

Molekülstruktur im Modell.

A 3D molecular model is shown on a green background. The model consists of several green spheres of varying sizes connected by green rods. The spheres are arranged in a complex, branching structure. The background is a gradient of green, with a bright, glowing area in the bottom right corner.

# *Architektur auf kleinstem Raum*

Zukunftsvisionen: Bauen auf der atomaren Skala

## VON LEONHARD GRILL UND STEFAN HECHT

*Die Nanotechnologie bietet durch ihre extreme Miniaturisierung bis hin zur atomaren Skala verschiedene Vorteile und könnte daher zukünftige Anwendungen revolutionieren. Eine der großen Herausforderungen stellt dabei die Verknüpfung von verschiedenen molekularen Bausteinen auf Oberflächen und das Maßschneidern der resultierenden Eigenschaften dieser Verbindungen dar. In diesem Text soll gezeigt werden, wie sich einzelne Moleküle durch Manipulation auf einer Oberfläche bewegen lassen und wie man durch geeignete Wahl der Moleküle und deren chemischer Struktur – ähnlich wie bei Lego-Bausteinen – unter bestimmten Bedingungen Netzwerke vorgegebener Form und Abmessungen nach diesem Prinzip konstruieren kann. Diese neuartige Methode könnte es in Zukunft ermöglichen, molekulare Nanostrukturen mit spezifischen Funktionen aufzubauen.*

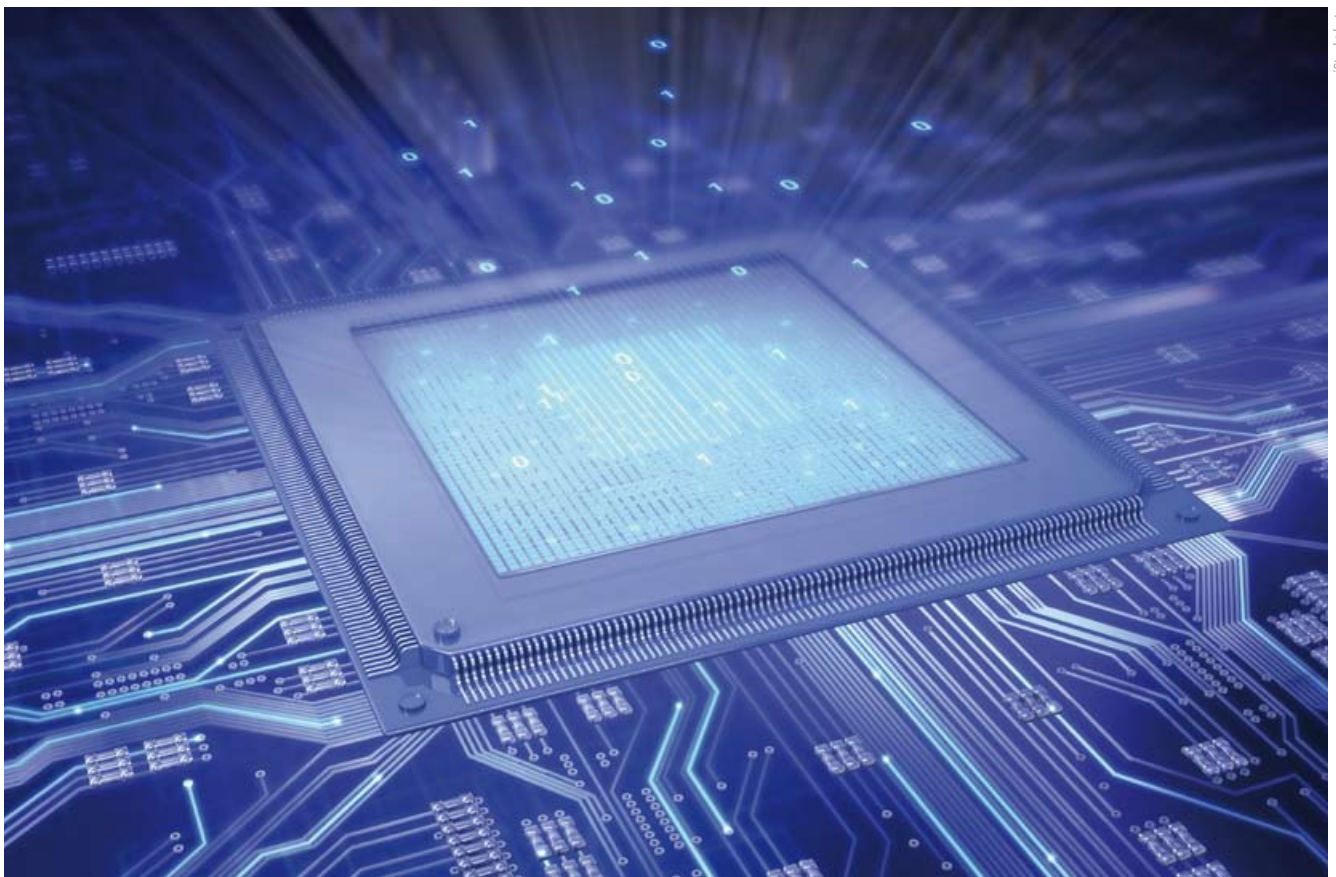
Die faszinierende Vision der Nanotechnologie besteht darin, einzelne Moleküle als „Nanomaschinen“ zu nutzen und komplexe Strukturen aus einzelnen Atomen oder Molekülen aufzubauen. Bereits 1959 hat Richard P. Feynman, der Träger des Nobelpreises für Physik des

