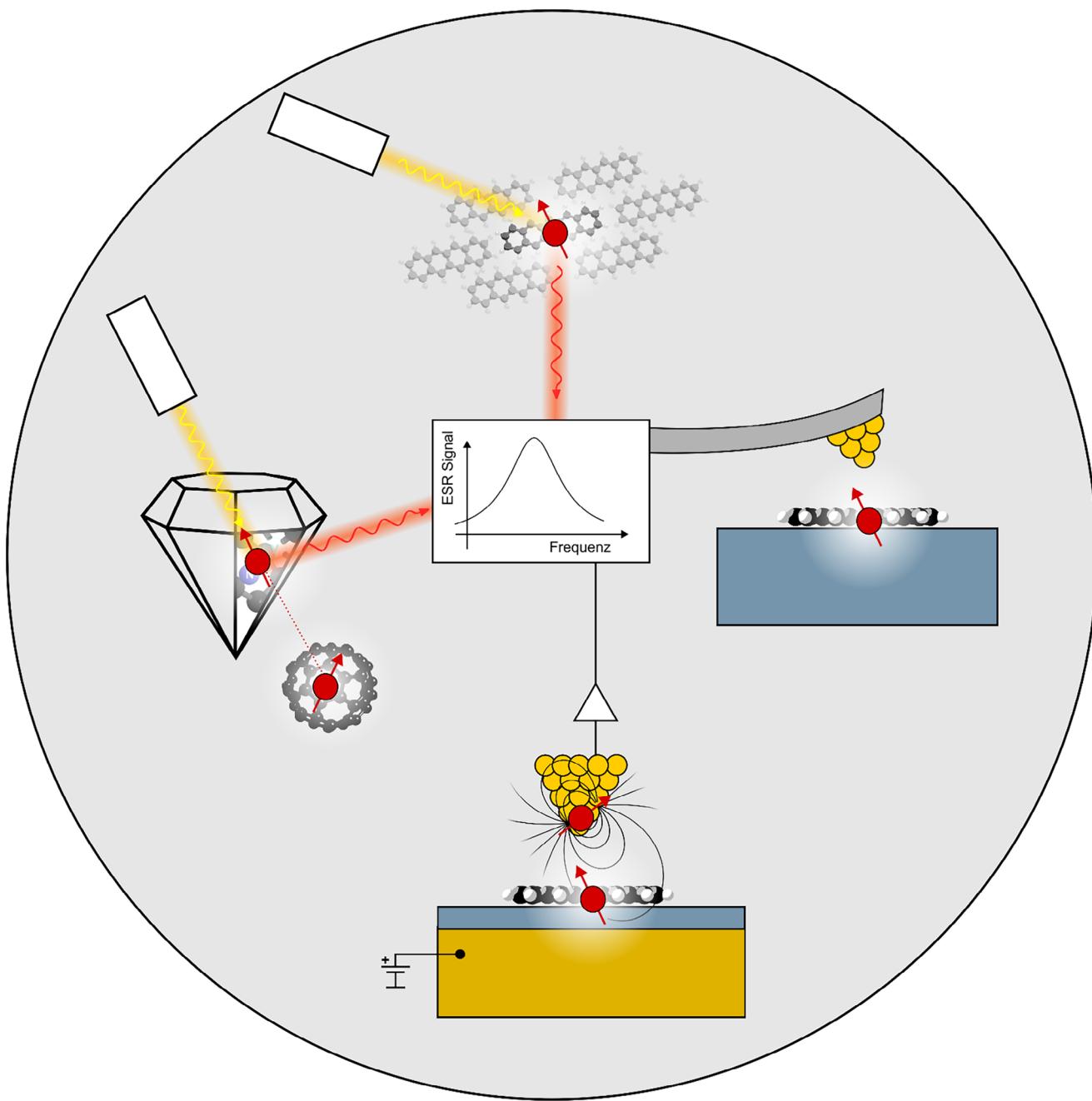


Elektronenspinresonanz an einzelnen Molekülen

Lisanne Sellies* und Jascha Repp*



Zusammenfassung: Elektronenspinresonanz (ESR) ist eine weit verbreitete spektroskopische Methode zur Untersuchung von Systemen mit ungepaarten Elektronenspins, wie beispielsweise molekularen Radikalen. In der Regel sind viele Milliarden Spins erforderlich, um ein ESR-Signal zu erhalten, das dadurch einer starken Ensemblemittelung unterliegt. Das Herunterskalieren der ESR auf einzelne Moleküle ermöglicht es, die Signaturen der Moleküle einzeln zu messen – etwa bei Biomolekülen in ihrer natürlichen Umgebung. Die Einzelmolekül-ESR eröffnet mehrere neue Forschungsrichtungen, unter anderem im Bereich der Quantendetektion mit einem einzelnen Molekül. In den letzten Jahrzehnten wurden vier verschiedene Ansätze der Einzelmolekül-ESR entwickelt, die entweder auf optisch detekterter Magnetresonanz oder auf Rastersondenmikroskopie beruhen. Hier wird ein Überblick über diese vier Ansätze sowie deren Verwendung in wegweisenden Arbeiten vermittelt.

1. Einleitung

Elektronenspinresonanz (ESR, im Englischen auch EPR) ist eine weit verbreitete Methode in der analytischen Chemie. ESR zählt zu den magnetischen Resonanzmethoden, bei denen quantenmechanische Übergänge magnetischer Momente resonant angeregt und detektiert werden. Bei der ESR betreffen diese Übergänge elektronische Spin-Zustände – im Gegensatz zur Kernspinresonanz (NMR), bei der Kern-Spin-Übergänge untersucht werden.

Konventionelle ESR wird zur Bestimmung der Struktur großer Moleküle, der Dynamik von Spin-Zentren und der räumlichen Verteilung von Elektronenspins eingesetzt. Die Anwendungen reichen von der Defektanalyse in Kristallstrukturen über die Strukturbestimmung großer Biomoleküle bis hin zur Medizin.^[1] Da Quantensysteme mittels ESR kohärent angeregt werden können, kann sie auch in der spinbasierten Quanteninformatik eingesetzt werden.^[2] ESR ist somit für diverse Forschungsfelder von der analytischen Chemie über Bioimaging und Medizin bis hin zur Quantentechnologie von Relevanz.

[*] Dr. L. Sellies

IBM Research Europe – Zurich, Säumerstrasse 4, Rüschlikon 8803, Switzerland
E-mail: lisanne.sellies@ibm.com

Prof. J. Repp
Institute of Experimental and Applied Physics and Regensburg Center for Ultrafast Nanoscopy, University of Regensburg, Regensburg, Germany
E-mail: jascha.repp@ur.de

© 2025 Die Autoren. Angewandte Chemie veröffentlicht von Wiley-VCH GmbH. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der [Creative Commons Attribution License](#), die jede Nutzung des Beitrages in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert wird.

Doch welche potenziellen Vorteile bietet ESR an einzelnen Molekülen? Der offensichtlichste ist, dass bei der Detektion eines einzelnen Moleküls keine Ensemblemittelung stattfindet. Diese Mittelung führt zu einer Verbreiterung der Spektren, wobei feine, aber molekülspezifische Details durch inhomogene Verbreiterung verborgen bleiben können. Zudem unterscheidet sich die molekulare Umgebung von Molekül zu Molekül, sodass Wechselwirkungen mit der Umgebung in Ensemblemessungen nur schwer zu quantifizieren sind. Darüber hinaus könnte man möglicherweise zukünftig mittels ESR-basierter Bildgebung auf Einzelmolekülebene einzelne markierte Moleküle sichtbar machen und räumlich verfolgen. ESR an einzelnen Molekülen könnte auch als Sonde in der sogenannten Quantensoristik^[3] eingesetzt werden, bei der nicht das Molekül selbst, sondern Spins in dessen Umgebung das eigentliche Untersuchungsobjekt darstellen. Für derartige Anwendungen ist als erster Schritt die Detektion einzelner Spins entscheidend. Für die spinbasierte Quanteninformatik eröffnet die Einzelmolekül-ESR neue Möglichkeiten, da die Realisierung eines universellen Quantencomputers die gezielte Kontrolle der Verschränkung einzelner Qubits erfordert – was im Ensemble nur sehr begrenzt umsetzbar ist.^[4,5]

2. Allgemeine Konzepte der ESR

Die konventionelle Elektronenspinresonanz (ESR) beruht auf der Absorption elektromagnetischer Strahlung im Hoch- bzw. Radiofrequenzbereich (RF^[1]), welche Spinübergänge treibt – ein Phänomen, das erstmals 1945 experimentell von Zavoisky demonstriert wurde.^[6] Um die Absorption elektromagnetischer Strahlung nachweisen zu können, ist eine gewisse Stoffmenge erforderlich. In der Regel liegt die Nachweisgrenze bei etwa 10^9 bis 10^{14} Molekülen, wobei in besonders aufwendigen und spezialisierten Experimenten auch wenige Dutzend Moleküle detektiert werden konnten.^[7] Bevor wir vorstellen, wie eine Empfindlichkeit erreicht werden kann, die die Detektion einzelner Spins ermöglicht, wollen wir zunächst die allgemeinen Prinzipien der ESR erläutern.

2.1. Funktionsprinzip der ESR

Wie oben erwähnt, beruht die ESR im Wesentlichen auf der resonanten Anregung eines quantenmechanischen Übergangs zwischen zwei Energieniveaus. Dies erfordert (i) das Vorhandensein von (mindestens) zwei Spinzuständen mit unterschiedlichen Energien, was in der Regel durch Anlegen eines statischen Magnetfelds B erreicht wird, und (ii) die Möglichkeit, den Übergang zwischen diesen Zuständen – wie oben beschrieben – zu treiben (siehe Abbildung 1a).

¹ Obwohl im Deutschen der Begriff Hochfrequenz mit dem Abkürzung HF gebräuchlicher ist, verwenden wir hier im Hinblick auf die englische Primärliteratur RF. Ähnlich handhaben wir es mit anderen Abkürzungen.

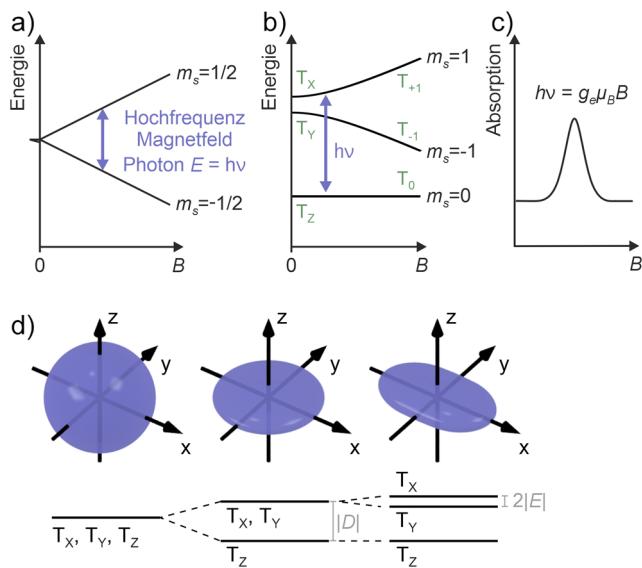


Abbildung 1. a, b) Energieschemata in der ESR. Ein Hochfrequenzfeld kann Übergänge zwischen Spinzuständen treiben, wenn die Photonenenergie $h\nu$ der Energiedifferenz zwischen den Spinzuständen entspricht. Dargestellt ist dies für Zeeman-aufgespaltene Spinzustände eines $S = \frac{1}{2}$ (a) und eines $S = 1$ Systems (b) im äußeren statischen Magnetfeld B . Wenngleich die Richtung des Feldes relativ zur Molekülorientierung eine Rolle spielt, zeigt die schematische Darstellung nur eine exemplarische Feldrichtung. c) Ein konventionelles ESR-Spektrum wird gemessen, indem B bei fester Frequenz (oder umgekehrt) variiert wird. In Resonanz absorbiert das System die RF-Strahlung (wobei in der konventionellen kontinuierlichen ESR die Signaldetektion meist differentiell erfolgt, sodass die Signale stattdessen als Ableitungen der Resonanzkurve erscheinen). d) Darstellung der Nullfeldaufspaltung durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zweier ungepaarter Elektronen. Aufgrund der Anisotropie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung spielt die Orientierung der Spins im Raum eine Rolle. Während bei einer kugelförmigen Dichtenverteilung der wechselwirkenden Dipole die Entartung der drei Tripletts unter den Zuständen bei $B = 0$ erhalten bleibt, wird sie bei zylindrischer und anderen Dichtenverteilungen geringerer Symmetrie sukzessive wie dargestellt aufgehoben. Die Nullfeldaufspaltung wird typischerweise durch die Parameter D und E beschrieben. Panel d ist aus Ref. [16] übernommen; Lizenz CC-BY 4.0.

