

lekülen regelt.^[2] Sowohl in der Gasphase als auch in Lösung ist eine reversible lichtinduzierte Konformationsänderung der N-N-Doppelbindung von Azobenzol zwischen einer geradlinigen *trans*- und einer abgeknickten *cis*-Form bekannt.^[1] In der Natur werden spezifische Funktionen häufig mithilfe solcher *cis-trans*-Isomerisierungen realisiert.

Hier präsentieren wir die *cis-trans*-Isomerisierung einzelner Moleküle des Azobenzolderivats Disperse Orange 3 auf einer Au(111)-Oberfläche bei der Anregung mit inelastisch tunnelnde Elektronen. Über die Faszination der Beobachtung einer chemischen Reaktion an einem einzelnen Molekül hinaus ist diese Steuerung der Funktion eines einzelnen Moleküls wesentlich für die Nanowissenschaften.^[3] Das lichtinduzierte Schalten der Fluoreszenzeigenschaften einzelner Moleküle wird zunehmend mit Einzelmolekülspektroskopie-Methoden untersucht.^[4] Zudem könnte die kontrollierte Veränderung der Position eines Molekülteils in molekularen elektronischen Bauteilen verwendet werden.^[5] Rechnungen legen nahe, dass ein zwischen zwei Goldelektroden fixiertes Azobenzolmolekül auch bei Raumtemperatur als Schalter dienen kann.^[6] Ein solches Einbinden von Molekülen in größere Schaltkreise ist ohne ihre Anordnung auf einer Oberfläche kaum vorstellbar. Es ist jedoch nicht offensichtlich, ob nicht sterische Abstoßung, die Bindung zur Oberfläche oder konkurrierende Relaxationsmechanismen jedwede *cis-trans*-Isomerisierung von Molekülen in direktem Kontakt mit Metalloberflächen verhindern.

Disperse Orange 3 ($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{--N=N--C}_6\text{H}_4\text{--NO}_2$; Struktur siehe Einschub in Abbildung 1 a) ist ein Azoben-

Einzmoleküluntersuchungen

DOI: 10.1002/ange.200502229

Reversible *cis-trans*-Isomerisierung eines einzelnen Azobenzol-Moleküls**

Jörg Henzl, Michael Mehlhorn, Heiko Gawronski,
Karl-Heinz Rieder und Karina Morgenstern*

Isomere unterscheiden sich in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften. Daher bieten Isomerisierungen eine Möglichkeit, weniger erwünschte Verbindungen in Isomere mit gewünschter Eigenschaften umzuwandeln. Der Isomerisierung von Farbstoffen, beispielsweise Derivaten von Azobenzol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N=N--C}_6\text{H}_5$), wurde große Aufmerksamkeit gewidmet, da diese Verbindungen in optoelektronischen Bauelementen, z.B. optischen Speichern, photo-optischen Schaltern und Displays, Anwendung finden.^[1] So steuert Azobenzol als Photoregulator die Bildung und Dissoziation eines Duplexes, der die Struktur und Funktion von Biomolekülen regelt.^[2] Sowohl in der Gasphase als auch in Lösung ist eine reversible lichtinduzierte Konformationsänderung der N-N-Doppelbindung von Azobenzol zwischen einer geradlinigen *trans*- und einer abgeknickten *cis*-Form bekannt.^[1] In der Natur werden spezifische Funktionen häufig mithilfe solcher *cis-trans*-Isomerisierungen realisiert.