Jahres 1965, in seiner berühmten Vorlesung „There’s plenty of room at the bottom“ (Es gibt noch Luft nach unten) die enormen Möglichkeiten zur Strukturierung von Materie auf der atomaren Skala umrissen. Die Neuerungen, die sich aus dieser Miniaturisierung auf dem Gebiet der sogenannten Nanotechnologie – ein Nanometer entspricht einem Millionstel Millimeter –, etwa in Sensoren oder in elektronischen Schaltkreisen ergeben, könnten eine Reihe von Anwendungen revolutionieren. Die wichtigsten Vorteile bestehen dabei in dem durch die geringen Abmessungen drastisch beschleunigten Informationstransfer und der damit verbundenen höheren Arbeitsgeschwindigkeit sowie in den geringen Kosten infolge des wesentlich niedrigeren Materialverbrauchs.

**Deutlich schnellerer Informationstransfer**

Darüber hinaus ist der Energieverbrauch deutlich geringer, was nicht zuletzt durch die Vielzahl an elektronischen Anwendungen im Alltag und die Probleme der weltweiten Energieversorgung von wachsendem Interesse ist. Nicht zuletzt ist die geringe Größe an sich bei vielen elektronischen Produkten ein wichtiges Kriterium und entscheidet über deren kommerziellen Erfolg. Strukturen der Nanowelt lassen sich nicht einfach als Miniaturisierungen herkömmlicher makroskopischer Anwendungen betrachten, da sich Materie auf der Na-

Die Grenzen der Miniaturisierung sind noch nicht erreicht. Eine Vielzahl von Anwendungen könnte durch Methoden der Nanotechnologie revolutioniert werden.



iStockphoto

nometer-Skala anders verhält. So ist – anders als bei Objekten des Alltags – infolge der geringen Masse die Gravitation und die Trägheit unerheblich. Zum anderen hat man es nicht mehr mit einem aus einer Vielzahl von Atomen bestehenden Objekt zu tun, in dem die Kräfte zwischen den Atomen zu vernachlässigen sind. Insbesondere die Art der Bewegung von solchen Objekten auf einer Unterlage oder in einer Flüssigkeit ergeben sich vor allem aus physikalischen und chemischen Gesetzen der molekularen Ebene. Dies gilt auch für thermische Fluktuationen, die erst auf der Nanoskala wichtig werden. Daher können Wissenschaftler sich für den Entwurf von „Maschinen“ der Nanotechnologie nicht oder nur teilweise an makroskopischen Vorbildern orientieren.

Die Untersuchung solch kleiner Strukturen ist schwierig und aufwendig. Zum einen ist es notwendig, einzelne Moleküle oder Atome abzubilden, um ihre Umgebung exakt charakterisieren zu können, zum anderen lassen sie sich durch ihre geringen Abmessungen auf der atomaren Skala nicht mit optischen Mikroskopen abbilden. Das Rastertunnelmikroskop, das von Gerd Binnig und Heinrich Rohrer, den Trägern des Nobelpreises für Physik des Jahres 1986, erfunden wurde,