Das treibende Wechselfeld bei Radiofrequenzen (RF) wirkt jedoch in beide Richtungen gleichermaßen: Der Übergang von Zustand $|0\rangle$ nach $|1\rangle$ erfolgt mit der gleichen Rate wie der von $|1\rangle$ nach $|0\rangle$. Daher ist (iii) eine unterschiedliche Anfangsbesetzung der beiden Zustände erforderlich, damit die Anregung überhaupt eine Besetzungsänderung bewirken kann. Dieser Besetzungsunterschied kann entweder im thermischen Gleichgewicht vorliegen oder durch gezielte Präparation des Spinsystems im Nicht-Gleichgewicht erzeugt werden.

Schließlich wird (iv) ein Detektionsprinzip benötigt, so dass die durch das RF-Feld induzierten Besetzungsänderungen in ein messbares Signal resultieren. In der konventionellen ESR erfolgt diese Detektion – wie bereits erwähnt – durch Messung der Absorption (siehe Abbildung 1c).

Diese Überlegungen definieren vier Anforderungen (i–iv) an die ESR, die je nach Methode auf unterschiedliche Weise erfüllt werden. So unterscheidet sich beispielsweise die Detektion in der Einzelmolekül-ESR von der klassischen Absorptionsmessung. Bei Methoden, die nicht auf Absorption beruhen, spiegelt sich das Detektionsprinzip häufig auch im Namen wider – etwa bei der optisch detektierten Magnetresonanz (ODMR)^[8–10] oder der elektronisch detektierten Magnetresonanz (EDMR).^[11–15]

2.2. ESR-Energieniveauschema

Das Energiediagramm bzw. Termschema des Spinsystems ist für die ESR von zentraler Bedeutung, da es die nicht entarteten Zustände definiert, auf denen die ESR beruht, und die die Resonanzbedingung festlegen. Die wichtigsten Wechselwirkungen, die das Niveauschema bestimmen, sind die Zeeman-Wechselwirkung mit einem externen Magnetfeld, die Austauschwechselwirkung, die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung sowie verschiedene Beiträge der Hyperfeinwechselwirkung mit Kernspins.

Von diesen haben insbesondere die Zeeman-Energie und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Elektronen innerhalb eines einzelnen Moleküls die passende



Lisanne Sellies studierte Chemie an der Radboud-Universität in den Niederlanden, wo sie Forschungsarbeiten auf dem Gebiet der Kernspinresonanzspektroskopie durchführte. Anschließend wechselte sie in das Forschungsfeld der Rastersondenmikroskopie, in dem sie ihre Promotion in der Arbeitsgruppe von Jascha Repp an der Universität Regensburg absolvierte. Sie wechselte 2024 als Postdoktorandin in die Gruppe von Leo Gross zu IBM Research Europe – Zürich, wo weiterhin Untersuchungen einzelner Moleküle auf isolierenden Oberflächen mittels Rasterkraftmikroskopie im Vordergrund stehen.



Jascha Repp studierte Physik an der Freien Universität Berlin, wo er 2002 seine Promotion abschloss. Im Anschluss arbeitete er als Postdoktorand in der Gruppe von Gerhard Meyer am IBM Forschungslabor in Rüschlikon bei Zürich. Seit 2007 ist er Professor für Physik an der Universität Regensburg. Sein Forschungsinteresse gilt der Untersuchung einzelner Atome, Moleküle und Nanostrukturen auf Oberflächen mit Rastersondenmikroskopie (SPM) sowie der Entwicklung von neuen SPM-basierten Methoden für diese Systeme.

Größenordnung, um Energieunterschiede zu bewirken, die mit ESR gut zugänglich sind. Die Austauschwechselwirkung zwischen Elektronen desselben Moleküls ist dagegen typischerweise deutlich stärker. Die übrigen Wechselwirkungen bestimmen die Detailstruktur der Spektren oder ermöglichen die Kopplung des Spinsystems an seine atomare Umgebung.

Für Spin-Dublett-Systeme mit einem einzigen ungepaarten Elektronenspin bedeutet Obiges: ESR erfordert ein statisches äußeres Magnetfeld B , das die beiden Spinzustände mit magnetischen Quantenzahlen $m_S = -\frac{1}{2}$ und $m_S = \frac{1}{2}$ gemäß dem Zeeman-Term des Hamilton-Operators aufspaltet: $H_Z = g\mu_B S \cdot B$.

Dabei bezeichnen g den Landé-Faktor, μ_B das Bohrsche Magneton, S den Elektronenspinoperator und B das Magnetfeld (siehe Abbildung 1a).

Moleküle in Triplett-Zuständen (oder mit höherer Multiplizität) zeigen eine intrinsische Nullfeldaufspaltung der Tripletz-Unterzustände (siehe Abbildung 1b), die überwiegend auf die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zurückzuführen ist.^[17] Letztere ist stark anisotrop, also richtungsabhängig: Für eine gegebene Spinrichtung hängt die Stärke der Dipol-Dipol-Wechselwirkung stark von der relativen räumlichen Position der beiden Spins ab – je nach Anordnung ändert sich sogar das Vorzeichen.

Die räumliche Verteilung der Elektronenspins ergibt sich aus den Orbitaldichten der beiden wechselwirkenden ungepaarten Elektronen. In einem typischen Molekül unterscheiden sich diese Dichten entlang der drei Molekülachsen. Aus der Anisotropie der Dipol-Dipol-Wechselwirkung und der inhomogenen Orbitaldichten ergibt sich eine Energieaufspaltung der drei Nullfeld-Unterzustände im Bereich von Mikroelektronenvolt (siehe Abbildung 1d).

Da die Dichteverteilung der Spins ausschlaggebend für die Nullfeldaufspaltung ist, stellt letztere einen charakteristischen Fingerabdruck der Orbitalverteilungen – und damit der Molekülidentität – dar. Aus demselben Grund sind die Quantisierungsachsen der Tripletz-Zustände im Nullfeld an die realen Raumrichtungen des Moleküls gebunden. Die Nullfeldaufspaltung lässt sich als zusätzlicher Term $H_{ZF} = \mathbf{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{S}$ im Hamiltonoperator schreiben, wobei \mathbf{D} der Dipol-Dipol-Wechselwirkungstensor ist. Dieser lässt sich durch zwei Werte parametrisieren: die axiale Komponente D und die rhombische Komponente E . Dank der Nullfeldaufspaltung kann ESR auch ohne äußeres Magnetfeld durchgeführt werden.

Hyperfeinwechselwirkungen, also die Kopplung der Kernspins an die Elektronenspins, ergeben einen zusätzlichen kleinen Energiebeitrag und liefern somit Informationen über das Kernspin-System des Moleküls. Die Hyperfeinwechselwirkung trägt bei ESR-Spektren im Nullfeld nur in zweiter Ordnung bei. Wie in Abbildung 2 dargestellt, führt die Hyperfeinwechselwirkung mehrerer Kernspins zu einer asymmetrischen Linienform.^[18]

Da Hyperfeinwechselwirkungen die Kernspins mit dem Elektronenspinsystem koppeln, ermöglichen sie – vereinfacht gesagt – auch die Nutzung der ESR für Kernspinresonanzuntersuchungen. Dies resultiert in einer Methode, die als Elektron-Kern-Doppelresonanz (ENDOR) bezeichnet wird.

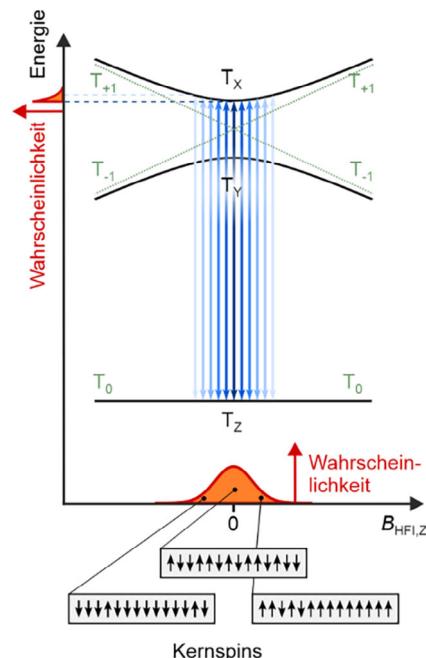


Abbildung 2. Schematische Darstellung zur Erklärung der asymmetrischen Linienform, die durch Hyperfeinwechselwirkung mit mehreren Kernspins entsteht. Die Hyperfeinwechselwirkung kann als ein effektives Magnetfeld B_{HFI} angesehen werden (hier wird vereinfachend nur die z-Komponente betrachtet), das auf die Elektronenspins wirkt, und dadurch die Energien der Tripletz-Zustände beeinflusst. Die fluktuierenden Kernspin-Konfigurationen führen zu einer Verteilung der Energiewerte und damit zu einer Verteilung von möglichen RF-Übergängen (blaue Pfeile), die die Resonanzbedingung erfüllen. Gewichtet mit der entsprechenden Wahrscheinlichkeitsverteilung ergibt sich daraus eine asymmetrische Linienform (oben links). Übernommen aus Ref. [16]; Lizenz CC-BY 4.0.

2.3. Kohärenz und Bloch-Kugel-Darstellung

Ein Spin-Manipulationsprozess in der ESR umfasst sowohl Aspekte der quantenmechanischen Kohärenz als auch der Dekohärenz. Einerseits ist die Spin-Manipulation an sich eine kohärente Manipulation des Quantenzustands. Andererseits führt die Dephasierung der einzelnen Spins zu einer Dekohärenz im Ensemble. Obwohl es in Einzelspin-Experimenten kein Ensemble von Spins gibt, repräsentiert das experimentelle Signal typischerweise einen Mittelwert über viele aufeinanderfolgende Spin-Manipulationen. Das Ergebnis entspricht somit einem wiederholt durchgeföhrten Experimenten-Ensemble, sodass eine theoretische Beschreibung analog zu einem Ensemble von vielen Teilchen erfolgen kann. Da die theoretische Beschreibung analog zu konventioneller ESR verläuft, verweisen wir auf die vorhandene Literatur.^[19,20]

Die Bloch-Kugel ist eine äußerst nützliche Darstellung eines Quantenzustands eines Zwei-Niveau-Systems, die sowohl Kohärenz als auch Dekohärenz umfasst. In dieser – ideal für ESR geeigneten – Darstellung wird jeder reine Zustand durch einen sogenannten Bloch-Vektor beschrieben, der auf der Oberfläche der Bloch-Kugel endet, wobei die