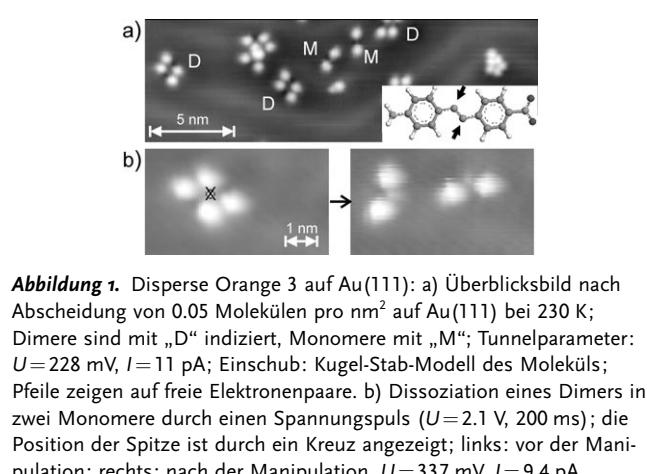


Abbildung 1. Disperse Orange 3 auf Au(111): a) Überblicksbild nach Abscheidung von 0.05 Molekülen pro nm^2 auf Au(111) bei 230 K; Dimere sind mit „D“ indiziert, Monomere mit „M“; Tunnelparameter: $U=228 \text{ mV}$, $I=11 \text{ pA}$; Einschub: Kugel-Stab-Modell des Moleküls; Pfeile zeigen auf freie Elektronenpaare. b) Dissoziation eines Dimers in zwei Monomere durch einen Spannungspuls ($U=2.1 \text{ V}$, 200 ms); die Position der Spitze ist durch ein Kreuz angezeigt; links: vor der Manipulation; rechts: nach der Manipulation. $U=337 \text{ mV}$, $I=9.4 \text{ pA}$.

[*] Prof. K. Morgenstern
Institut für Festkörperphysik
Abteilung Oberflächen
Universität Hannover
Appelstraße 2, 30167 Hannover (Deutschland)
Fax: (+49) 511-762-4877
E-mail: morgenstern@fkp.uni-hannover.de
J. Henzl, M. Mehlhorn, H. Gawronski, Prof. K.-H. Rieder
Institut für Experimentalphysik, FB Physik
Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

[**] Wir bedanken uns für finanzielle Unterstützung seitens der VolkswagenStiftung im Rahmen des Schwerpunkts „Physik, Chemie und Biologie mit Einzmolekülen“.

nahe, dass die Moleküle in Abbildung 1a in der *trans*-Form und in Abbildung 1b in der *cis*-Form vorliegen.

Durch Positionieren der RTM-Spitze direkt über einem Molekül ist es möglich, mithilfe inelastisch tunnelnder Elektronen Energie auf das Molekül zu übertragen. Die Anregung spezifischer chemischer Bindungen kann zur Rotation oder Translation kleiner Moleküle,^[8] zur Desorption,^[9] zu selektivem Bindungsbruch,^[10] zur Dissoziation innerhalb eines Molekülclusters,^[11] zur Polymerisation (sowohl spitzen- als auch lichtinduziert)^[13] oder zur Trennung von wasserstoffbrückengebundenen Molekülen führen, wie in Abbildung 1b gezeigt. Hier demonstrieren wir mithilfe dieser Methode erstmalig, dass die reversible elektroneninduzierte *cis-trans*-Isomerisierung eines einzelnen Moleküls möglich ist.

Die Abbildungen 2a bis 2c zeigen einige Bilder einer Serie, in der erfolgreich mehr als 70 Mal zwischen drei Kon-

auf Veränderungen der elektronischen Struktur des Moleküls durch die Isomerisierung hin. Die Spannungen sind deutlich kleiner als die Photoisomerisierungsspannungen von Azobenzol in der Gasphase, die UV-Licht ($\lambda \approx 350$ nm; 3.55 eV) für die Isomerisierung aus der stabilen *trans*-Konfiguration und blauem Licht ($\lambda \approx 440$ nm; 2.82 eV) für die aus der metastabilen *cis*-Konfiguration entsprechen.^[1] Demnach sollte die Isomerisierung nicht wie die Photoisomerisierung über eine Anregung in den S_1 -Zustand, sondern im Grundzustand erfolgen. Die Grundzustandsenergie von *trans*-Azobenzol ist um 0.6 eV niedriger als diejenige des *cis*-Isomers.^[12] Die Isomere trennt eine Aktivierungsbarriere von etwa 1.6 eV (Umwandlung von *trans* in *cis*).^[14] Dieser Wert liegt immer noch weit über der Anregungsenergie in der hier präsentierten Messung.

