

Physikalische Chemie 2004

Die Einzelmolekülspektroskopie hat sich in den letzten Jahren methodisch stetig weiterentwickelt und damit zu neuen Erkenntnissen über die elektronische Struktur von

Halbleiternanokristallen und die elektronische Kopplung zwischen Molekülen geführt.

Magnetisch kontrollierbare Flüssigkeiten eröffnen Einsatzmöglichkeiten in der

Dämpfungstechnik sowie in der lokalen Tumorthherapie. Mikrochips für die Manipulation kleinster Flüssigkeitsmengen halten Einzug in Analytik und Reaktionstechnik.

Einzelmolekülspektroskopie

◆ Vor 16 Jahren wurde über die ersten laserspektroskopischen Experimente mit einzelnen Molekülen bei tiefen Temperaturen berichtet.^{1,2)} Ein Blick auf Ergebnisse der letzten Jahre wird auch hartgesottene Skeptiker davon überzeugen, dass die Einzelmolekülspektroskopie eine Erfolgsgeschichte ist. Sie hat in Physik, Chemie und Biologie Einzug gehalten, wobei diese Diversifizierung Hand in Hand mit methodischen Entwicklungen ging.³⁾

Die konfokale Fluoreszenzmikroskopie (Abbildung 1) ist eine häufig genutzte und sehr flexible Variante; darüber hinaus gibt es eine Reihe von Alternativen zum optischen Nachweis von einzelnen Molekülen, die sich in erster Linie über das zu untersuchende Problem definieren.

Neue Arbeiten versuchen die optische Auflösung in den Bereich molekularer Längenskalen (<10 nm) zu treiben, um Makromoleküle oder Teile davon direkt abzubilden. Dazu bedient man sich der lokalen Feldverstärkung unter einer metallischen Spitze, die mit Licht bestrahlt wird.^{4,5)}

In den vielfältigen Arbeiten finden sich immer wieder gemeinsame Motive, die sich als spezifische Cha-

rakteristika der Einzelmolekülspektroskopie erweisen. So liefert die Verteilung eines physikalischen Parameters mehr Information als deren Momente. Von solchen Verteilungen ausgehend lassen sich Korrelationen zwischen bestimmten Parametern untersuchen. Zeitaufgelöste Experimente erfordern keinen Taktgeber, wie es etwa ein Laserimpuls für ein Ensemble von unkorrelierten Molekülen sein kann. Das „Fluoreszenz-Blinken“ einzelner Emittenten ist ein allgegenwärtiges Beispiel für die interne Synchronisation. Zudem lassen sich selten auftretende Zwischenstufen oder Prozesse nachwei-

sen, die nur eine geringe Quantenausbeute besitzen. Schließlich ist als übergreifendes Charakteristikum die vollständige Eliminierung der Ensemblemittelung zu nennen, womit sich ein neuer Zugang zu statischen und dynamischen Heterogenitäten ergibt.

Es ist daher nicht verwunderlich, dass in den letzten Jahren biologische Makromoleküle, die aufgrund ihrer komplexen Struktur ausgesprochen heterogene Systeme sind, ein bevorzugtes Objekt einzelmolekülspektroskopischer Untersuchungen geworden sind. Hier hat es eine Vielzahl von Fortschritten gegeben, beispielsweise bei der Konformationsanalyse von Proteinen, der Analyse der Protein-DNA-Wechselwirkung sowie der Signaltransduktion.

Im Zentrum dieses Berichtes stehen jedoch physikalisch-chemische Anwendungen der Einzelmolekülspektroskopie.

Lokale Umgebung und Umgebungseinflüsse

◆ Von Beginn an ist es eine wichtige Anwendung der Einzelmolekülspektroskopie gewesen, die lokale Umgebung eines einzelnen Chromophors abzufragen, die sich in seinen spektroskopischen Eigenschaften wider-



Thomas Basché, Jahrgang 1959, studierte Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München und promovierte dort 1990 bei

Christoph Bräuchle. Nach einem Forschungsaufenthalt bei W. E. Moerner am IBM Almaden Research Center in San Jose/USA habilitierte er sich 1995 in München. 1997 nahm er einen Ruf auf einen Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Universität Mainz an. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Einzelmolekülspektroskopie sowie die Synthese und Charakterisierung von organisch-anorganischen Nanohybriden.

spiegelt, z. B. der spektralen Position und Linienbreite oder der Fluoreszenzlebenszeit.