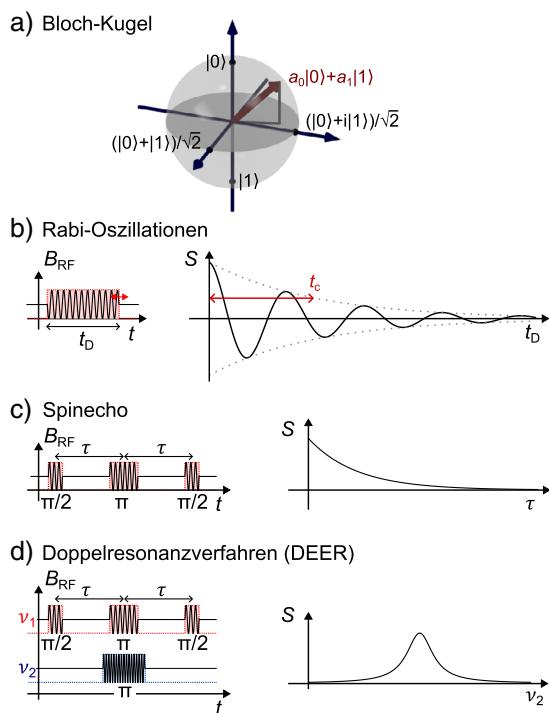


Abbildung 3. a) Darstellung eines Quantenzustands eines effektiven Zwei-Niveau-Systems (Niveaus $|0\rangle$ und $|1\rangle$) als Bloch-Vektor (rot) auf einer Bloch-Kugel. Einige Quantenzustände sind beispielhaft markiert. b) Resonante Anregung führt zu einer Oszillation der Population zwischen den beiden Niveaus in Abhängigkeit von der Pulsdauer t_D , den sogenannten Rabi-Oszillationen. Die abfallende Einhüllende des Signals S spiegelt das Abklingen der Spin-Polarisation wider. c) Zur Messung der Dephasierung des Spinsystems werden Spin-Echo-Experimente durchgeführt, bei denen ein Teil der während einer ersten Phase auftretenden Dephasierung in einer zweiten Phase refokussiert wird. Je nach experimentellen Bedingungen ist der letzte $\pi/2$ -Puls entweder notwendig oder kann weggelassen werden. d) In Doppelresonanz-Experimenten werden Pulse mit unterschiedlichen Trägerfrequenzen überlagert, wobei jeder Puls resonant mit einem anderen Spin ist, z. B. einem Observer-Spin (1) und einem gekoppelten Pump- (oder Drive-) Spin (2). Für solche Experimente existieren viele verschiedene Pulsschemata.

beiden Eigenzustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$ an den beiden Polen liegen, wie in Abbildung 3a veranschaulicht. Die polaren und azimutalen Winkel kodieren die Anteile von $|0\rangle$ und $|1\rangle$ des Quantenzustands Ψ einschließlich ihrer Phasenbeziehung. Eine kohärente Manipulation von Ψ ist daher durch eine Veränderung dieser Winkel gekennzeichnet. Die Bezeichnungen von $\pi/2$ - oder π -Pulsen in der gepulsten ESR beziehen sich auf diese Winkeländerungen. Dekohärenz kann durch einen Bloch-Vektor dargestellt werden, der kürzer als der Radius der Kugel ist: Der Vektor bezeichnet nur den kohärenten Anteil des Quantenzustandes.

Die Abnahme der Spinpolarisation erfolgt auf zwei verschiedene Arten: Die Eigenzustände zerfallen mit charakteristischen Lebensdauern in andere Eigenzustände des Systems. Dieser Prozess stellt die Boltzmann-Verteilung mit einer Relaxationszeit T_1 wieder her. Unabhängig davon besitzt eine kohärente Überlagerung zweier Eigenzustände

eine bestimmte relative Phase der Beiträge der Zustände $|0\rangle$ und $|1\rangle$. In einem Ensemble kann die Phase der einzelnen Einheiten des Ensembles mit einer Relaxationszeit T_2 ihre Kohärenz verlieren. Während T_1 und T_2 streng genommen die jeweiligen Relaxationszeiten bezeichnen, werden diese Symbole oft auch für die zugrunde liegenden Prozesse verwendet. Aufgrund der Konstruktion der Bloch-Kugel beeinflusst T_1 die vertikalen und T_2 die horizontalen Komponenten des Bloch-Vektors.

2.4. Gepulste ESR

Durch die Anwendung der RF-Anregung in Form von Pulsen kann die Kohärenz genutzt werden, um gezielt auf spezifische Elektronenspin-Wechselwirkungen empfindlich zu sein und die entsprechenden Relaxationszeiten zu bestimmen. Die zentralen Konzepte, die für die Einzelmolekül-ESR relevant sind, werden im Folgenden beschrieben.

Wie bereits oben erwähnt, treibt das RF-Feld den kohärenten Übergang der Population zwischen zwei Quantenzuständen. Beginnt man mit einem Populationsungleichgewicht und treibt den Übergang nur für eine kurze Pulsdauer, so kann beobachtet werden, wie die Population zwischen den beiden Zuständen oszilliert. Diese sogenannten Rabi-Oszillationen können durch Variation der Dauer des RF-Pulses gemessen werden (siehe Abbildung 3b). Rabi-Oszillationen können als grobes Maß für die Kohärenzzeit dienen, wobei allerdings das RF-Feld selbst einen starken Einfluss auf die Kohärenzzeit hat. Daher hängt das Abklingen der Oszillationen von der Leistung des verwendeten RF-Pulses ab.^[21,22]

Die Relaxation der transversalen Komponente des Spins, die sogenannte T_2 -Relaxation, kann mit einem Zwei-Puls-Experiment – dem sogenannten Hahn- oder Spin-Echo – genau gemessen werden, wie in Abbildung 3c dargestellt. Nach der Anwendung eines $\pi/2$ -Pulses wird der Bloch-Vektor in die Transversalebene gedreht. Während der anschließenden Evolutionszeit τ_1 ohne treibendes Feld präzidiert der Spin frei mit seiner Larmorfrequenz. Diese Larmorfrequenz hängt von der Spinkonfiguration in der Umgebung ab, z. B. von den Kernspins. Unterschiedliche Moleküle (oder dasselbe Molekül zu verschiedenen Zeitpunkten) haben verschiedene Larmorfrequenzen und werden folglich dephasieren. Danach wird ein π -Puls angewendet, der den Bloch-Vektor umkehrt und damit auch in der Transversalebene dreht. Dadurch wird während einer abschließenden Evolutionszeit τ_2 die Spinpräzession umgekehrt, sodass sich die Spins bei $\tau = \tau_1 = \tau_2$ wieder rephasieren und ein Echo-Signal entsteht. Das Echo kann als Änderung der Population durch einen abschließenden $\pi/2$ -Puls detektiert werden. Falls während des Vorgangs ein T_2 -Relaxationsprozess auftritt, verändert sich die Larmorfrequenz und reduziert damit das gemessene Echo-Signal. Die T_2 -Relaxationskonstante kann durch Variation der Dauer der Evolutionszeiten τ bestimmt werden.

Gepulste ESR kann auch genutzt werden, um weitere Spins zu messen, die an die beobachteten Spins gekoppelt

sind. Zu diesem Zweck kann in einem Doppelresonanz-Experiment eine Doppel-Elektron-Elektron-Resonanz (DEER) Pulsssequenz verwendet werden. Eine mögliche Implementierung einer solchen Pulsssequenz ist in Abbildung 3d gezeigt. Sie besteht aus einem Spin-Echo, das auf den sogenannten Observer-Spin angewendet wird, sowie einem π -Puls, der auf den gekoppelten Spin (Pump- oder auch Drive-Spin genannt) gleichzeitig mit dem π -Puls auf den Observer-Spin einwirkt. Dieses Spin-Echo refokussiert die Dephasierung, die durch Elektronen- und Kernspins in der Umgebung verursacht wird, wie oben beschrieben. Aufgrund des Pulses auf den gekoppelten Spin wird die Dephasierung durch diesen Spin jedoch nicht refokussiert, was die Phase des Observer-Spins beeinflusst. Dies kann als Änderung der Spinpopulation des Observer-Spins durch einen abschließenden $\pi/2$ -Puls auf den Observer-Spin detektiert werden. Durch Variation der Frequenz des Pulses auf den gekoppelten Spin kann dessen ESR-Signal über den Observer-Spin gemessen werden. DEER-Pulsssequenzen können zudem zur Quantifizierung der Kopplung zwischen Observer-Spin und gekoppeltem Spin verwendet werden.

3. Überblick über die Einzelmolekül-ESR

Die wichtigste Voraussetzung für Einzelmolekül-ESR ist die Sensitivität, das Signal eines einzelnen Spins nachzuweisen. Einzelspin-Systeme können nicht nur in molekularen Systemen realisiert werden, sondern auch in Quantenpunkten oder einzelnen Atomen. Tatsächlich wurde die Einzelspin-Empfindlichkeit in vielen Experimenten entwickelt, die sich nicht unbedingt mit einzelnen Molekülen befassten^[11–15,18,23–26] und hier nicht weiter behandelt werden. Entscheidend ist, dass für die Einzelspin-Empfindlichkeit eine grundsätzlich andere Nachweismethode erforderlich ist, nämlich die Kopplung des Spin-Übergangs an eine Eigenschaft, die empfindlicher detektiert werden kann.

Die optisch detektierte Magnetresonanz (ODMR) erfolgt über Lumineszenz, deren Wirkungsquerschnitte um mehrere Größenordnungen größer sind als die der Mikrowellenabsorption,^[27] was Einzelspin- und auch Einzelmolekül-Empfindlichkeit ermöglicht. ODMR ist daher eine der hier behandelten Techniken. Mittels ODMR können zudem Stickstoff-Fehlstellenzentren (NV-Zentren) in Diamant verwendet werden, um Spins in einzelnen Molekülen zu detektieren. Darüber hinaus existieren zwei Rastersonden-basierte ESR-Ansätze, die entweder auf der Messung der Spinpolarisation selbst (mittels spinpolarisierter Rastertunnelmikroskopie, STM) oder einzelner Elektronenladungen (mittels Rasterkraftmikroskopie, AFM) beruhen. Während in ESR-STM und NV-Zentrum-basierter ODMR Moleküle mit einem einzelnen ungepaarten Elektronenspin untersucht wurden, wurden in ESR-AFM und Einzelmolekül-ODMR Moleküle im Triplet-Zustand ($\text{Spin} = 1$) untersucht. In letzteren Techniken wurde typischerweise kein statisches Magnetfeld angelegt. ESR im Nullfeld bei Spins im angeregten Triplet-Zustand ist weit weniger verbreitet als ESR im externen Magnetfeld, so dass dieser Aspekt oft namensgebend ist.^[17]

Tabelle 1 bietet einen Überblick über die existierenden Einzelmolekül-ESR-Techniken und vergleicht zentrale Aspekte und Parameter.

4. Optisch detektierte Magnetresonanz

4.1. Einzelmolekül-Fluoreszenz

ODMR beruht auf der Detektion von ESR-Signalen über Fluoreszenz. Voraussetzung für ODMR an Einzelmolekülen ist daher die optische Anregung und Detektion eines einzelnen Moleküls, was von Moerner et al.^[28] und Orrit et al.^[29] demonstriert wurde. Sie führten Messungen an Pentacen-Molekülen durch, die in einem p-Terphenyl-Wirtskristall eingebettet waren. Pentacen wurde optisch vom Singulett-Grundzustand S_0 in den ersten angeregten Singulettzustand S_1 angeregt. Da jedes Molekül in einem Wirtskristall aufgrund von Defekten in der Kristallstruktur in eine leicht unterschiedliche Umgebung eingebettet ist, ist dieser $S_0 \rightarrow S_1$ Übergang inhomogen verbreitert.^[18,29] Bei Flüssighelium-Temperaturen ist die homogene Linienbreite eines einzelnen Moleküls viel schmäler als die inhomogene Linienbreite eines Ensembles. Ein Molekül kann dann optisch einzeln angesprochen werden, indem die Anregung in der Seitenflanke des inhomogen verbreiterten $S_0 \rightarrow S_1$ Übergangs mit einem engen Laserfokus (ca. 5 μm)^[18,29] auf einer dünnen Kristallplatte (typische Dicke etwa 10 μm)^[27] mit sehr geringer Molekulkonzentration (10^{-7} – 10^{-9} mol/mol)^[27] kombiniert wird. Nach der optischen Anregung kann das vom $S_1 \rightarrow S_0$ Übergang dieses Moleküls emittierte Photon detektiert werden. Dieser Lumineszenzyklus $S_0 \rightarrow S_1$ und $S_1 \rightarrow S_0$ läuft wiederholt ab, und die über viele Zyklen gemittelte Fluoreszenzintensität wird gemessen.