Um einen detaillierteren Einblick in die Isomerisierung zu bekommen, ist es erforderlich, die verschiedenen Molekülteile durch hochauflösende RTM zu unterscheiden. Abbildung 3 zeigt die beiden unterschiedlich konfigurierten

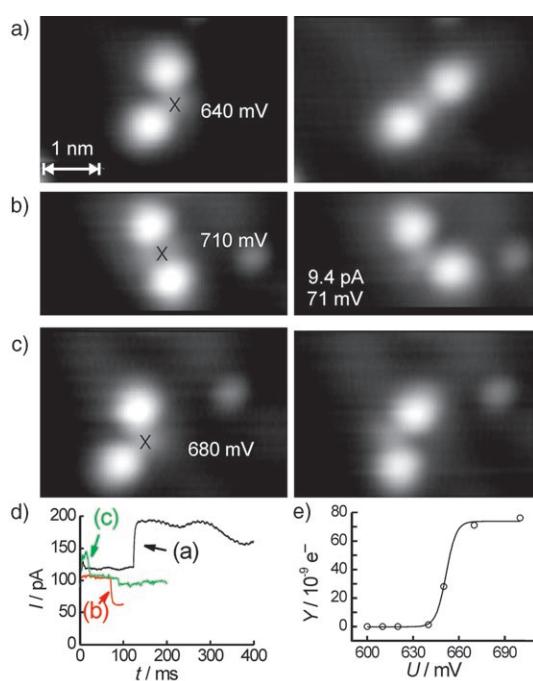


Abbildung 2. Isomerisierung eines Azobenzolderivats: a)–c) Ausschnitte aus einer Serie von Schaltungen eines Moleküls mit der angegebenen Elektronenenergie; linke Spalte: vor der Manipulation, Elektronen werden an der durch ein Kreuz markierten Stelle mit der angegebenen Spannung injiziert; rechte Spalte: nach der Manipulation. $U=71$ mV, $I=9.4$ pA. d) Die Messung des Stroms für (a)–(c) zeigt Leitfähigkeitsänderungen während der Isomerisierung an. e) Isomerisierungsausbeute Y bei unterschiedlichen Spannungen U für *trans-cis*-Isomerisierung oder ebenfalls ausgelöste Diffusion.

figurationen eines Monomers geschaltet wurde. Zwei Konfigurationen sind geknickt und eine ist geradlinig. Eine plötzliche Änderung im Tunnelstrom (Abbildung 2d) zeigt den Erfolg der Manipulation an, sodass die Manipulationsausbeute pro Elektron für verschiedene Elektronenenergien berechnet werden kann (Abbildung 2e). Der Schwellenwert liegt bei 650 meV für Umwandlungen aus der geradlinigen (*trans*-) und bei ≤ 640 meV für solche aus der geknickten (*cis*-)Konfiguration. Diese unterschiedlichen Werte weisen

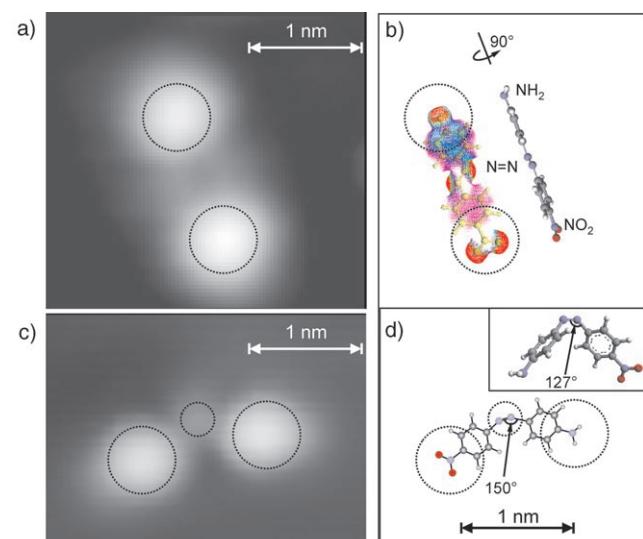


Abbildung 3. Hochauflösende RTM-Bilder und Kugel-Stab-Modelle des Monomers: a) RTM-Bild des *trans*-Isomers. $U=71$ mV, $I=9.4$ pA. b) Kugel-Stab-Modell mit projizierter Dichte des ESP des *trans*-Isomers optimiert in der Gasphase, erstellt mit dem Programm ArgusLab 4.0.^[19] rot steht für hohe Elektronendichte. c) RTM-Bild des *cis*-Isomers, $U=337$ mV, $I=9.4$ pA. d) Auf der Grundlage des RTM-Bilds bestimmtes Kugel-Stab-Modell des *cis*-Isomers auf der Oberfläche; die Zuordnung der funktionellen Gruppen zu den Kreisen stammt aus (b); Einschub: *cis*-Isomer in der Gasphase, optimiert mit ArgusLab 4.0.^[19] Gestrichelte Kreise bezeichnen in (a) und (b) sowie in (c) und (d) jeweils identische Molekülteile.