Besonders empfindlich auf die lokale Umgebung und auf ihre Änderungen reagieren die extrem scharfen Null-Phononenlinien einzelner Moleküle bei tiefen Temperaturen.

In einem amorphen Polymer sind Linienverschiebungen einzelner Dotierungsmoleküle durch externen Druck oder externe elektrische Felder aufgrund der starken Unordnung breiten Verteilungen unterworfen. Überraschenderweise ist die Korrelation zwischen der Druck- und der Feldverschiebung wesentlich größer als aus theoretischen Vorhersagen erwartet.⁶⁾ Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass aufgrund kurzreichweitiger Wechselwirkungen die molekulare Struktur eines Chromophores seine Nanoumgebung deutlich stärker mitprägt als bisher angenommen.

Zeitabhängige Fluktuationen der Fluoreszenzlebenszeit einzelner Farbstoffmoleküle lassen Rückschlüsse auf die Segmentdynamik einer Polymermatrix zu. Bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs zeigen Messungen, dass die Filmdicke diese Segmentdynamik beeinflusst.⁷⁾

Da die Dynamik zunimmt, wenn die Makromoleküle in Form eines sehr dünnen Films (50 bis 60 nm) vorliegen, ist zu vermuten, dass dieses Phänomen in Polymerfilmen beliebiger Dicke in grenzflächennahen Regionen auftritt.

Ein Molekül wechselwirkt nicht nur mit der Matrix, in die es eingelagert ist, sondern auch mit Gasmolekülen, die durch diese Matrix diffundieren. Besonderes Augenmerk verdient hierbei der Sauerstoff, der die Hauptursache für irreversibles Photobleichen ist, das für viele Einzelmolekülexperimente das meistens ungewollte Ende bedeutet. Sauerstoff kann jedoch unter bestimmten Bedingungen das Photobleichen von organischen Farbstoffmolekülen sogar verhindern⁸⁾ oder die Fluoreszenz von Halbleiternanokristallen erst aktivieren.⁹⁾ Es ist daher unumgänglich, den Einfluss von Sauer-

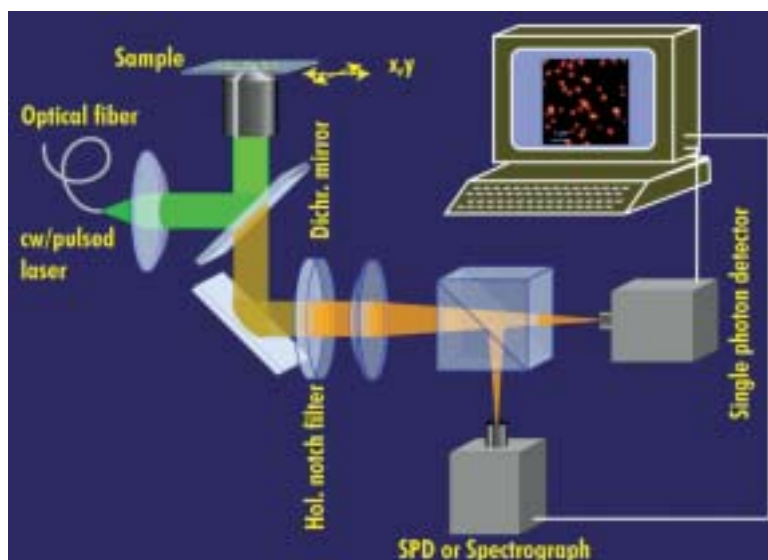


Abb. 1.
Vereinfachte Darstellung eines konfokalen Fluoreszenzmikroskops zur Abbildung und Spektroskopie einzelner Moleküle.

stoff auf die Photophysik und Photochemie einzelner Emitter näher zu bestimmen. Aus solchen Untersuchungen könnte man viel über die Versagensmechanismen von Farbstoffmolekülen lernen, über die wenig bekannt ist.