#### Rastertunnelmikroskop wichtiges Hilfsmittel

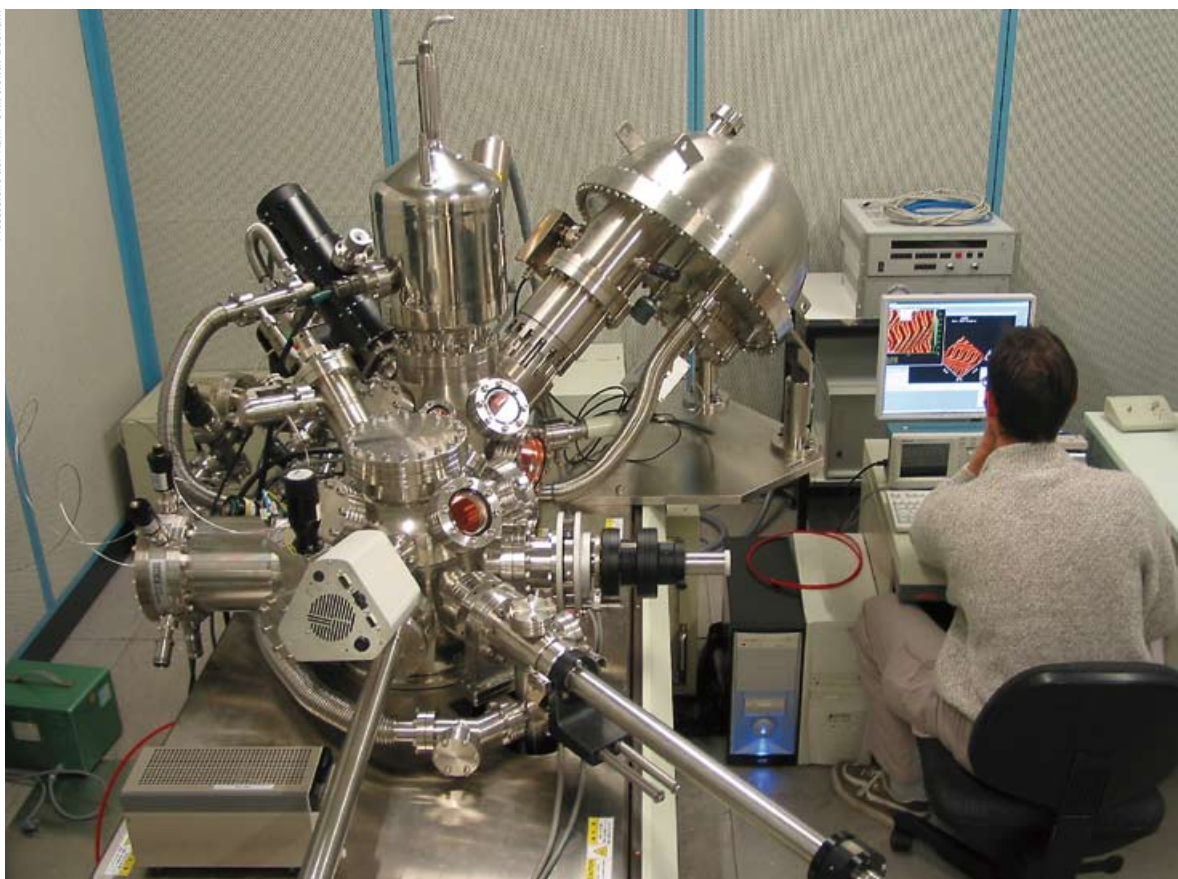
ren lassen sie sich durch ihre geringen Abmessungen auf der atomaren Skala nicht mit optischen Mikroskopen

stellt dabei das vermutlich wichtigste Instrument dar. Mit ihm ist es möglich, faszinierende Bilder von Oberflächen mit atomarer Auflösung aufzunehmen – es lassen sich also einzelne Atome abbilden und unterscheiden! Damit können auch einzelne Moleküle auf Oberflächen untersucht werden, wobei nicht wie bei einem konventionellen Mikroskop optische Abbildungen geliefert werden. Vielmehr werden Objekte mit einer feinen Metallspitze in einer sehr kurzen Distanz von etwa einem Nanometer „abgetastet“, indem die Stromstärke zwischen Spitze und Molekül gemessen wird. Dadurch entsteht ein dreidimensionales Abbild, das der Stromstärke an verschiedenen Stellen des Moleküls und damit dessen Struktur und chemischen Eigenschaften entspricht.

Neben der Abbildung ermöglicht das Rastertunnelmikroskop kontrollierte Manipulationen, bei denen einzelne Atome und Moleküle auf einer Oberfläche gezielt an zuvor festgelegte Positionen bewegt oder chemische Reaktionen ausgelöst werden können. Damit wurde – erstmals 1990 von Don Eigler am IBM-Labor in Almaden im US-Bundesstaat Kalifornien – ein uralter Traum der Nanotechnologie Wirklichkeit, nämlich der, Strukturen Atom für Atom aufzubauen. Als nächstes konnte diese Technik im Jahr 1995 an der Freien Universität

Mit Rastertunnelmikroskopen können Nanostrukturen sichtbar gemacht werden. Dabei wird eine metallische Spitze in sehr geringem Abstand über eine Oberfläche bewegt und der quantenmechanische Tunnelstrom aufgezeichnet.