Monomere in submolekularer Auflösung sowie entsprechende Kugel-Stab-Modelle. In RTM-Bildern des *trans*-Isomers (Abbildung 3a) findet man eine schwache Erhebung zwischen zwei dominierenden Maxima, deren Abstand 1.15 nm beträgt. Die Gleichgewichtsstruktur der Moleküle ist in der Gasphase fast planar (Abbildung 3b) und somit energetisch günstig für die Adsorption auf Metalloberflächen, da π -Systeme bevorzugt parallel zur Oberfläche adsorbieren. Der Vergleich zu der berechneten Molekülstruktur in der Gas-

phase (Abbildung 3b) zeigt, dass die Maxima der größeren Erhebungen über den Stickstoffatomen der beiden Seitengruppen, NH_2 und NO_2 , positioniert sind (vgl. Lit. [9]); die kleinere Erhebung dazwischen zeigt die Lage der N-N-Doppelbindung an. Hohe negative Dichten des elektrostatischen Potentials (ESP) drücken sich in unseren RTM-Bildern als Erhebungen aus.

In der *cis*-Konfiguration benachteiligt die sterische Abstoßung der Phenylringe eine planare Molekülstruktur. In der Gasphase umgeht das Molekül dieses Problem durch Rotation der Phenylringe um die N-C-Bindung (siehe Einschub in Abbildung 3d). Die RTM-Bilder von *cis*-Isomeren zeigen jedoch keine Ähnlichkeiten mit diesem nichtplanaren Molekülbau (Abbildung 3c). Alternativ zur Rotationsrelaxation könnte eine Vergrößerung des Bindungswinkels sowohl die sterische Abstoßung vermeiden als auch die energetisch günstige, planare Adsorption beider Phenylgruppen ermöglichen. Setzt man analog zur Bestimmung der Molekülstruktur des *trans*-Isomers (Abbildung 3a,b) die Maxima im RTM-Bild (Abbildung 3c) mit der Molekülstruktur in Beziehung, so ergibt sich für das *cis*-Isomer die in Abbildung 3d gezeigte Geometrie. Der Bindungswinkel weitet sich also von 127° in der Gasphase auf ca. 150° im adsorbierten Molekül, sodass beide Phenylgruppen parallel zur Oberfläche liegen können. Der vergößerte Bindungswinkel deutet auf einen partiellen Ladungstransfer vom Molekül zum Metall hin. Die Ladung ist entweder aus dem freien Elektronenpaar oder von der N-N-Doppelbindung. Dies macht eine Adsorption der Azogruppe an einem elektronenarmen „On-top“-Platz wahrscheinlich.

Das Strukturmodell erlaubt die Interpretation des in Abbildung 2 gezeigten Vorgangs als eine Isomerisierung von einer planaren *cis*- in die *trans*-Konfiguration (Abbildung 2a) und umgekehrt (Abbildung 2b). Da beide Stickstoffatome der N-N-Doppelbindung von Azobenzol je ein freies Elektronenpaar tragen, kann die Isomerisierung entweder auf einer Rotation um die N-N-Bindung oder auf einer Inversion der N-C-Bindung mit dem freien Orbital an einem Stickstoffatom beruhen. Eine Rotation scheint für ein oberflächenadsorbiertes Molekül unwahrscheinlich. Zudem haben Rechnungen gezeigt, dass der bevorzugte Mechanismus der Grundzustandsisomerisierung in der Gasphase die Inversion ist.^[15] Da hierfür die vertikale Verschiebung eines Phenylrings notwendig ist, schließen wir auch den „Hula-twist“-Mechanismus aus, der für die *cis-trans*-Isomerisierung des Chromophors der Retina innerhalb seines begrenzten Raums vorgeschlagen^[16] und kürzlich für Stilben beobachtet worden ist.^[17]