Halbleiternanokristalle

◆ Da bei entsprechend präparierten Systemen (z. B. CdSe/ZnS) die Elektron-Loch-Rekombination nach optischer Anregung zu Fluoreszenzemission mit hoher Quantenausbeute führt, sind Halbleiternanokristalle ideale Objekte für die Spektroskopie an einzelnen Teilchen. Zudem sind Größe, Form und Kristallinität der Nanokristalle unterschiedlich, obwohl sie sehr monodispers hergestellt werden können. Dies macht Untersuchungen an einzelnen Teilchen geradezu zwingend.

Eine Frage betrifft die diskrete Natur der quantisierten Zustände in Halbleiternanokristallen. Untersuchungen bei tiefen Temperaturen bestätigten, dass die Quantisierung der Zustände in Halbleiternanokristallen zu scharfen, atomartigen Übergängen in der Emission führt. Durch Fluoreszenzanregungsspektroskopie von einzelnen CdSe/ZnS-Nanokristallen ist es nun gelungen,¹⁰⁾ auch die Absorption in angeregten Zuständen abzufragen. Dazu wurde eine Technik entwickelt, die die Anregungsspektren von stören-

den Einflüssen durch das unvermeidbare Blinken und zeitabhängige Linienverschiebungen bereinigt.

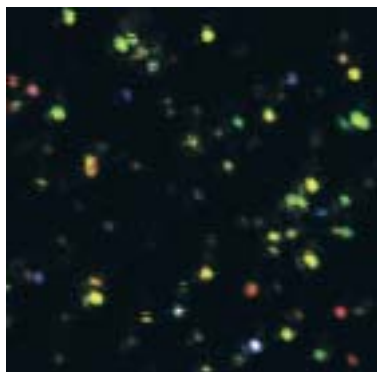
In der Nähe der Bandlücke wurden tatsächlich einige wenige Übergänge mit Linienbreiten von wenigen meV gefunden. Deutlich oberhalb der Bandlücke zeigten die Anregungsspektren jedoch nur ein breites, strukturloses Quasi-Kontinuum, womit zumindest für CdSe-Nanokristalle in diesem Energiebereich die idealisierte Beschreibung im Sinne scharfer, quasi-atomarer Übergänge nicht zutrifft.

Elektronische Kopplung zwischen Molekülen

◆ Die Übertragung elektronischer Anregungsenergie ist ein wichtiger Prozess in Lichtsammelpigmenten und konjugierten Polymeren. Experimente an isolierten multichromophoren Aggregaten liefern Beiträge zum Verständnis der Kopplungsmechanismen und, wie die Struktur der Aggregate und ihre Umgebung diese beeinflussen. Einfache Modellsysteme sind starr verknüpfte molekulare Dimere, in denen sich durch Variation des Abstandes die Stärke der Kopplung einstellen lässt.

Für ein Perylenimid-Dimer wurde eine breite Verteilung der elektronischen Kopplungsstärke gefunden, die von Delokalisierung der Anregungsenergie (kohärente Kopplung) bis zu vollständiger Lokalisierung

Abb. 2.
Falschfarben-Fluoreszenzbild von
photonischen Dräh-
ten, die auf einer
Glasoberfläche ad-
sorbiert wurden.¹²⁾
Die verschiedenen
Farben weisen auf
stark variierende
Übertragungseffi-
zienzen hin.



reicht.¹¹⁾ Diese Verteilung ist auf die für jedes Dimer unterschiedliche Wechselwirkung mit der heterogenen Polymerumgebung zurückzuführen. Strukturelle Fluktuationen können auch Übergänge zwischen delokalisierten und lokalisierten Zuständen bewirken.