4.2. Einzelmolekül-ODMR

Köhler et al.^[18] und Wrachtrup et al.^[30] nutzten diese Fluoreszenzdetektion eines einzelnen Pentacen-Moleküls, um ESR im Nullfeld für den Triplet-Zustand durchzuführen. Im Falle von Pentacen besteht eine signifikante Wahrscheinlichkeit, den dunklen Triplet-Zustand T_1 über einen Multiplizitätswechsel (Intersystem Crossing – ISC) vom S_1 -Zustand aus zu besetzen (siehe Abbildung 4a). Die ISC-Raten in die drei Nullfeld-Unterzustände sind unterschiedlich, wodurch ein Populationsunterschied zwischen den im Nullfeld aufgespaltenen Unterniveaus entsteht (Anforderungen i und iii). Dies ist ein Nicht-Gleichgewichtszustand, sodass die Methode nicht auf niedrige Temperaturen angewiesen ist, um einen Populationsunterschied zu erreichen (während die Einzelmolekül-Fluoreszenz jedoch niedrige Temperaturen erfordert). ESR-Übergänge zwischen den optisch besetzten Triplet-Unterniveaus können mittels eines RF-Magnetfeldes getrieben werden, wobei das Magnetfeld mit einer Einzelschleifen-Spule erzeugt wird (Anforderung ii). Da die drei Triplet-Unterniveaus unterschiedliche Lebensdauern besitzen, führt das Treiben der ESR-Übergänge

Tabelle 1: Überblick über die bestehenden Einzelmolekül-ESR-Methoden

	ODMR	NV-Zentren	ESR-STM	ESR-AFM
Untersuchter Spin-Zustand	angeregter Triplettzustand	Doublett Grundzustand (unter Verwendung des NV-Triplet-Grundzustands)	Doublett Grundzustand	angeregter Triplettzustand
Wichtige Meilensteine	Erste ESR und gepulste ESR an einzelnen Molekülen Unterscheidung einzelner Isotopomere	Einzmolekül-Nachweis bei Zimmertemperatur Einzmoleküldynamik	Sub-Ångström-Magnet-Resonanzabbildung Einzmolekül-ESR-basierter Quantensensor	Lokalisierung einzelner Isotopomere Lange Kohärenzzeiten
Dominierender Aufspaltungsmechanismus	Nullfeld	Zeeman (Molekül)	Zeeman	Nullfeld
Populationsunterschied gegeben durch Magnetfeldbereich ^{b)}	Optisches Spin-Pumpen ^{a)} 0–10 mT 1.5–1.8 K RF-Feld ^{b)}	Optisches Spin-Pumpen (NV) ^{a)} 10–100 mT Zimmertemperatur Wellenleiter	Thermisch oder Spin-Transfer-Torque Bis zu 2.5 T 0.4–4.5 K Elektrisches Feld kombiniert mit magnetischer Spalte	Triplet-Lebensdauern 0 T 8 K Streifenleiter
Nachweis	Fluoreszenz	Fluoreszenz	Magneto-resistives Tunneln	Spin-zu-Ladung-Konversion und Kraft

^{a)} bezieht sich auf optisches Pumpen, gefolgt von spinabhängiger Relaxation (und nicht auf die selektive Anregung spezifischer Spinübergänge durch zirkular polarisiertes Licht). ^{b)} die Angaben beziehen sich auf den experimentell untersuchten Parameterbereich für Einzmolekül-Messungen und nicht auf fundamentale physikalische Grenzen.

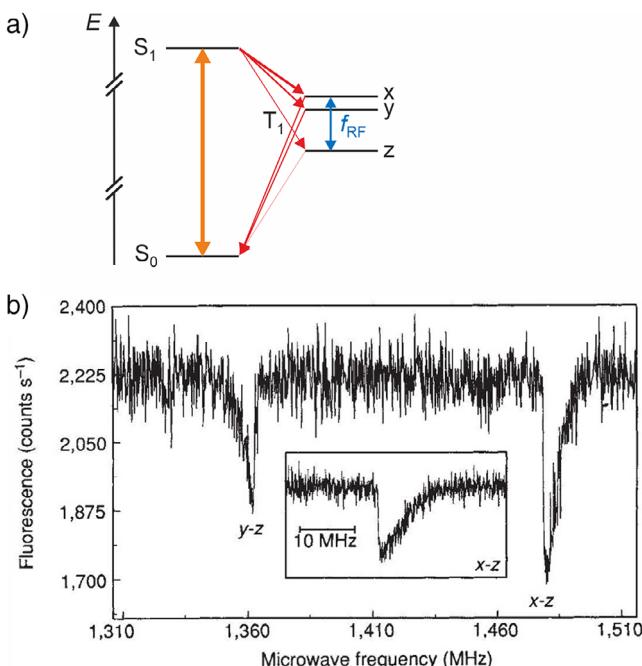


Abbildung 4. a) Energieniveauschema von Pentacen im Nullfeld, das die Übergänge während einer ODMR-Messung zeigt. Der orangefarbene Doppelpfeil kennzeichnet die optische Anregung und Lumineszenz, die roten Pfeile die nichtstrahlenden Multiplettzuständenwechsel (Intersystem Crossing) und der blaue Pfeil die RF-Anregung. Es ist zu beachten, dass höherliegende Triplettzustände beteiligt sein können, hier jedoch nicht dargestellt.^[31] Nach einer Abbildung aus Ref. [32]. b) ODMR-Spektrum eines einzelnen Pentacen-Moleküls, das die ESR-Signale zeigt, die den beiden angegebenen Übergängen zwischen Triplettzuständen entsprechen. Abbildung mit Genehmigung aus Ref. [30].

zu einer Änderung der gesamten Triplett-Lebensdauer und damit der durchschnittlichen Population des optisch inaktiven Zustands.^[18,30] Dies wiederum verändert die Fluoreszenzintensität, welche detektiert wird (Anforderung iv). Ein resultierendes ESR-Spektrum eines einzelnen Pentacen-Moleküls ist in Abbildung 4b dargestellt.

Basierend auf dieser Methode an Pentacen-Molekülen wurden zahlreiche faszinierende experimentelle Ergebnisse auf Einzmolekül-Ebene erzielt.

4.3. Hyperfeinwechselwirkung mit einem einzelnen Kernspin

Die asymmetrischen Linienformen in den ODMR-Spektren einzelner Pentacen-Moleküle (Abbildung 4b) resultieren aus der Hyperfeinkopplung der Elektronenspins an die vierzehn Protonenstarts, wie in Abbildung 2 dargestellt. Da die Hyperfeinwechselwirkung von der Kernidentität abhängt, können verschiedene Isotopomere anhand ihrer Spektren unterschieden werden: Moleküle mit einem einzelnen ¹³C-Kohlenstoff in protoniertem^[33] und deuteriertem^[34] Pentacen sowie Moleküle mit einem einzelnen ¹H in ansonsten vollständig deuteriertem Pentacen^[32] konnten identifiziert werden.

Für Moleküle, bei denen ein einzelner Kern die Hyperfeinaufspaltung dominiert, konnte diese durch Messung von ODMR-Spektren bei einem kleinen angelegten Magnetfeld (bis zu 10 mT) aufgelöst werden. Die Zuordnung zu den jeweiligen Isotopomeren basiert auf einer Kombination von Eigenschaften der optischen Lumineszenz (auf der die ODMR beruht) und der ODMR-Spektren, einschließlich Verschiebungen, Intensitäten und Verbreiterungen, im Vergleich zu Berechnungen.^[32,35] Die ODMR verschiedener Isotopomere kann auch Aufschluss über die Elektronenspin-Dichte geben, da für planare aromatische Moleküle die

Hyperfeinwechselwirkung in guter Näherung proportional zur Spindichte an der Kohlenstoffatomposition ist, an dem sich das ^{13}C befindet, bzw. zu dem das ^1H gebunden ist.^[35,36]

4.4. Gepulste Einzelmolekül-ODMR

Wrachtrup et al. nahmen in gepulster ODMR Rabi-Oszillationen für ein einzelnes Pentacen-Molekül auf.^[37] Die Oszillationen klingen mit einer Zeitkonstante von etwa 5 μs ab. Diesen Zerfall führten sie auf eine von Messzyklus zu Messzyklus fluktuierende Kernspin-Konfiguration zurück. Dieselben Kernspin-Fluktuationen verursachten auch die asymmetrische ESR-Linienform, die alle unterschiedlichen Kernspin-Konfigurationen widerspiegelt. Aufgrund dieser Fluktuationen unterschied sich die Resonanzfrequenz in jedem einzelnen Messzyklus geringfügig. Da die Rabi-Frequenz von der Resonanzfrequenz relativ zur festen Anregungsfrequenz abhängt, variiert auch die Rabi-Frequenz von Zyklus zu Zyklus, was bei der Signalmittelung über die fluktuierende Rabi-Frequenz zu Dephasierung führt.^[38]

Zudem führten sie Hahn-Echo-Experimente für ein einzelnes Pentacen-Molekül durch.^[39] Analog zum oben beschriebenen Fall stellt die wiederholte Messung desselben Moleküls einen zeitlichen Ensemblemittelwert dar, wodurch ein Hahn-Echo für ein Einzelmolekül gemessen werden kann. Der Zerfall des Hahn-Echos wurde Kernspin-Übergängen in der Einbettungsmatrix zugeschrieben. Die Zerfallszeit variierte für verschiedene einzelne Moleküle um einen Faktor drei, nämlich zwischen ca. 3 und 8 μs . Diese Variation führten sie auf eine ~10-prozentige Variation der Gitterkonstante zurück, welche die internukleare Dipol-Dipol-Kopplung und damit die Flip-Flop-Rate (gleichzeitiges Schalten zweier Spins in entgegengesetzte Richtungen bei Erhaltung des Gesamtspins) der Kernspins verändert.^[39]

Schließlich führten sie ein ENDOR-Experiment durch, um die NMR-Signale einzelner Wasserstoffkerne in Pentacen-d₁₂h₂ zu detektieren.^[40] Dabei wurde die Änderung des ESR-Signals verfolgt, während das Hochfrequenzfeld durch die Resonanz eines NMR-Übergangs gefahren wurde.

4.5. Diskrete Blink-Detektion

Das einzige Molekül, das bisher mit dem oben beschriebenen Einzelmolekül-ODMR-Ansatz gemessen wurde, ist Pentacen. Dies liegt an den restriktiven Bedingungen, die dafür erfüllt sein müssen. Einerseits sollte das Molekül für die optische Einzelmolekülspektroskopie geeignet sein, was eine gute photophysikalische und photochemische Stabilität sowie eine hohe Singulett-Emissionsrate erfordert. Eine hohe Singulett-Emissionsrate wird erreicht, wenn die Fluoreszenz-Quantenausbeute groß ist, die Wahrscheinlichkeit des Intersystem-Crossings in den Triplettzustand gering ist und die Lebensdauern von Triplett- und Singuletzustand kurz sind.^[27] Andererseits erfordert ODMR unterschiedliche

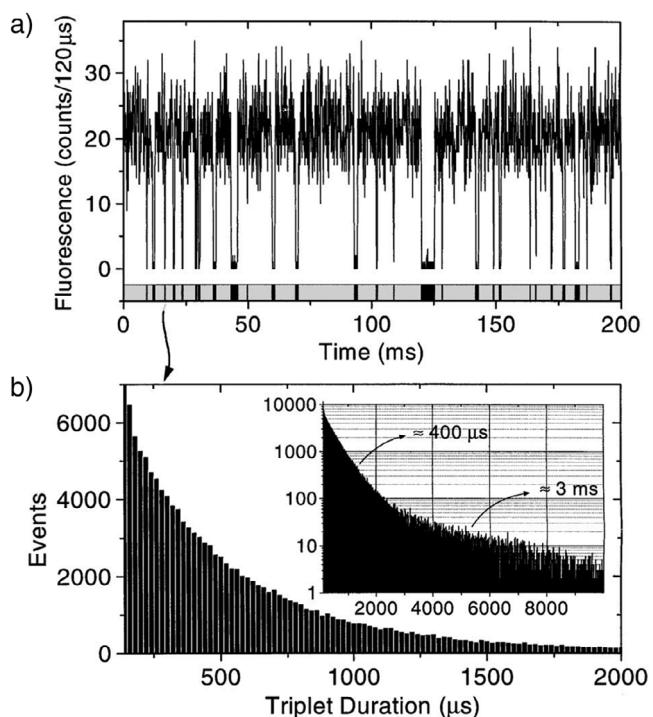


Abbildung 5. a) Ausschnitt einer Fluoreszenz-Zeitspur (Fluorescence) als Funktion der Zeit (Time) für ein einzelnes Terrylen-Molekül mit Blinken. b) Histogramm der Ereignisse (Events) der extrahierten Dunkelperioden-Dauern (Triplet Duration). Einsatz: Eine semilogarithmische Darstellung des Histogramms zeigt die unterschiedlichen Zeitkonstanten des Triplett-Zerfalls. Nachgedruckt mit Genehmigung aus Ref. [41].