Pressestelle der Ruhr-Universität Bochum

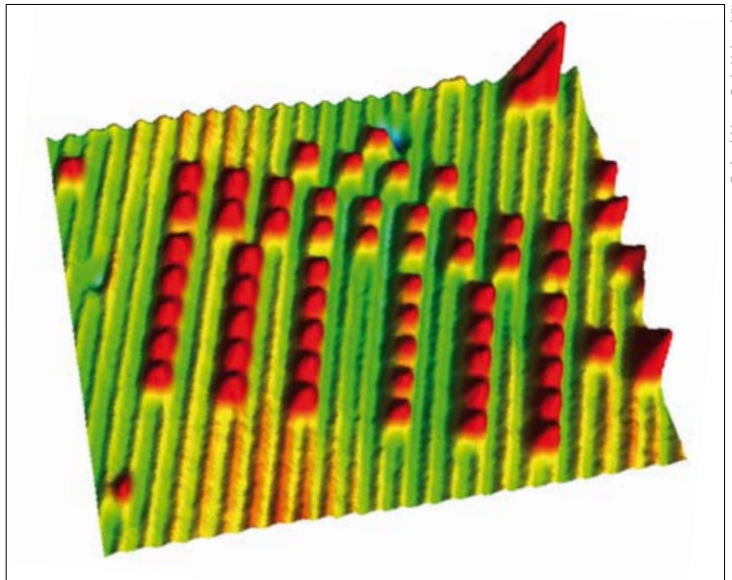




Berlin von Gerhard Meyer und Karl-Heinz Rieder etabliert werden. Zum Beispiel bei einer Struktur, bei der das Brandenburger Tor mit einzelnen Kohlenmonoxidmolekülen auf einer Oberfläche erzeugt wurde. Um thermische Bewegungen der einzelnen Moleküle – und damit ein Auseinanderlaufen solcher Strukturen – zu verhindern, werden solche Experimente bei sehr tiefen Temperaturen von etwa minus 265 °C ausgeführt. Seitdem konnten diese Manipulationen mit einem Tieftemperatur-Rastertunnelmikroskop in der Forschungsgruppe an der Freien Universität fortgeführt und auf wesentlich komplexere Moleküle ausgeweitet werden. So konnte an der Freien Universität kürzlich erstmals ein Molekül auf einer Oberfläche gerollt werden, während Moleküle bis dahin auf Oberflächen nur gesprungen sind – ein weiteres Beispiel für den bereits erläuterten Unterschied zwischen der makroskopischen und der nanoskaligen Welt.

Wie funktioniert eine solche Manipulation? Wie beim Aufräumen eines Schreibtisches bewegt man einzelne Objekte auf einer Oberfläche, indem man sie verschiebt oder anhebt und an anderer Stelle wieder absetzt. Die Spitze des Rastertunnelmikroskops fungiert wie ein miniaturisierter Finger mit Abmessungen in atomarer Größenordnung, mit dem Atome und Moleküle gezielt „berührt“ und bewegt werden können. Dabei muss präzise gesteuert werden. Die Genauigkeit der Bewegung muss geringer sein als der Durchmesser eines Wasserstoff-Atoms. Durch die kontrollierte Bewegung der Spitze des Rastertunnelmikroskops und damit zwischen den Atomen an der Spitze des Mikroskops und dem „abgetasteten“ Molekül wirkende anziehende und abstoßende Kräfte oder durch das Anlegen von elektrischen Spannungen und Strömen lassen sich einzelne Moleküle kontrolliert manipulieren.

Die Strukturierung von Materie auf sehr kleinen Skalen lässt sich in zwei Konzepte unterteilen: Zum einen der sogenannte Top-down-Ansatz, bei dem „von oben nach unten“ die erzeugten Strukturen immer kleiner werden. Diese Technik wird zum Beispiel in der Halb-



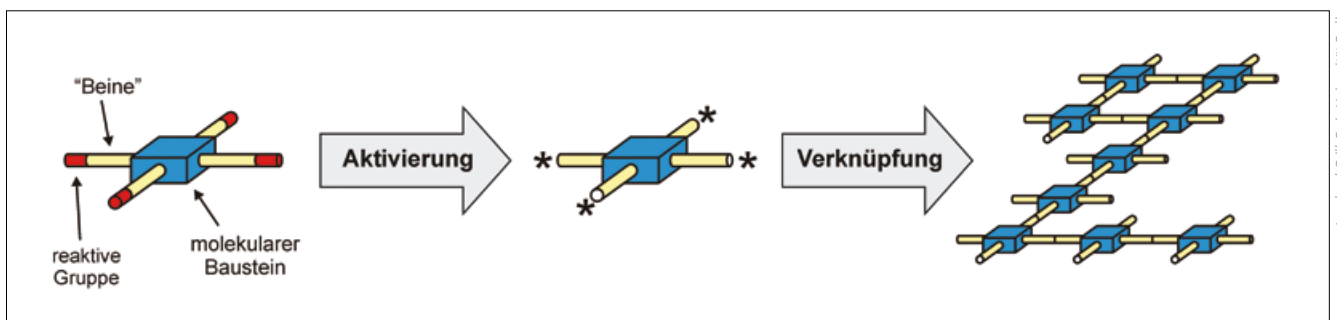
Gerhard Meyer, Freie Universität

Brandenburger Tor, durch Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop aus 53 Kohlenmonoxidmolekülen auf einer Kupferoberfläche hergestellt. Das Bild in Größe von 11 Nanometern mal 15 Nanometern wurde von Gerhard Meyer an der Freien Universität aufgenommen.