Unidirektionale, inkohärente Energieübertragung nach dem Förstermechanismus ist eine langreichweitige Wechselwirkung, die vom Abstand und der Orientierung der Chromophore abhängt. Durch Hybridisierung markierter DNA-Bruch-

stücke konnte ein photonischer Draht aufgebaut werden, in dem fünf spektral unterschiedliche, elektronisch gekoppelte Farbstoffe die Anregungsenergie weiterleiten.¹²⁾ In 10 % der Fälle wurde nach Anregung des „blauen“ Chromophores ein Hüpfen der Anregungsenergie bis hin zum „roten“ Chromophor beobachtet (Abbildung 2). Dies entspricht einer Übertragungseffizienz von 90 %, einer Übertragungslänge von 13,6 nm und einer spektralen Rotverschiebung von 200 nm. Gelänge es, die kaskadierte Energieübertragung weiter zu optimieren und zu kontrollieren, wäre ein wichtiger Schritt in Richtung molekularer Funktionseinheiten getan.

Photooxidation kann bei konjugierten Polymeren zu einem Fallenzustand führen, der die Fluoreszenz der Polymerkette löscht und damit die Funktion von organischen Leuchtdioden beeinträchtigt. Offene Fragen betreffen die Natur des Fallenzustands und den Mechanismus der Energieübertragung zwischen den Einzel-Chromophoren, aus denen die Polymerketten aufgebaut sind. Eine Kombination aus Einzelmolekülspektroskopie und kontrollierter Ladungsinjektion¹³⁾ hat gezeigt, dass es sich bei den primären Photooxidationsprodukten um geladene Spezies handelt, die durch photoinduzierte Ladungsübertragung zwischen dem Polymer und Sauerstoff ($\text{MEH-PPV}^+/\text{O}_2^-$) entstehen.

Wegen der geringen optischen Liniensbreiten und der dadurch möglichen spektralen Unterscheidung der Chromophore innerhalb einer Polymerkette werden konjugierte Polymere immer häufiger bei tiefen Temperaturen untersucht. Tatsächlich finden sich sowohl Emissionsspektren, die von einem einzelnen Chromophor der Kette stammen als auch solche, die auf mehrere an der Emission beteiligte Chromophore verweisen.^{14,15)} Interessanterweise deuten vergleichende Untersuchungen von flexiblen Polymeren und von Polymeren vom Typ der steifen Stäbchen darauf hin, dass weniger die Natur der Chromophore als die Kettenmorphologie die optischen Eigenschaften beeinflusst.¹⁵⁾

Wie die Energieübertragung ist auch die lichtinduzierte Elektronenübertragung ein stark abstandsabhängiger Prozess, bei dem jedoch weniger Abstände im Nanometer- als im Ångström-Bereich eine Rolle spielen. Die Elektronenübertragung löscht die Fluoreszenz, was auch auf der Ebene einzelner Moleküle verfolgt und zur Analyse von strukturellen Fluktuationen verwendet werden kann.¹⁶⁾

In Donor-Akzeptor-funktionalisierten Polyphenylen-Dendrimern wurden Fluktuationen der (reversiblen) Elektronenübertragungsraten auf Zeitskalen zwischen Millisekunden und Sekunden beobachtet.¹⁷⁾ Die schnellen Fluktuationen werden auf Torsionsbewegungen von Phenylringen der Dendronarme zurückgeführt, während für die langsame Dynamik eine Umorientierung der Ketten der Polymermatrix vermutet wird.

Eine aufregende Zukunftsperspektive bietet die – bereits konzeptionell schwierige, aber nicht unmögliche – Kombination von Energie- und Elektronenübertragung, womit sich simultan Abstandsänderungen im Ångström- und im Nanometerbereich in Echtzeit verfolgen ließen.

Einzelphotonen-Lichtquellen und Quantencomputer

◆ In den letzten beiden Jahren hat die Anzahl an Arbeiten zugenommen, die sich Anwendungen von einzelnen Molekülen in der Quantenkryptographie oder in Quantencomputern widmen.

Sichere Übertragungsprotokolle für die Quantenkryptographie erfordern, dass einzelne Photonen die Information übertragen. Einzelne Moleküle sind geeignete Quellen für einzelne Photonen, da die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül gleichzeitig zwei Photonen emittiert, bei Null liegt. Obwohl sich eine Reihe verschiedener Materialien als geeignete Einzelphotonenquellen erwiesen haben,¹⁸⁾ sind noch Fragen zu beantworten, bevor eine Nutzung praktikabel erscheint.

