldurchgang des Feldes) auf das Ion hin zurück beschleunigt. Dort können sie an den Potentialen der Kerne gestreut werden. Da N_2 - und O_2 -Moleküle jeweils zwei Kerne besitzen, wirken diese – wie wir experimentell beobachten konnten – wie die zwei Öffnungen im Young-

schen Doppelspaltversuch: Im Falle elastischer Rückstreuung wird die Elektronenwelle am „molekularen Doppelspalt“ gebeugt. Aus dem Beugungsmuster lässt sich der Abstand der Kerne bestimmen.

Im Experiment (Abbildung 1) richteten wir die Moleküle zunächst durch einen schwächeren Laserpuls im Laborsystem aus. Anschließend wurden sie mit einem zweiten, hochintensiven Puls ionisiert. Mit dem am Institut für Kernphysik der Uni Frankfurt entwickelten COLTRIMS-Spektrometer bestimmten wir die dreidimensionalen Geschwindigkeitsvektoren der entstandenen Elektronen und Ionen. Durch einen Vergleich der Elektronen-Geschwindigkeitsverteilungen für je zwei verschiedene Molekülausrichtungen konnten die „Fingerabdrücke“ der ionisierten Orbitale sowie die Doppelspalt-Interferenz der rückstreuenden Elektronenwellen sichtbar gemacht werden (Abbildung 2).

In ein und demselben Experiment lassen sich also Informationen über die Positionen der Kerne sowie das äußerste besetzte Molekülorbital gewinnen.

Es bleibt zu bemerken, dass sowohl das Tunneln als auch die gegebenenfalls folgende Beugung innerhalb des gleichen Schwingungszyklusses des Lichtes, also innerhalb von weniger als 2,7 Femtosekunden, abläuft. Die neue Technik kommt weiterhin ohne externe Kathode aus, da das zu untersuchende Molekül das zu beugende Elektron selbst mitbringt. Dies ist experimentell vorteilhaft und kann eine bislang unerreichte Zeitauflösung ermöglichen.

[1] M. Meckel, et. al., *Science* **2008**, 320, 1478.

Moritz Meckel, Reinhard Dörner, J.W. Goethe-Universität, Frankfurt, André Staudte, National Research Council of Canada, Ottawa.

KLIMAFORSCHUNG

Luftverschmutzung im Stundentakt

Seit kurzem liefert das abbildende Spektrometer GOME-2 an Bord des europäischen Umweltsatelliten Metop-A stündlich Informationen über die globale Stickstoffdioxid-Konzentration (NO_2) in der Troposphäre (Abbildung 1). Das vom Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt (DLR) entwickelte Prozessierungssystem stellt den Anwendern die NO_2 -Karten innerhalb von zweieinhalb Stunden nach ihrer Aufzeichnung zur Verfügung. Dies ist wichtig, weil die Konzentration des Luftschadstoffs stark von Wetterbedingungen abhängt und dessen Emission variiert. Die Nahe-Echtzeit-Beobachtung des NO_2 erlaubt insbesondere eine Verbesserung der Luftqualitätsvorhersagen.

Stickstoffdioxid entsteht bei Verbrennungsvorgängen und ist zusammen mit Feinstaub und Ozon eine der Hauptursachen für Luftverschmutzung. Es entsteht vorwiegend im Straßenverkehr, in Energieerzeugung und Industrie, aber auch in Land- und Forstwirtschaft. Neben seiner toxischen Wirkung ist NO_2 mitverantwortlich für die Entstehung von bodennahem Ozon und Sommer-smog.

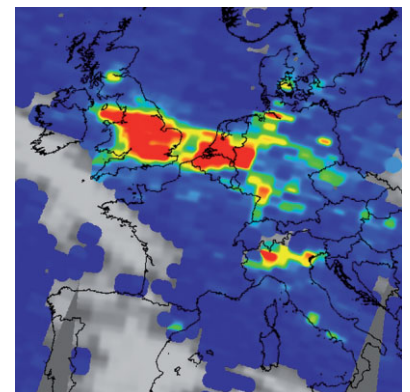


Abb. 1 NO_2 über Westeuropa am 8. Mai 2008 (Foto: DLR).