Entvölkerungsraten sowie ein unterschiedliches Verhältnis von Besetzungs- und Entvölkerungsraten für die drei Triplett-Unterniveaus. Während es für diese Bedingungen graduelle Abstufungen gibt, sind sie nur für wenige Verbindungen in praktikablem Maß gleichzeitig erfüllt.

Um einige der strikten Bedingungen zu umgehen, haben Brouwer et al. den Anwendungsbereich der Einzelmolekül-ODMR erweitert. Sie konnten ODMR-Signale an einem einzelnen Terrylen-Molekül messen,^[41] für das mit dem konventionellen ODMR-Ansatz aufgrund der ungünstigen Besetzungs- und Entleerungsraten der Triplett-Unterniveaus kein ODMR-Signal detektiert werden kann. Ihr neuartiger Ansatz beruhte darauf, nicht das gemittelte Fluoreszenzsignal, sondern die Dauern der einzelnen Dunkelperioden zu messen, welche die Fluoreszenzphasen unterbrechen (siehe Abbildung 5a).

Dies erfordert ein Molekül, das starke Fluoreszenzsignale liefert, wie es bei Terrylen der Fall ist. Dies ist bedingt durch seine geringe ISC-Wahrscheinlichkeit in den Triplettzustand (10^{-5}) und seine kurze Fluoreszenzlebensdauer (3.8 ns).^[41] Durch die Erstellung eines Histogramms der Aufenthaltsdauern im Triplettzustand kann der Zerfall des Triplettzustands bestimmt werden (siehe Abbildung 5b). Der Triplettzerfall als Funktion der Anregungsfrequenz ergibt das eigentliche ESR-Spektrum.

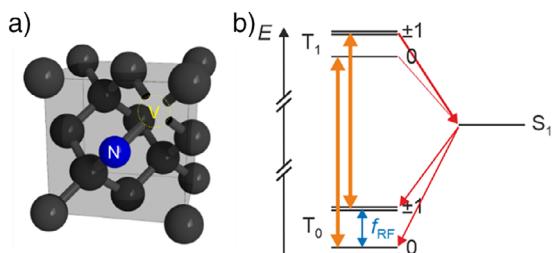


Abbildung 6. a) Darstellung eines Stickstoff-Fehlstellen-(NV)-Zentrums im Diamantgitter. b) Energieniveauschema zur Messung von ESR-Signalen eines (einzelnen) NV-Zentrums. Die Pfeile sind analog zu Abbildung 4a eingefärbt. Dabei sind mehrere Singulettzustände beteiligt,^[43] die hier jedoch vereinfacht als nur einer dargestellt sind. Konzeptuell basiert die Darstellung auf einer Abbildung aus Ref. [44].

5. ODMR mit NV-Zentren

5.1. Fluoreszenz eines einzelnen NV-Zentrums

Um den Anwendungsbereich der mit ODMR messbaren Verbindungen zu erweitern, können statt der direkten Messung der Moleküle auch NV-Zentren als Quantensensoren eingesetzt werden.^[42] Ein NV-Zentrum ist ein Punktdefekt im Diamantgitter, bestehend aus einem substituierenden Stickstoffatom neben einer Leerstelle, wie in Abbildung 6a dargestellt. Das negativ geladene NV-Zentrum besitzt sehr günstige Eigenschaften für ODMR, sodass Signale von einzelnen NV-Zentren detektiert werden können.

Im Gegensatz zu Pentacen und Terrylen besitzt das NV-Zentrum einen Triplett-Grundzustand. Es kann optisch in seinen angeregten Triplettzustand angeregt werden, wobei die Lumineszenz des Zerfalls in den Grundzustand gemessen wird. Aufgrund des spinselektiven ISC in die Singulett-Zustände wird eine starke Nicht-Gleichgewichts-Besetzung der Triplett-Zustände erreicht, wobei die Besetzung des Zustands $m_s = 0$ am größten ist. Dies ist schematisch in Abbildung 6b dargestellt. Die Wahrscheinlichkeit für ISC in die Singulett-Zustände ist für die Zustände $m_s = \pm 1$ deutlich größer als für den Zustand $m_s = 0$, während das ISC von den Singulett-Zuständen in den Triplett-Grundzustand weniger spinselektiv ist.^[44] Da die Übergänge zwischen den Triplett-Unterniveaus spinerkontrolliert sind, führt das ISC zu einer starken Entleerung der Zustände $m_s = \pm 1$. Mittels ESR können Übergänge der Population vom Zustand $m_s = 0$ in die Zustände $m_s = \pm 1$ getrieben werden, welche anschließend bevorzugt im dunklen Singulett-Zustand münden, bedingt durch die oben genannten spinselektiven ISC-Raten in den folgenden Lumineszenzyklen. Das Einfangen (trapping) im Singulett-Zustand führt zu einer Verringerung der Lumineszenz zwischen den Triplett-Zuständen, welche detektiert wird.

Da diese Technik ebenfalls auf ODMR basiert, gelten viele Überlegungen völlig analog zur Einzelmolekül-ODMR.

5.2. NV-Zentrum als Quantensensor

Ein NV-Zentrum kann als Sensor verwendet werden, um ESR-Signale einzelner Moleküle zu messen, wie

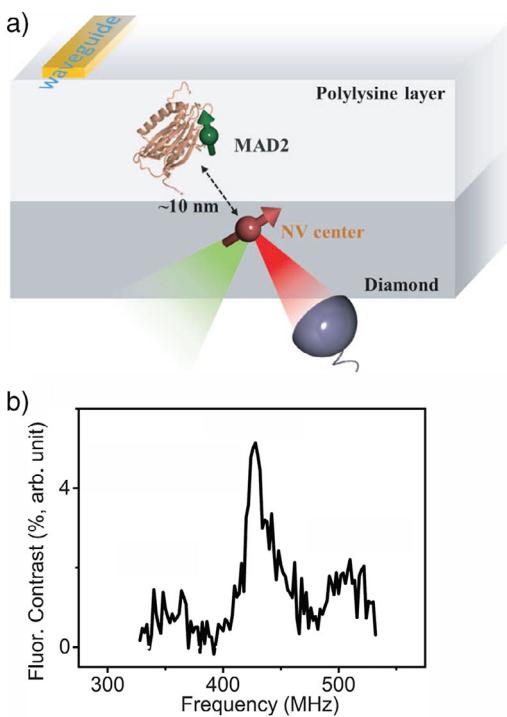


Abbildung 7. a) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Detektion eines einzelnen Mitotic-Arrest-Deficient-2 (MAD2) Proteins mittels eines NV-Zentrums (NV center) in Diamant (Diamond). Ein RF-Magnetfeld wird durch eine koplanare Wellenleiterstruktur (Waveguide) erzeugt. Der Spin des NV-Zentrums wird optisch angeregt und ausgelesen. b) ESR-Spektrum eines Nitroxid-Spinlabels gemessen als Fluoreszenzkontrast (Fluor. Contrast) als Funktion der Frequenz (Frequency) eines MAD2-Proteins, gemessen über ein NV-Zentrum. Angepasst mit Genehmigung aus Ref. [45].

an einem Protein,^[45] einem DNA-Strang^[46] und einem Endofullerenen^[47] demonstriert wurde.

Dazu wird Doppelresonanzspektroskopie eingesetzt, beispielsweise die am Ende von Abschnitt 2 beschriebene DEER-Pulssequenz.

Eine besondere Stärke der Methode ist ihre Anwendbarkeit bei Zimmertemperatur. Zudem sind NV-Zentren innerhalb eines nanoskaligen Diamantkristalls strukturell stabil und arbeiten robust in verschiedenen Umgebungen,^[48] was einen Betrieb unter Umgebungsbedingungen und sogar in Lösung ermöglicht. Diese einzigartige Eigenschaft unter den Einzelmolekül-ESR-Methoden macht sie ideal für Biosensing- und medizinische Anwendungen, die physiologische Bedingungen erfordern.

Diese Methode kann nur auf Moleküle mit ungepaarten Elektronenspins angewendet werden. Je nach Anwendung können Moleküle mit geschlossenen Schalen funktionalisiert werden, beispielsweise mit einer spintragenden Gruppe wie einem Nitroxid-Spinlabel. Das NV-Zentrum ist nur für Moleküle in seiner direkten Umgebung empfindlich. Zu detektierende Moleküle können entweder in einer Schicht auf der Diamantoberfläche eingebettet sein, etwa einer Polylysinschicht^[45] (siehe Abbildung 7a) oder in einem Molekülnetzwerk,^[47] oder sie können kovalent an die Diamantoberfläche gebunden sein.^[46] Dank der Lokalität der

Wechselwirkung mit dem NV-Zentrum stammen die in solchen DEER-Experimenten gemessenen ESR-Signale bei niedriger Bedeckung überwiegend von Einzelmolekülen.

Die Spektren liefern reichhaltige Zusatzinformationen über die Struktur der ESR-aktiven Gruppe hinaus. So schlugen Shi et al. vor, dass die Dynamik des Proteins auf Millisekunden-Zeitskalen in der Verbreiterung der Nebenmaxima des ESR-Signals kodiert ist, da diese durch eine variierende Hyperfeinkopplung des Nitroxid-Spinlabels^[45] verursacht wird, siehe Abbildung 7b. Zudem wurde vorgeschlagen, dass auf ähnliche Weise auch intermolekulare Wechselwirkungen in nahezu physiologischen Umgebungen erschlossen werden können.^[46]

6. Rastertunnelmikroskopie-basiertes ESR

6.1. Messprinzipien von ESR-STM

STM ist als atomar auflösende Technik von Hause aus empfindlich auf Einzelmoleküle. Es misst den elektronischen Tunnelstrom zwischen einer atomar scharfen Spitz und einer leitfähigen Probe, siehe Abbildung 8a. Da Magnetresonanzsignale bereits über Elektronentransport detektiert wurden,^[11–15,24] ist es naheliegend, atomar auflörende ESR mittels STM durchzuführen.

Tatsächlich wurde bereits 1989 von ein Stromsignal berichtet, das der Präzession einzelner paramagnetischer Spins zugeordnet wurde^[49] – später analog auch für einzelne molekulare Spins.^[50] In diesen Fällen wurde der Spin nicht resonant angeregt, sondern es wurde eine Überhöhung im Leistungsspektrum bei der Resonanzfrequenz beobachtet. Über 25 Jahre später wurde ESR-STM mit sub-Ångström räumlicher Auflösung systematisch für einzelne Atome^[25] und Moleküle^[51–55] demonstriert.

Man kann die Funktionsweise von ESR-STM gut anhand der vier Anforderungen aus Abschnitt 2.1 analysieren:

Für Spin-1/2-Moleküle resultieren nicht entartete Spin-Zustände durch den Zeeman-Effekt durch Anlegen eines statischen Magnetfelds (Anforderung i). In den meisten Fällen werden Populationsunterschiede bei niedrigen Temperaturen thermisch gemäß der Boltzmann-Verteilung erzeugt (Anforderung iii). Während bei Ensemble-Messungen kleine Populationsunterschiede ausreichen, wird bei Einzelspin-Messungen ein großer Populationsunterschied wichtiger, weshalb viele ESR-STM-Experimente bei wenigen Kelvin (teilweise unter 1 K) und einigen Tesla durchgeführt werden.