leiterindustrie verwendet, mit deren Verfahren Strukturen durch lithographische Techniken in immer besserer Auflösung hergestellt werden. Die Miniaturisierung folgt dabei dem sogenannten Moore'schen Gesetz, dem zufolge sich die Dichte an Transistoren auf einem Computerchip alle drei Jahre verdoppelt. Das Problem an diesem Ansatz ist jedoch, dass die physikalischen Grenzen für eine solche Herstellung in absehbarer Zukunft erreicht sein werden und daher eine andauernde Verkleinerung vermutlich nicht möglich sein wird. Daher gilt es, Alternativen zu entwickeln, wobei insbesondere der Bottom-up-Ansatz, also derjenige „von unten nach oben“ als sehr vielversprechend angesehen wird. Dabei sollen – ausgehend von kleinen Bausteinen – einzelne Moleküle mit spezifischen Funktionen ausgestattet und zu größeren Strukturen verknüpft werden. Es gibt verschiedene Eigenschaften von Molekülen, die diese besonders attraktiv für ein solches Konzept machen:

**Ansatz „von unten nach oben“**

Konzept der gezielten Verknüpfung von Molekülen auf Oberflächen: Im ersten Schritt werden reaktive Stellen (\*) im Molekül durch Abspaltung reaktiver Gruppen erzeugt, an denen im zweiten Schritt die Moleküle chemisch verbunden werden.



Leonhard Grill, Freie Universität Berlin

## Dr. habil. Leonhard Grill



Leonhard Grill (Jahrgang 1970) leitet seit 2006 die Forschungsgruppe „Nanoscience with Functionalized Molecules“ an der Freien Universität. Er hat an der Karl-Franzens-Universität Graz (Österreich) Physik studiert und dabei angefangen, in der experimentellen Oberflächenphysik zu arbeiten. Anschließend hat er seine Doktorarbeit zu ultradünnen metallischen Filmen auf Halbleitern am Laboratorio TASC des Nationalen Italienischen Instituts für Festkörperphysik (INFN) in Trieste (Italien) verfasst. Nach der Promotion wechselte er an die Freie Universität Berlin, wo er angefangen hat, mit Karl-Heinz Rieder auf dem Gebiet der Manipulation einzelner Atome und Moleküle zu arbeiten. Die Schwerpunkte seiner Forschung liegen in der Manipulation funktionaler Moleküle und „Nanomaschinen“, der Induzierung chemischer Prozesse einzelner Moleküle und dem gezielten Aufbau molekularer Nanostrukturen.“

### Kontakt

Freie Universität Berlin, Institut für Experimentalphysik  
Arbeitsgruppe „Nanoscience with Functionalized Molecules“  
Arnimallee 14, 14195 Berlin  
Telefon: (030) 838-52226  
E-Mail: [leonhard.grill@physik.fu-berlin.de](mailto:leonhard.grill@physik.fu-berlin.de)

## Prof. Stefan Hecht, PhD



Seit Oktober 2006 ist Stefan Hecht (Jahrgang 1974) Inhaber des Lehrstuhls für Organische Chemie und funktionale Materialien am Institut für Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin. Nach seinem Chemiestudium an der Humboldt-Universität promovierte er an der University of California in Berkeley, USA, auf dem Gebiet der makromolekularen Chemie. Als Sofja Kovalevskaja-Preisträger der Alexander-von-Humboldt-Stiftung baute er zunächst seine Nachwuchsgruppe an der Freien Universität auf (2001–2004) und war im Anschluss als Gruppenleiter am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr tätig. Seine Forschungsinteressen liegen an der Schnittstelle zwischen Chemie und Physik. Innerhalb seiner Arbeitsgruppe werden kleine und große organische Moleküle maßgeschneidert, mit deren Hilfe funktionale Nanostrukturen in Lösung und auf Oberflächen erzeugt werden.