Zusammenfassend interpretieren wir die beobachtete Isomerisierung als eine Inversion einer N-C-Bindung mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom. Eine gleichzeitige Inversion beider N-C-Bindungen führt dann von einer *cis*- zu einer weiteren, spiegelsymmetrischen *cis*-Konfiguration (Abbildung 2c). Die Aufweitung des Bindungswinkels bei der Chemisorption des Moleküls auf der Oberfläche vermindert die Aktivierungsenergie deutlich (650 meV; Gasphasenwert: 1.6 eV). Schwingungsmoden, die wahrscheinlich an der Inversion beteiligt sind, sind die NNC-Biegeschwingungen, sowohl in der Ebene als auch aus der Ebene, deren Energie

unterhalb 65 meV^[18] und somit im Bereich für typische externe Schwingungsmoden aromatischer Moleküle liegt, die entscheidend für induzierte Diffusion sind. Moden mit ähnlichen Schwingungsenergien pro Schwingungsquant bewirken demnach sowohl die Isomerisierung als auch die Diffusion. Die hohe Aktivierungsenergie weist auf einen hoch angelegten Zustand hin ($v \approx 10$). Da wir eine Isomerisierung mit diesen Energien nur auslösen können, wenn die Spitze in der Nähe der N=N-Gruppe positioniert ist, ist es möglich, dass anfänglich eine N=N-Streckschwingungsmodus mit einer Energie von ca. 180–190 meV angeregt wird.^[18]

Das in Abbildung 4 gezeigte Experiment stützt diese Interpretation. Für dieses ist ein Molekül Disperse Orange 3

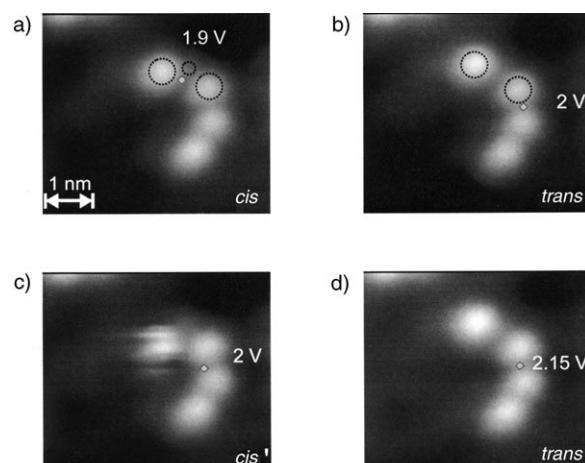


Abbildung 4. Isomerisierung des kovalent an (NO_2 - oder NH_2 -)substituierte Benzolderivate gebundenen Azobenzolderivats: Serie von vier Manipulationen (a–d; die jeweils angegebene Spannung wurde für 200 ms angewandt). Bei der Auflösung des RTM-Bilds sind nur die Endgruppen klar sichtbar, und die Lage des Moleküls ist in (a) und (b) angedeutet; da sich die nichtangebundene Gruppe (linke Erhebung) während der Aufnahme bewegt, ist das Bild der *cis*-konfigurierten Verbindung in (c) unscharf.

(obere zwei Erhebungen) mithilfe von elektroneninduzierter Manipulation an zwei andere (NO_2 - oder NH_2 -)substituierte Benzolmoleküle gebunden worden. Unter Verwendung von Elektronen mit Energien oberhalb der Gasphasenaktivierungsbarriere isomerisiert das Molekül von einer geknickten (Abbildung 4a) in eine geradlinige Form (Abbildung 4b) und dann in eine andere geknickte Form (Abbildung 4c), die einen deutlich kleineren Winkel aufweist. Außerdem ist die Lage der linken Molekülseite während der Aufnahme nicht stabil, was auf eine dreidimensionale Relaxation hindeutet. Auch diese Isomerisierung ist reversibel (Abbildung 4c nach 4d).