Aus konventioneller Magnetresonanz ist bekannt, dass es mehrere Möglichkeiten gibt, eine Hyperpolarisierung zu erreichen, also ein Populationsunterschied fernab des thermischen Gleichgewichts, wie es häufig bei Kernspin-Systemen verwendet wird.^[56] Eine Elektronenspin-Hyperpolarisierung in ESR-STM kann durch Spin-Injektion von Spitz oder Probe erreicht werden, auch als Spin-Transfer-Torque bezeichnet.

Die resonante Spin-Anregung (Anforderung ii) benötigt eigentlich ein RF-Magnetfeld. Bisher wurde in ESR-STM jedoch ein *elektrisches* RF-Wechselfeld verwendet, um Spin-Übergänge zu treiben. Im STM erzeugt die angelegte Vorspannung ein sehr starkes elektrisches Feld im Tunnel-

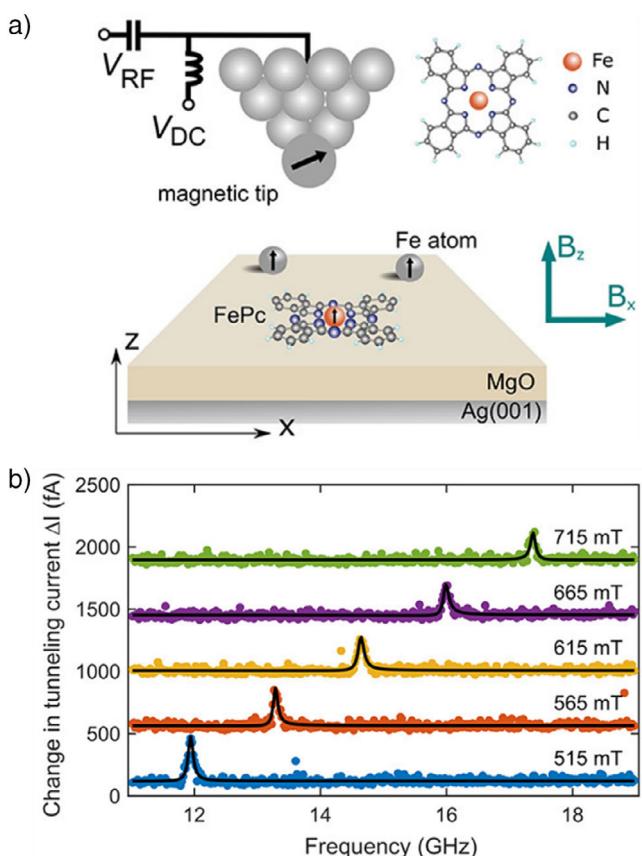


Abbildung 8. a) Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus zur Messung von ESR an einem einzelnen FePc-Moleköl mittels STM. Ein effektives RF-Magnetfeld wird indirekt durch Anlegen einer RF-Spannung am Tunnelübergang zwischen magnetischer Spitz (magnetic tip) und Probe erzeugt. b) ESR-STM-Signale, gemessen als Änderungen des Tunnelstroms (Change in tunneling current) als Funktion der Frequenz (Frequency) an einem einzelnen FePc-Moleköl bei unterschiedlichen Magnetfeldern, wie angegeben. Abbildungen entnommen aus Ref. [62]; Lizenz CC-BY-NC-ND 4.0

übergang – bis hin zu atomaren Feldstärken ($\approx 10^9$ V/m), sodass die Addition einer RF-Komponente zur üblichen Vorspannung eine geeignete Möglichkeit darstellt, die RF-Anregung zu implementieren (vgl. Abbildung 8a). Obwohl Details noch ausgearbeitet werden, scheint es etabliert, dass das atomar starke elektrische Feld die Kopplung zwischen Spin und spinpolarisierter Spitz moduliert^[57,58] und somit das elektrische Wechselfeld in ein effektives RF-Magnetfeld resultiert.^[59,60]

Das Detektionsprinzip in ESR-STM beruht auf spinpolarisierter Tunneln^[61] (siehe Abbildung 8b) (Anforderung iv). Da der Spin beim Tunnelvorgang erhalten bleibt, hängt die Tunnelrate von der relativen Ausrichtung der Magnetisierung von Spitz und Probe ab. Beide Spin-Komponenten, parallel und senkrecht zum statischen Feld, führen zu ESR-Signaturen im Strom: Die Spin-Komponente parallel zum statischen Feld oszilliert nicht mit der Larmor-Frequenz, sondern ändert sich mit der Spinpopulation, die durch die ESR-Resonanzbedingung verändert wird. Das RF-Feld verändert die durchschnittliche Spin-Komponente parallel zum

statischen Feld und damit – über spinpolarisierten Tunnelstrom – den Mittelwert des Stroms. Die Spin-Komponente senkrecht zum statischen Feld oszilliert dagegen mit der Larmor-Frequenz. Der spinpolarisierte Tunnelstrom enthält dabei eine RF-Komponente, die wegen der begrenzten Bandbreite in den meisten STM-Experimenten nicht detektiert wird. Bei ESR-STM unter Resonanzbedingungen wird jedoch die Vorspannung ebenfalls mit derselben RF-Frequenz moduliert (siehe oben). Dadurch wird der Strom auf zwei Arten mit der gleichen Frequenz moduliert, was zu einem Gleichstromanteil führt – ein Effekt der Frequenzmischung in der sogenannten Homodyn-Detektion.

In einem der jüngsten Experimente an Pentacen-Molekülen wurde ein weiterer Detektionsmechanismus genutzt.^[53] Kovarik et al. legten eine Vorspannung an, bei der die Elektronen nacheinander über das einfach besetzte Molekülorbital (SOMO) tunnellen. Vereinfacht betrachtet übertragen die spinpolarisierten Tunnel-Elektronen ihre Magnetisierung auf das SOMO. In der Magnetoelektronik wird dieser Effekt üblicherweise als Spin-Transfer-Torque bezeichnet.

Dies führt zu folgendem zusätzlichen Detektionsmechanismus in ESR-STM^[53]: Die RF-Modulation der Vorspannung bewirkt einen RF-modulierten Strom, der zu einem RF-modulierten Spin-Transfer-Torque führt und somit eine RF-modulierte Magnetisierung des untersuchten Spins erzeugt. Die Komponente dieser Magnetisierung senkrecht zum statischen Magnetfeld präzidiert mit der Resonanzfrequenz. Dadurch entstehen zwei Ursachen der Strommodulation mit derselben Frequenz, was wie oben beschrieben durch homodyne Frequenzmischung zu einem Gleichstromanteil führt.

6.2. ESR-STM an Einzelmolekülen

In bahnbrechenden Arbeiten wurde ESR-STM auf verschiedene organische und organometallische Moleküle angewandt, darunter Eisenphthalocyanin^[51,62,63] (FePc), bis(phthalocyaninato)Tb(III)^[52] (TbPc₂), Pentacen,^[53] Perylentetracarboxylsäuredianhydrid^[54] (PTCDA), 4,5-Diaza-9-fluorenon^[55] (DAF), 9-Fluorenon^[55] und 2,7-Dibromo-9-fluorenon^[55] (DBF).

Bei der Adsorption eines Atoms oder Moleküls direkt auf einer Metalloberfläche ist die Spin-Lebensdauer typischerweise zu kurz für ein ESR-Experiment. Die meisten ESR-STM-Messungen wurden an Molekülen durchgeführt, die auf einer Doppelschicht aus MgO adsorbiert sind, welche die Moleküle elektronisch vom leitfähigen Substrat, üblicherweise Ag(100), entkoppelt.

Die Adsorption auf einem Substrat eröffnet eine Möglichkeit, einen paramagnetischen Radikalzustand für Moleküle zu erhalten, die sonst eine geschlossene Elektronenschale besitzen: Aufgrund der niedrigen Austrittsarbeit der MgO/Ag(100)-Oberfläche nehmen viele adsorbierten Moleküle ein Elektron vom Substrat auf und werden negativ geladen. Übergänge des ungepaarten Elektronenspins ($S = 1/2$) können dann durch das angelegte RF-Feld getrieben werden. Durch Variation der Austrittsarbeit der Oberfläche

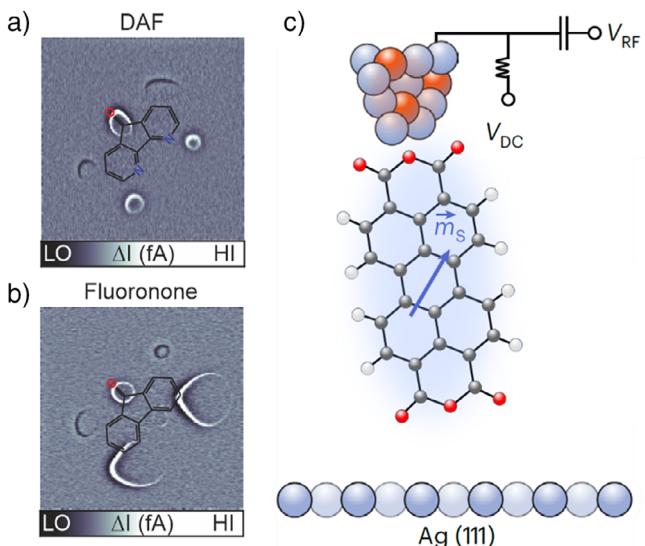


Abbildung 9. a), b) Magnetresonanzbilder von DAF- bzw. Fluorenon-Molekülen, gemessen mittels ESR-STM. Mit Genehmigung aus Ref. [55] mit Anpassungen. c) Experimenteller Aufbau zur Verwendung eines PTCDA-Moleküls als ESR-Sensor an einer STM-Spitze. Angepasst aus Ref. [54]; Lizenz CC BY 4.0.

können zudem Moleküle in unterschiedlichen Ladungszuständen gemessen werden. So konnte z. B. ESR-STM an neutralen TbPc₂-Molekülen mit einem NaCl/Cu(100)-Substrat durchgeführt werden.^[52]

Vielelleicht das faszinierendste Merkmal von ESR-STM ist die Kombination der ESR-Messungen mit der atomaren Ortsauflösung des STM sowie der Möglichkeit, einzelne Atome und Moleküle zu manipulieren. Dadurch kann der Einfluss der atomaren Umgebung auf die Spin-Eigenschaften untersucht werden. So wurde beispielsweise die Anisotropie der Austauschwechselwirkung zwischen Paaren von FePc-Molekülen direkt auf atomarer Längenskala quantifiziert. Deren Abhängigkeit von der Ligandorientierung deutet auf einen Superaustausch-Mechanismus hin.^[51] Ebenfalls für FePc wurde festgestellt, dass die T_2 -Relaxationszeit mit zunehmender Zahl von Nachbarmolekülen abnimmt, was auf Spin-Flips in den Nachbarmolekülen zurückgeführt wurde.^[62] Diese Pionierarbeit zeigt, wie ESR-STM Dekohärenz direkt mit der spezifischen atomaren Umgebung verknüpfen kann. Schließlich wurden FePc-Fe-Komplexe durch atomare Manipulation gebildet, deren ESR-Signaturen detailliert untersucht wurden und sich deutlich von denen einzelner FePc-Moleküle unterscheiden.^[63]

Darüber hinaus kann die magnetische STM-Spitze verwendet werden, um die Orbitale zu kartieren, die den ungepaarten Spin beherbergen.^[64] Dies wurde genutzt, um Magnetresonanzbilder (Magnetic resonance imaging – MRI) einzelner Moleküle^[55,56] auf submolekularer Längenskala zu erstellen. Diese Art von MRI nutzt das Magnetfeld der Spitzes, um den Spin in Resonanz zu bringen. Die Lokalität dieses Effekts erlaubt die Visualisierung der Spin-Dichte, wie für einzelne DAF- und Fluorenon-Moleküle in Abbildung 9a,b gezeigt ist. Obwohl diese Moleküle strukturell ähnlich sind, zeigte die MRI ausgeprägte Unterschiede.^[55]