### Kontakt

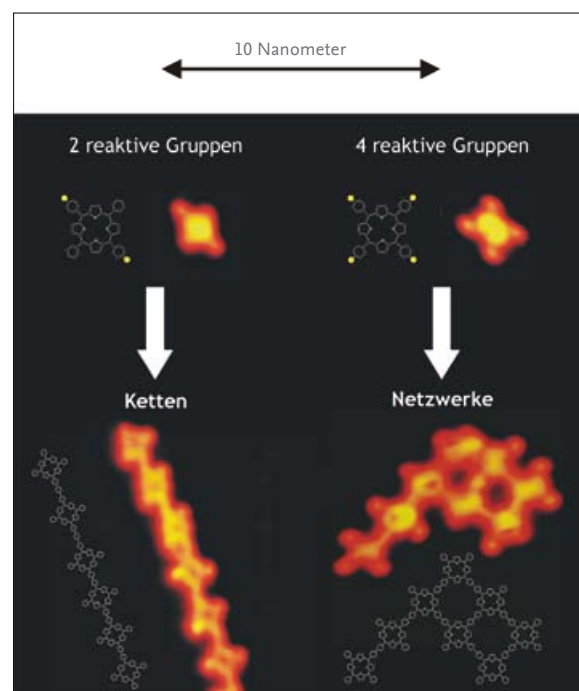
[sh@chemie.hu-berlin.de](mailto:sh@chemie.hu-berlin.de)

- ▶ Moleküle haben von Natur aus Abmessungen auf der unteren Nanometer-Skala.
- ▶ Moleküle sind zu selektiven Wechselwirkungen befähigt, das heißt durch den chemischen Aufbau der Moleküle oder deren Seitengruppen können sie bestimmte Bindungen mit anderen Molekülen eingehen oder nicht eingehen. Dadurch lassen sich aus ihnen spezifische Strukturen aufbauen.
- ▶ Moleküle können mithilfe der Synthetischen Chemie mit exakt definierter Struktur und Zusammensetzung hergestellt, also maßgeschneidert, werden.
- ▶ Moleküle können mit besonderen optischen, magnetischen oder elektronischen Funktionen ausgestattet werden.

In den vergangenen Jahren wurde die selektive Wechselwirkung zwischen Molekülen genutzt, um molekulare Strukturen auf Oberflächen aufzubauen. Obwohl sich damit eine Vielzahl von Strukturen realisieren ließen, mangelt es all diesen Beispielen an einer zentralen Voraussetzung, die für mögliche Anwendungen relevant ist: Starke Bindungen zwischen den Molekülen. Dadurch haben die erzeugten Strukturen zum einen eine geringe Stabilität, zum anderen ermöglichen sie keinen Stromfluss zwischen den Molekülen, der jedoch für den Informationstransport in solch angestrebten Schaltkreisen von essenzieller Bedeutung sein dürfte (ähnlich zum elektrischen Strom in konventioneller Elektronik heutzutage).

**Zwischen Molekülen muss Strom fließen**

Aufbau von eindimensionalen Ketten (aus Molekülen mit zwei reaktiven Gruppen) und zweidimensionalen Netzwerken (aus Molekülen mit vier reaktiven Gruppen) auf einer Goldoberfläche.



Leonhard Grill, Freie Universität Berlin



Das in Kooperation zwischen Freier Universität Berlin und Humboldt-Universität zu Berlin entwickelte Konzept der Synthese auf einer Oberfläche, der „on-surface synthesis“, bietet die Möglichkeit, starke chemische (sogenannte kovalente) Bindungen zwischen einzelnen Molekülen direkt auf einer Oberfläche aufzubauen. Die Idee besteht, wie in der Abbildung auf Seite 52 unten dargestellt, darin, einen molekularen Baustein, der mit einer beliebigen Funktion ausgestattet ist, mit relativ schwach gebundenen reaktiven Gruppen auszustatten, die in einem ersten Schritt leicht abgetrennt werden können. Diese Moleküle wurden an der Humboldt-Universität hergestellt, wobei sich als reaktive Gruppen sehr gut Atome der sogenannten Halogene verwenden lassen, wie etwa Chlor, Brom oder Jod. Der Grund dafür ist, dass Halogene mit Kohlenstoffatomen der organischen Moleküle eine schwächere Bindung eingehen als die Kohlenstoffatome untereinander. Diese Eigenschaft ermöglicht es etwa, Halogenatome von einzelnen Molekülen durch Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop gezielt abzutrennen, während der Rest des Moleküls unversehrt bleibt. Das Erhitzen der Moleküle durch Erwärmen der Goldprobe, auf der die Moleküle aufgebracht worden sind, führt dann durch Zufuhr thermischer Energie zum selektiven Brechen der Kohlenstoff-Halogen-Bindungen, während die molekularen Bausteine intakt bleiben, da die aufgewendete Energie zwar zum Brechen der Halogenbindung genügt, aber nicht hoch genug ist, die übrigen Bindungen im Molekül aufzubrechen. Auf diese Art werden molekulare Bausteine mit reaktiven Stellen dort, wo zuvor die Halogenatome platziert gewesen sind, erzeugt. Durch die mittels thermischer Energie verursachte Bewegung dieser Moleküle auf einer Oberfläche kommt es nun zu Zusammenstößen zwischen den Molekülen, bei