Abschließend kommen wir auf das Dimer in Abbildung 1a zurück. Ein hochauflösendes Bild des Dimers zeigt, dass es aus zwei planaren *cis*-konfigurierten Molekülen besteht, deren N=N-Gruppen sich sehr nahe kommen (Abbildung 5a). Aus der Überlagerung des Strukturmodells mit den Maxima im RTM-Bild ist ersichtlich, dass diese Dimere über zwei 230 pm lange Wasserstoffbrücken zu den freien Elektronenpaaren zweier Stickstoffatome stabilisiert werden. Es

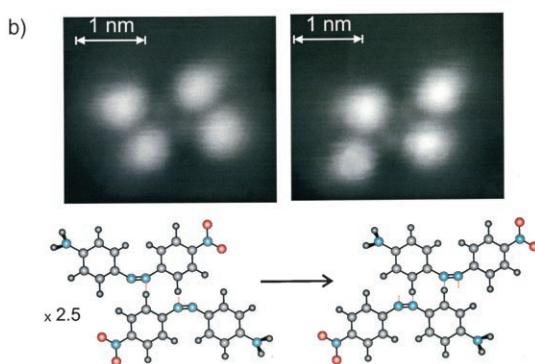
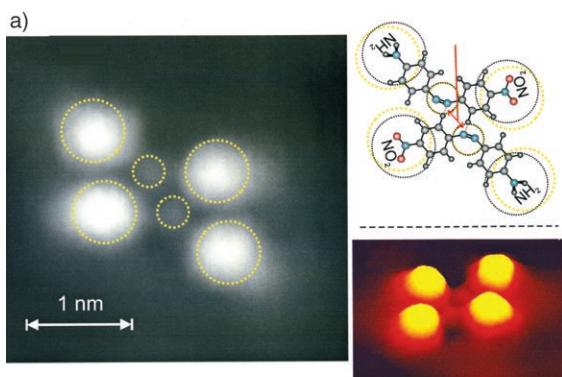


Abbildung 5. Hochauflösende RTM-Bilder des Dimers: a) RTM-Bild des Dimers ($U=10$ mV, $I=20$ pA), entsprechendes Kugel-Stab-Modell und 3D-Ansicht eines spiegelsymmetrischen Dimers ($U=10$ mV, $I=200$ pA); gelbe Kreise in Kugel-Stab-Modell zeigen die Lage der Molekülteile im RTM-Bild an, die schwarzen Kreise für die Monomere sind unverändert aus Abbildung 3d übernommen. Rote Pfeile zeigen auf die beiden Wasserstoffbrücken, die gestrichelte Linie zwischen Kugel-Stab-Modell und 3D-Bild deutet eine Spiegelebene an. b) Bei der Konformationsänderung des Dimers verschieben sich die N=N-Gruppen gegeneinander; das Kugel-Stab-Modell verdeutlicht die Änderung der relativen Orientierung der Moleküle und die entsprechende Änderung des Wasserstoffbrückenmusters. $U=6$ mV, $I=8.5$ pA.

gibt zwei spiegelsymmetrische Dimere (vergleiche 2D- und 3D-Bild in Abbildung 5a). Eine Isomerisierung der Moleküle innerhalb des Dimers ist aus sterischen Gründen unwahrscheinlich, und in der Tat trat unterhalb der Dissoziationsspannung des Dimers keine Isomerisierung auf (Abbildung 1b). Elektroneninjektion veränderte die relative Position der beiden Moleküle. Wie die hochauflösenden Bilder der unterschiedlichen Dimere zeigen, liegt die N=N-Gruppe des oberen Moleküls vor der Manipulation auf der linken Seite der N=N-Gruppe des unteren Moleküls und nach der Manipulation rechts von dieser (Abbildung 5b). Dabei kommt es zu einer Umordnung der Wasserstoffbrücken zwischen den beiden Molekülen (siehe Kugel-Stab-Modell). Diese Konformationsänderung ist ebenfalls reversibel, und das System ist bistabil.

Wir haben gezeigt, dass die kontrollierte *cis-trans*-Isomerisierung eines einzelnen Moleküls auf einer Metallooberfläche durch Tunnel elektronen ausgelöst werden kann. Allerdings sind die Energiehyperflächen schon auf einer schwach wechselwirkenden Oberfläche wie Au(111) gegenüber der Gasphase verändert. Die Isomerisierung des Azo-

benzolderivats Disperse Orange 3 verläuft über eine Inversion und findet im Grundzustand statt.