A successful concept

The national chemical societies of nine European countries are co-owners of ChemPhysChem

Latest Impact Factor: 3.316

ChemPhysChem

a premier journal for physical chemistry and chemical physics covering

- Solid-State and Soft-Matter Research
- Electro- and Photochemistry
- Femtochemistry and Nanotechnology
- Complex Systems
- Single-Molecule Research
- Clusters and Colloids
- Catalysis and Surface Science
- Biophysics and Physical Biochemistry
- Atmospheric and Environmental Chemistry

Special Issues in 2005

- Single-Molecule Spectroscopy
- Theoretical Chemistry
- Biospectroscopy

Visit ChemPhysChem online

www.chemphyschem.org

Subscribe now!

For further information and to subscribe please send an E-mail to: subinfo@wiley.com (USA/Canada)

service@wiley-vch.de (Germany/Austria/Switzerland)

cs-journals@wiley.co.uk (all other areas)

Die sehr langen Kohärenzzeiten in der Emission einzelner Moleküle¹⁹⁾ zeigen Perspektiven für ihren Einsatz in einem Quantencomputer auf. Schließlich konnten die optisch ausgelesenen Zustände eines einzelnen Kernspins genutzt werden, logische Quantengatter zu implementieren.²⁰⁾

Thomas Basché

Institut für Physikalische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
thomas.basche@uni-mainz.de

- 1) W. E. Moerner, L. Kador, Phys. Rev. Lett. 1989, 62, 2535.
- 2) M. Orrit, J. Bernard, Phys. Rev. Lett. 1990, 65, 2716.
- 3) W. E. Moerner, D. P. Fromm, Rev. Sci. Instrum. 2003, 74, 3597.
- 4) A. Hartschuh, M. R. Beversluis, A. Bouhelier, L. Novotny, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004, 362, 809.
- 5) J. Gerton, L. A. Wade, G. A. Lessard, Z. Ma, S. Quake, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 180801.
- 6) M. Bauer, L. Kador, J. Chem. Phys. 2004, 120, 10278.
- 7) N. Tomczak, R. A. L. Vallée, E. M. H. P. van Diik, L. Kuipers, N. F. van Hulst, G. J. Vansco, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4748.
- 8) R. Zondervan, F. Kulzer, M. Kol'chenko, M. Orrit, J. Phys. Chem. A 2004, 108, 1657.
- 9) J. Müller, J. Lupton, A. Rogach, J. Feldmann, D. Talapin, H. Weller, Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 381.
- 10) H. Htoon, P. J. Cox, V. I. Klimov, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 187402.
- 11) M. Lippitz, C. G. Hübner, T. Christ, H. Eichner, P. Bordat, A. Herrmann, K. Müllen, T. Basché, Phys. Rev. Lett. 2004, 92, 103001.
- 12) M. Heilemann, P. Tinnefeld, G. Mosteiro, M. G. Parajo, N. F. van Hulst, M. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 6514.
- 13) S. Park, A. J. Gesquiere, J. Yu, P. F. Barbara, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 4116.
- 14) Z. Yu, P. F. Barbara, J. Phys. Chem. B 2004, 108, 11321.
- 15) F. Schindler, J. M. Lupton, J. Feldmann, U. Scherf, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004, 101, 14695.
- 16) H. Yang, G. Luo, P. Karnchanaphanurach, T. Louie, I. Rech, S. Cova, L. Xun, X. S. Xie, Science 2003, 302, 262.
- 17) M. Cotlet, S. Masuo, G. Luo, J. Hofkens, M. van der Auweraer, J. Verhoeven, K. Müllen, X. S. Xie, F. De Schryver, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2004, 40, 14343.
- 18) W. E. Moerner, New Journal of Physics 2004, 6, 88.
- 19) A. Kiraz, M. Ehrl, C. Bräuchle, A. Zumbusch, Appl. Phys. Lett. 2004, 85, 920.
- 20) F. Jelezko, T. Gaebel, I. Popa, M. Domhan, A. Gruber, J. Wrachtrup, Phys. Rev. Lett. 2004, 93, 130501.