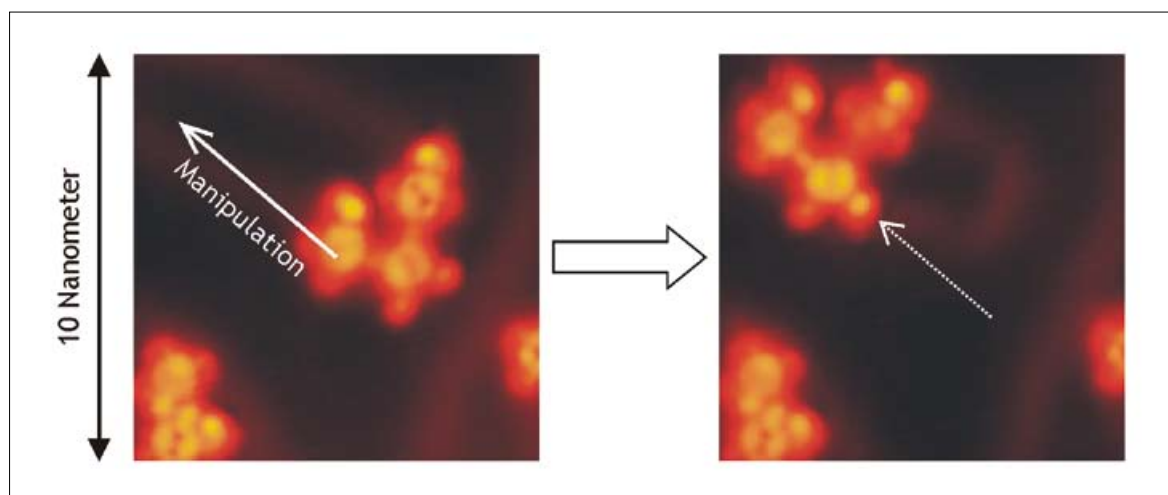
denen neue chemische Bindungen zwischen den Molekülen entstehen können. Die Kombination dieser beiden Prozesse führt zur Bildung von stark gebundenen Netzwerken.

Das Resultat solcher Prozesse mit zwei unterschiedlichen molekularen Bausteinen ist in der Abbildung auf Seite 53 gezeigt. Wenn nur zwei Halogenatome als reaktive Gruppen an gegenüberliegenden Positionen an das Ausgangsmolekül angebracht werden, bilden sich Ketten, während bei einer Verfügbarkeit von vier reaktiven Gruppen zweidimensionale Netzwerke wachsen. Der Herstellungsprozess führt dazu, dass nur bestimmte Bindungen zustande kommen, die erzeugten Strukturen reflektieren daher direkt die chemische Struktur der einzelnen Bausteine. Durch gezielte Gestaltung und Herstellung der Bausteine kann man somit „Nano-Architektur“ auf kleinstem Raum betreiben, wobei die Bausteine in Zukunft zusätzlich mit speziellen Funktionen ausgestattet werden sollen.

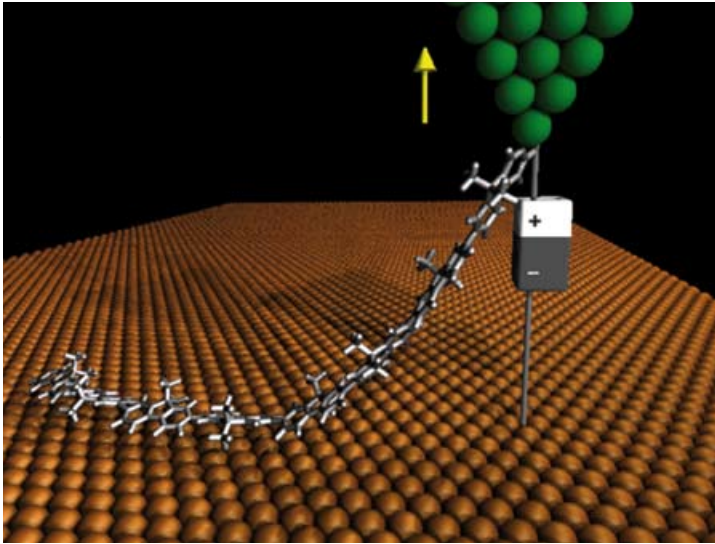
Durch die beschriebene Manipulation mit der Spitze des Rastertunnelmikroskops lässt sich nun prüfen, ob die Bindungen zwischen den Molekülen wirklich kovalent und stabil sind, wie in der Abbildung unten zu sehen ist. Dabei wird die feine Spitze des Rastertunnelmikroskops, die am Ende idealerweise nur aus einem einzigen Atom besteht, über dem Molekül positioniert und anschließend parallel zur Oberfläche vom Netzwerk wegbewegt, wie durch einen Pfeil in der Abbildung dargestellt. Da der Ort der Annäherung auf den Bruchteil des Durchmessers eines Moleküls genau bestimmt ist, kann man festlegen, dass der Ausgangspunkt der Spitzenbewegung wie im gezeigten Fall am Ende des Netzwerks liegt. Dadurch wird das Molekül buchstäblich an einem Ende „gezogen“, und es lässt sich feststellen, ob die Bindungen zwi-