Schließlich kann durch Übertragung eines einzelnen Moleküls auf die STM-Spitze ein einzelmolekular ESR-Quantensensor geschaffen werden, der über verschiedene Oberflächen gescannt werden kann. Dabei können lokale elektrische und magnetische Felder der Oberfläche mit sub-Ångström-Auflösung erfasst werden. Dies wurde anhand eines einzelnen PTCDA-Moleküls als Sensor demonstriert, das an einer spinpolarisierten STM-Spitze gebunden war, wie in Abbildung 9c gezeigt.^[54] Die Bindungskonfiguration des PTCDA-Moleküls ermöglichte die Entkopplung seines Spins von der metallischen Spitze, ohne dass eine isolierende Schicht erforderlich war. Die ESR-STM-Resonanzfrequenz dieses PTCDA-Moleküls hing von den lokalen magnetischen sowie elektrischen Feldern an der Position des Sensors über der Oberfläche ab. So konnten das elektrische Dipolmoment eines Silberdimers sowie das magnetische Moment eines Eisenatoms bestimmt werden.^[54]

7. AFM-basierte ESR

Im Gegensatz zum STM erfordert AFM kein leitfähiges Substrat. Die auf AFM basierende Einzelmolekül-ESR eröffnet daher die Möglichkeit, Einzelmolekül-Spin-Systeme zu untersuchen, die elektronisch vom Substrat entkoppelt sind. Dies erweitert den Untersuchungsbereich erheblich und ist besonders wichtig, um lange Spin-Kohärenzzeiten zu erreichen. Da im AFM Kräfte gemessen werden,^[65] liegt ein Nachweismechanismus nahe, der Dipolkräfte^[26] oder Austauschkräfte^[66] nutzt, um Spins mittels AFM zu detektieren. Solch eine Implementierung von ESR-AFM würde neue Forschungsfelder in der Einzelmolekül-ESR eröffnen, wurde jedoch bisher noch nicht experimentell realisiert. Alternativ kann eine Spin-zu-Ladungs-Umwandlung^[11–15] verwendet werden, um den Spin-Zustand über die Einzel-Ladungsempfindlichkeit des AFM zu erfassen, wie im Folgenden erläutert wird.

7.1. Messung der Triplett-Lebensdauer mit AFM

Eine zentrale methodische Grundlage für die Realisierung von ESR-AFM war der Nachweis der Triplett-Zustandslebensdauer einzelner Pentacen-Moleküle mittels AFM,^[67] die mit der submolekularen Bildgebung in AFM kombiniert werden kann. Die Triplett-Zustandslebensdauer ändert sich beim Treiben von ESR-Übergängen zwischen den Nullfeld-Unterzuständen und ermöglicht somit die Durchführung von Einzelmolekül-ESR über Lebensdauermessungen, ähnlich wie bei ODMR.

Die Lebensdauermessungen wurden an Molekülen durchgeführt, die auf einem isolierenden Film adsorbiert sind, der die Moleküle elektronisch von einer leitfähigen Oberfläche entkoppelt, siehe Abbildung 10a. In einem Einzelmolekül-Experiment muss die Messung einer Lebensdauer in wiederholten Zyklen erfolgen. Durch das Anlegen zyklischer Spannungsimpulssequenzen an die darunterliegende leitfähige Probenunterlage kann das Tunneln einzelner Elektronen zwis-

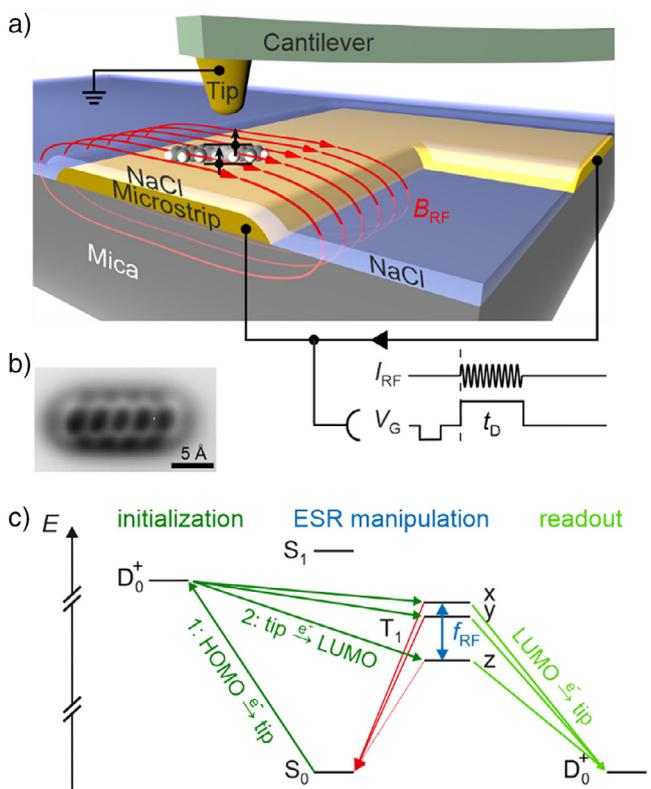


Abbildung 10. a) Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus zur Messung von ESR an einem einzelnen Pentacen-Moleköl mittels AFM. Ein RF-Magnetfeld wird durch das Beschicken eines Streifenleiters (Microstrip) mit einem RF-Wechselstroms erzeugt. Spannungsimpulse steuern das Tunneln einzelner Elektronen zwischen der AFM-Spitze (Cantilever, Tip) und dem Moleköl. b) AFM-Aufnahme eines einzelnen Pentacen-Moleküls. c) Energieniveauschema von Pentacen mit den für ESR-AFM genutzten Übergängen: Das Moleköl wird durch zwei aufeinanderfolgende, spannungsgesteuerte Tunnelereignisse zwischen Spitze und Moleköl initialisiert (initialization, dunkelgrün). Die RF-Anregung (ESR manipulation) und der Zerfall erfolgen analog zum in Abbildung 4 gezeigten ODMR, das Auslesen (readout) erfolgt jedoch über Spin-zu-Ladungs-Umwandlung mittels Tunnelübergängen zur Spitze (hellgrün). Die Energie des positiv geladenen Dubletts D_0^+ hängt von der Spannung ab und wird daher zweimal dargestellt: links für die Spannung während der Initialisierung und rechts für die Spannung während des Auslesens. Abbildungen a und b adaptiert aus Ref. [16]; Lizenz CC BY 4.0.

schen der leitfähigen AFM-Spitze und dem Moleköl gesteuert werden. Zwei aufeinanderfolgende kontrollierte Tunnelereignisse versetzen das Moleköl in seinen Triplett-Zustand (dunkelgrüne Pfeile in Abbildung 10b). Nach einer kontrollierten Wartezeit, während derer der Triplett-Zustand zerfallen kann, wird die verbleibende Triplett-Population durch eine Spin-zu-Ladungs-Umwandlung^[11–15,67] ausgelesen: Die Population im Triplett-Zustand wird auf den positiven Ladungszustand abgebildet (hellgrüne Pfeile in Abbildung 10b), während die Population im Singulett-Grundzustand in diesem verbleibt. Diese beiden unterschiedlichen Ladungszustände können im AFM-Signal während der Auslesephase unterschieden werden. Durch Variation der Wartezeit kann die Triplett-Lebensdauer gemessen werden.^[67]

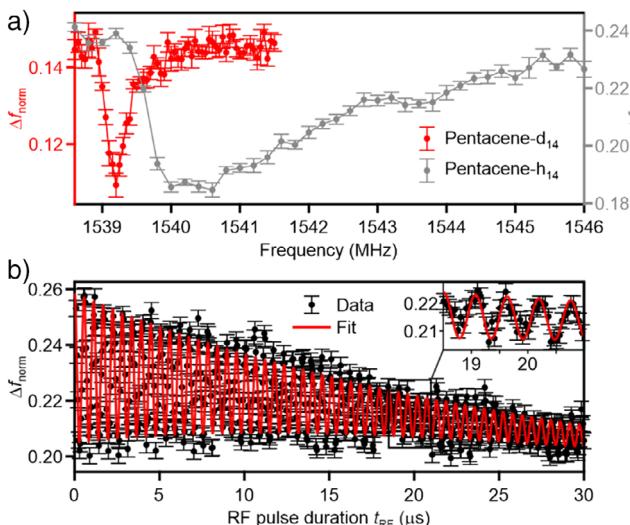


Abbildung 11. a) ESR-AFM-Spektren als Funktion der Frequenz (Frequency) einzelner Pentacen-d₁₄- und Pentacen-h₁₄-Moleküle, wie angegeben. b) Mit ESR-AFM gemessene Rabi-Oszillationen als Funktion der RF-Pulsdauer (RF pulse duration) eines einzelnen Pentacen-d₁₄-Moleküls. Adaptiert aus Ref. [16]; Lizenz CC BY 4.0.

7.2. ESR-AFM

Zur Messung von ESR-AFM-Spektren^[16] wurde ein RF-Magnetfeld mittels eines Streifenleiters (siehe Abbildung 10a) erzeugt, und die RF-Frequenz bei fester Wartezeit variiert. Wenn die Frequenz des RF-Magnetfelds mit der Aufspaltung zwischen zwei Nullfeld-Unterzuständen in Resonanz ist, verkürzt sich die Triplett-Lebensdauer, was als Abnahme der gemessenen Triplett-Population detektiert wurde – ähnlich wie bei der ODMR. Obwohl der Nachweismechanismus (iv) sich klar von der ODMR unterscheidet, funktioniert ESR-AFM hinsichtlich der ersten drei Anforderungen (i–iii) weitgehend analog zur ODMR. Dabei ist die Spin-Zustandspopulation nicht thermisch vorgegeben und man ist somit nicht auf tiefe Temperaturen angewiesen – obwohl aus anderen technischen Gründen, wie der Stabilisierung einzelner Moleküle auf der Oberfläche, bei niedrigen Temperaturen gearbeitet wird.

ESR-AFM kombiniert Elektronenspinresonanz mit der atomaren Ortsauflösung, die das AFM bietet. So konnten lokal verschiedene Isotopomere von Pentacen unterschieden werden (siehe Abbildung 11a), und die ESR-Auswahlregeln ließen sich im Ortsraum demonstrieren.^[16]

Darüber hinaus wurden Rabi-Oszillationen für protoniertes und deuteriertes Pentacen gemessen. ESR-AFM ermöglichte die Beobachtung von Rabi-Oszillationen über mehrere zehn Mikrosekunden^[16] hinweg (siehe Abbildung 11b), was die Bedeutung der elektronischen Entkopplung im Vergleich zu ESR-STM unterstreicht.

Bislang wurde ESR-AFM nur an Pentacen und PTCDA gezeigt. Für diese Implementierung von ESR-AFM müssen Moleküle einige Voraussetzungen erfüllen: Erstens muss das Molekül stabil auf einem isolierenden Film in mehreren Ladungszuständen adsorbiert sein und Spannungsimpulsen

von einigen Volt standhalten. Zweitens sollten mindestens zwei der drei Nullfeld-Unterzustände ausreichend unterschiedliche Lebensdauern besitzen (mindestens um den Faktor zwei). Drittens muss die fundamentale Energiedifferenz des Moleküls (Differenz zwischen Ionisationspotenzial und Elektronenaffinität) größer sein als das Doppelte der S₀-T₁-Energiedifferenz.^[68]

Zukünftig könnte AFM-basiertes ESR durch grundsätzlich andere ESR-AFM-Messverfahren erweitert werden, die beispielsweise auf der Detektion von Dipol- oder Austauschkräften beruhen.

8. Fazit und Ausblick

Einzelmoleköl-ESR kann Informationen offenlegen, die im Ensemble-Mittel verborgen wären. So lässt sich beispielsweise die Strukturanalyse bei Molekülen mit mehreren Konfigurationen nun einzeln durchführen. Ebenso sind Einzelmoleköl-Experimente entscheidend, um den Einfluss der Umgebung auf ein Spinsystem zu verstehen – inklusive der mikroskopischen Ursachen magnetischer und elektrischer Fluktuationen sowie von Unordnung. ODMR hat die Grundlage für die Einzelmoleköl-ESR gelegt. Während die NV-Zentrum-basierte Einzelmoleköl-ESR ebenfalls auf ODMR beruht, ist sie dazu komplementär: Der Spin-Zustand des Moleküls wird über das NV-Zentrum detektiert. Dadurch erweitert sich die Anwendbarkeit von ODMR auf eine große Bandbreite von Molekülen, darunter auch biologisch relevante. Diese Technik ist zudem auf einzigartige Weise kompatibel mit Umgebungs- und sogar physiologischen Bedingungen, was medizinische Anwendungen in Reichweite bringt.