Experimentelles

Au(111) wurde durch wiederholte Zyklen von Ionenätzeln mit Ne⁺ und Heizen auf 800 K gereinigt. Disperse Orange 3 wurde aus einer Knudsen-Zelle auf die Probe (230 K) abgeschieden. Die Probe wurde dann in ein selbstgebautes Tieftemperatur-RTM überführt. Alle RTM-Messungen wurden bei 5 K durchgeführt. Sämtliche Präparationsschritte und Messungen fanden in einer selbstgebauten Ultra-hochvakuumkammer mit einem Basisdruck unterhalb 5×10^{-10} mbar statt.

Eingegangen am 24. Juni 2005,
veränderte Fassung am 14. Oktober 2005
Online veröffentlicht am 13. Dezember 2005

Stichwörter: Einzelmoleküluntersuchungen · Isomerisierungen · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren

- [1] a) T. Ikeda, O. Tsutsumi, *Science* **1995**, *268*, 1873–1875; b) N. Tamai, H. Miyasaka, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1875–1890.
- [2] a) H. Asanuma, T. Takarada, T. Yoshida, D. Tamaru, X. Liang, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2743–2745; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2671–2673; b) H. Asanuma, T. Ito, T. Yoshida, X. Liang, M. Komiyama, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2547–2549; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2393–2395.
- [3] a) J. K. Gimzewski, C. Joachim, *Science* **1999**, *283*, 1683–1688; b) Z. J. Donhauser, B. A. Mantooth, K. F. Kelly, L. A. Bumm, J. D. Monnell, J. J. Stapleton, D. W. Price, Jr., A. M. Rawlett, D. L. Allara, J. M. Tour, P. S. Weiss, *Science* **2001**, *292*, 2303–2307; c) A. J. Heinrich, C. P. Lutz, J. A. Gupta, D. M. Eigler, *Science* **2002**, *298*, 1381–1387.
- [4] a) R. M. Dickson, A. B. Cubitt, R. Y. Tsien, W. E. Moerner, *Nature* **1997**, *388*, 355–358; b) M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Tamai, T. Kawai, *Nature* **2002**, *420*, 759–760; c) T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 14843–14849; d) S. Habuchi, R. Ando, P. Dedecker, W. Verheijen, H. Mizumo, A. Miyawaki, J. Hofkens, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, *102*, 9511–9516.
- [5] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, *408*, 541–548.
- [6] C. Zhang, M.-H. Du, H.-P. Cheng, X.-G. Zhang, A. E. Roitberg, J. L. Krause, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 158301.
- [7] J. Nieminen, E. Niemi, V. Simic-Milosevic, K. Morgenstern, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 195421-1–72, 195421-8.
- [8] a) W. Ho, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 11033–11061; b) T. Komeda, Y. Kim, M. Kawai, B. N. J. Persson, H. Ueba, *Science* **2002**, *295*, 2055–2058.
- [9] J. I. Pascual, N. Lorente, Z. Song, H. Conrad, H.-P. Rust, *Nature* **2003**, *423*, 525–528.
- [10] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K. H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2777–2780.
- [11] K. Morgenstern, K. H. Rieder, *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *358*, 250–256.
- [12] F. W. Schulze, H. J. Petrick, H. K. Cammenga, H. Klinge, *Z. Phys. Chem. Neue Fol.* **1977**, *107*, 1.
- [13] A. Miura, S. De Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, A. Gequiere, P. C. M. Grim, G. Moessner, M. Sieffert, M. Klapper, K. Müllen, F. C. De Schryver, *Langmuir* **2003**, *19*, 6474–6482.
- [14] E. R. Talaty, J. C. Fargo, *Chem. Commun.* **1967**, *2*, 65.
- [15] P. Cattaneo, M. Persico, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 4739.
- [16] R. S. H. Liu, D. T. Browne, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 42–48.

- [17] W. Fuß, C. Kosmidis, W. E. Schmid, S. A. Truslin, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4273–4277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4178–4182.
- [18] a) D. R. Armstrong, J. Clarkson, W. E. Smith, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17825–17831; b) N. Biswas, S. Umapathy, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5555–5566.
- [19] M. A. Thomson, ArgusLab 4.0, Planaria Software, LCC, Seattle, WA, www.arguslab.com.