Im Gegensatz zu den ODMR-Ansätzen bieten die beiden rastersondenbasierten Einzelmoleköl-ESR-Methoden, ESR-STM und ESR-AFM, eine Auflösung im Ångström-Bereich sowie die Möglichkeit zur atomaren und molekularen Manipulation.^[69–71] Die hohe räumliche Auflösung ermöglicht es, Spin-Dichten innerhalb eines einzelnen Moleküls abzubilden, wie bereits gezeigt.^[56,62] Mittels MRI könnte die Hyperfeinstrukturkopplung zukünftig die Lokalisierung einzelner Isotope innerhalb von Molekülen sowie die Nachverfolgung von Isotopen bei Oberflächenreaktionen erlauben. Die atomare Bildgebung kann zudem genutzt werden, um molekulare Konfigurationen oder die atomare Umgebung mit dem ESR-Signal zu korrelieren. In Kombination mit Manipulationstechniken ebnet die Einzelmoleköl-ESR womöglich den Weg zur Quanteninformatik in künstlichen atomar präzisen Spinstrukturen.^[72]

Danksagung

Wir danken John Lupton, Andrea Donarini und Leo Gross für die anregenden Diskussionen. Eine erste Version dieser deutschen Übersetzung des englischen Originaltextes wurde mittels ChatGPT erstellt. Wir danken für die Finanzierung durch den ERC Synergy Grant MolDAM (Nr. 951519).

Open Access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Erklärung zur Datenverfügbarkeit

Data sharing is not applicable to this article as no new data were created or analysed in this study.

Schlüsselwörter: Einzelmolekül-Untersuchungen · NV-Zentren · Optisch-detektierte Magnetresonanz · Rastersondenmikroskopie

- [1] M. M. Roessler, E. Salvadori, *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 2534–2553.
[2] *Electron spin resonance (ESR) based quantum computing*, Vol. 31 (Eds: T. Takui, L. Berliner, G. Hanson). Springer, New York, **2016**.
[3] C.-J. Yu, S. Von Kugelgen, D. W. Laorenza, D. E. Freedman, *ACS Cent. Sci.* **2021**, *7*, 712–723.
[4] L. R. Picard, A. J. Park, G. E. Patenotte, S. Gebretsadkan, D. Wellnitz, A. M. Rey, K.-K. Ni, *Nature* **2025**, *637*, 821–826.
[5] S. L. Braunstein, C. M. Caves, R. Jozsa, N. Linden, S. Popescu, R. Schack, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 1054–1057.
[6] E. Zavoisky, *J. Phys.* **1945**, *9*, 211.
[7] Y. Artzi, Y. Twig, A. Blank, *Appl. Phys. Lett.* **2015**, *106*, 084104.
[8] J. Brossel, F. Bitter, *Phys. Rev.* **1952**, *86*, 308–316.
[9] J. Schmidt, J. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 546–549.
[10] W. Van Dorp, T. Schaafsma, M. Soma, J. Van der Waals, *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 221–225.
[11] D. J. Lepine, *Phys. Rev.* **1972**, *6*, 436–441.
[12] J. Elzerman, R. Hanson, L. Willems van Beveren, B. Witkamp, L. Vandersypen, L. P. Kouwenhoven, *Nature* **2004**, *430*, 431–435.
[13] M. Xiao, I. Martin, E. Yablonovitch, H. Jiang, *Nature* **2004**, *430*, 435–439.
[14] C. Boehme, H. Malissa, *eMagRes* **2007**, 83–100.
[15] D. R. McCamey, H. A. Seipel, S.-Y. Paik, M. J. Walter, N. J. Borys, J. M. Lupton, C. Boehme, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 723–728.
[16] L. Sellies, R. Spachtholz, S. Bleher, J. Eckrich, P. Scheuerer, J. Repp, *Nature* **2023**, *624*, 64–68.
[17] C. A. Hutchison Jr, B. W. Mangum, *J. Chem. Phys.* **1958**, *29*, 952–953.
[18] J. Köhler, J. A. Disselhorst, M. Donckers, E. J. Groenen, J. Schmidt, W. E. Moerner, *Nature* **1993**, *363*, 242.
[19] A. Schweiger, G. Jeschke, *Principles of pulse electron paramagnetic resonance*, Oxford University Press, Oxford, UK **2001**.
[20] J. A. Weil, J. R. Bolton, *Electron Paramagnetic Resonance: Elementary Theory and Practical Applications*, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA **2007**.
[21] A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **1955**, *98*, 1787–1809.
[22] R. G. DeVoe, R. G. Brewer, *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50*, 1269–1272.
[23] A. Gruber, A. Drabenstedt, C. Tietz, L. Fleury, J. Wrachtrup, C. v. Borczyskowski, *Science* **1997**, *276*, 2012–2014.
[24] R. Vincent, S. Klyatskaya, M. Ruben, W. Wernsdorfer, F. Balestro, *Nature* **2012**, *488*, 357–360.
[25] S. Baumann, W. Paul, T. Choi, C. P. Lutz, A. Ardavan, A. J. Heinrich, *Science* **2015**, *350*, 417–420.
[26] D. Rugar, R. Budakian, H. Mamin, B. Chui, *Nature* **2004**, *430*, 329–332.
[27] J. Köhler, *Phys. Rep.* **1999**, *310*, 261.
[28] W. E. Moerner, L. Kador, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2535–2538.
[29] M. Orrit, J. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *65*, 2716–2719.
[30] J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Nature* **1993**, *363*, 244–245.
[31] J. O. Williams, A. C. Jones, M. J. Davies, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1983**, *79*, 263.
[32] A. Brouwer, J. Köhler, A. M. van Oijen, E. J. Groenen, J. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 9151–9159.
[33] J. Köhler, A. Brouwer, E. J. Groenen, J. Schmidt, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *228*, 47–52.
[34] J. Köhler, A. Brouwer, E. J. Groenen, J. Schmidt, *Science* **1995**, *268*, 1457–1460.
[35] A. Brouwer, J. Köhler, E. J. Groenen, J. Schmidt, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2212–2222.
[36] H. M. McConnell, J. Strathdee, *Mol. Phys.* **1959**, *2*, 129–138.
[37] J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, J. Bernard, M. Orrit, R. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 3565.
[38] S. Y. Kilin, A. Nizovtsev, P. Berman, J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 24–27.
[39] J. Wrachtrup, C. Von Borczyskowski, J. Bernard, R. Brown, M. Orrit, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *245*, 262–267.
[40] J. Wrachtrup, A. Gruber, L. Fleury, C. Von Borczyskowski, **1997**, *Chem. Phys. Lett.* **267**, 179–185.
[41] A. Brouwer, E. Groenen, J. Schmidt, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *80*, 3944–3947.
[42] J. Du, F. Shi, X. Kong, F. Jelezko, J. Wrachtrup, *Rev. Mod. Phys.* **2024**, *96*, 025001.
[43] M. W. Doherty, N. B. Manson, P. Delaney, F. Jelezko, J. Wrachtrup, L. C. Hollenberg, *Phys. Rep.* **2013**, *528*, 1–45.
[44] L. Robledo, H. Bernien, T. Van Der Sar, R. Hanson, *New J. Phys.* **2011**, *13*, 025013.
[45] F. Shi, Q. Zhang, P. Wang, H. Sun, J. Wang, X. Rong, M. Chen, C. Ju, F. Reinhard, H. Chen, J. Wrachtrup, J. Wang, J. Du, *Science* **2015**, *347*, 1135–1138.
[46] F. Shi, F. Kong, P. Zhao, X. Zhang, M. Chen, S. Chen, Q. Zhang, M. Wang, X. Ye, Z. Wang, Z. Qin, X. Rong, J. Su, P. Wang, P. Z. Qin, J. Du, *Nat. Methods* **2018**, *15*, 697–699.
[47] D. Pinto, D. Paone, B. Kern, T. Dierker, R. Wieczorek, A. Singha, D. Dasari, A. Finkler, W. Harneit, J. Wrachtrup, K. Kern, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 6405.
[48] R. Schiragh, K. Chang, M. Loretz, C. L. Degen, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *65*, 83–105.
[49] Y. Manassen, R. Hamers, J. Demuth, A. Castellano Jr., *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 2531–2534.
[50] C. Durkan, M. Welland, *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80*, 458–460.
[51] X. Zhang, C. Wolf, Y. Wang, H. Aubin, T. Bilger, P. Willke, A. J. Heinrich, T. Choi, *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 59–65.
[52] R. Kawaguchi, K. Hashimoto, T. Kakudate, K. Katoh, M. Yamashita, T. Komeda, *Nano Lett.* **2023**, *23*, 213–219.
[53] S. Kovarik, R. Schlitz, A. Vishwakarma, D. Ruckert, P. Gambardella, S. Stepanow, *Science* **2024**, *384*, 1368–1373.
[54] T. Esat, D. Borodin, J. Oh, A. J. Heinrich, F. S. Tautz, Y. Bae, R. Temirov, *Nat. Nanotechnol.* **2024**, *19*, 1466–1471.
[55] G. Czap, C. Wolf, J. Reina-Gálvez, M. H. Sherwood, C. P. Lutz, *arXiv e-prints*. **2025**, arXiv:2504.18043.
[56] J. Eills, D. Budker, S. Cavagnero, E. Y. Chekmenev, S. J. Elliott, S. Jannin, A. Lesage, J. Matysik, T. Meersmann, T. Prisner, J. A. Reimer, H. Yang, I. V. Koptyug, *Chem. Rev.* **2023**, *123*, 1417–1551.
[57] Y. Chen, Y. Bae, A. J. Heinrich, *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2107534.

- [58] F. Delgado, N. Lorente, *Prog. Surf. Sci.* **2021**, 96, 100625.
- [59] J. König, J. Martinek, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 90, 166602.
- [60] M. Braun, J. König, J. Martinek, *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 195345.
- [61] R. Wiesendanger, *Rev. Mod. Phys.* **2009**, 81, 1495–1550.
- [62] P. Willke, T. Bilgeri, X. Zhang, Y. Wang, C. Wolf, H. Aubin, A. Heinrich, T. Choi, *ACS Nano* **2021**, 15, 17959–17965.
- [63] W. Huang, M. Stark, P. Greule, K. H. Au-Yeung, D. Sostina, J. R. Gálvez, C. Sürgers, W. Wernsdorfer, C. Wolf, P. Willke, **2025**, *Research Square preprint*, <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-5607662/v1>.
- [64] P. Willke, K. Yang, Y. Bae, A. J. Heinrich, C. P. Lutz, *Nat. Phys.* **2019**, 15, 1005–1010.
- [65] F. J. Giessibl, *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, 90, 011101.
- [66] U. Kaiser, A. Schwarz, R. Wiesendanger, *Nature* **2007**, 446, 522–525.
- [67] J. Peng, S. Sokolov, D. Hernangómez-Pérez, F. Evers, L. Gross, J. M. Lupton, J. Repp, *Science* **2021**, 373, 452–456.
- [68] L. Sellies, PhD thesis, University of Regensburg (DE), **2024**.
- [69] D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, 344, 524–526.
- [70] Y. Sugimoto, M. Abe, S. Hirayama, N. Oyabu, Ó. Custance, S. Morita, *Nat. Mater.* **2005**, 4, 156–159.
- [71] S.-W. Hla, L. Bartels, G. Meyer, K.-H. Rieder, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 85, 2777–2780.
- [72] Y. Wang, Y. Chen, H. T. Bui, C. Wolf, M. Haze, C. Mier, J. Kim, D.-J. Choi, C. P. Lutz, Y. Bae, S.-H. Phark, A. J. Heinrich, *Science* **2023**, 382, 87–92.

Manuskript erhalten: 21. März 2025

Überarbeitetes Manuskript erhalten: 02. Mai 2025

Akzeptierte Fassung online: 03. Juli 2025

Endgültige Fassung online: ■■■, ■■■