**Das Molekül wird gezogen**

Manipulation eines molekularen Netzwerks aus drei Molekülen mit der Spitze. Es sind zwei Bilder des Rastertunnelmikroskops zu sehen – eines vor und eines nach der Manipulation.



Leonhard Grill, Freie Universität Berlin



Hochziehen einzelner Polymerketten durch Manipulation mit dem Rastertunnelmikroskop. Durch Anlegen einer Spannung zwischen der Spitze des Rastertunnelmikroskops (in grün) und der Goldoberfläche (in braun) kann man den Strom durch eine einzelne molekulare Kette messen.

schen den Molekülen – vergleichbar mit jenen zwischen den Waggons eines Zuges – stark genug sind, um der gewünschten Bewegung zu folgen. Wie sich in der Abbildung auf Seite 54 links unten erkennen lässt, ist dies tatsächlich der Fall: Das gesamte Netzwerk bewegt sich um etwa fünf Nanometer von seiner ursprünglichen Position in die gewünschte Richtung (in die linke obere Ecke des Bildes). Dies entspricht der Entfernung von fünf Millionsteln eines Millimeters. Dieses Manipulationsexperiment zeigt also nicht nur, dass sich neben einzelnen Atomen auch größere Netzwerke mehrerer Moleküle kontrolliert manipulieren lassen, sondern auch, dass die erzeugte Bindung wegen ihrer kovalenten Natur die gewünschte Stabilität aufweist. In theoretischen Rechnungen der Forschungsgruppe von Mats Persson an der University of Liverpool konnten die an der Freien Universität mit dem Rastertunnelmikroskop gewonnenen Ergebnisse bestätigt und damit die kovalente Natur der Bindungen zweifelsfrei belegt werden.

Um diese Methode vielfältig einsetzen zu können, muss sie für eine möglichst breite Palette an Molekülen auf vorhersagbare und verlässliche Weise funktionieren. An der Humboldt-Universität zu Berlin wurde daher als Nächstes ein neuartiger molekularer Baustein hergestellt, der zum Aufbau „molekularer Drähte“ geeignet sein sollte. Solche Drähte stellen als Träger von elektrischem Strom auf der Nanoskala ein wichtiges Forschungsgebiet dar. Die anschließend mit dem Rastertunnelmikroskop an der Freien Universität vorgenommenen Messungen haben gezeigt, dass sich tatsächlich molekulare Polymerketten mit großen Längen von mehr als 100 Nanometer aus-

### Polymerketten als Kabel geeignet

gestellt, der zum Aufbau „molekularer Drähte“ geeignet sein sollte. Solche Drähte stellen als Träger von elektrischem Strom auf der Nanoskala ein wichtiges Forschungsgebiet dar. Die anschließend mit dem Rastertunnelmikroskop an der Freien Universität vorgenommenen Messungen haben gezeigt, dass sich tatsächlich molekulare Polymerketten mit großen Längen von mehr als 100 Nanometer aus-

bilden. Durch die spezifische Struktur sind diese auch als elektrische „Kabel“ geeignet, was durch eine völlig neue Art der Manipulation gezeigt werden konnte. So wurde erstmals eine einzelne molekulare Kette mit der Spitze des Rastertunnelmikroskops von einer Oberfläche hochgezogen, wie in der Abbildung links dargestellt. Dabei kann der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche auf beliebige Weise eingestellt und variiert werden, sodass sich bei Anlegen einer Spannung (wie in der Abbildung durch eine Batterie schematisch gezeigt) der elektrische Strom durch den molekularen Draht für eine kontinuierlich veränderbare Drahtlänge messen lässt. Dies ist für Abstände bis zu mehr als 20 Nanometer möglich, was zwar relativ wenig erscheinen mag, aber außergewöhnlich große Distanzen für solche elektrischen Messungen in den Nanowissenschaften darstellt. Zum Vergleich: Bis dahin waren kontrollierte Messungen lediglich über eine Distanz von maximal einem Nanometer möglich.

Damit konnte durch die Messungen mit dem Rastertunnelmikroskop der Ladungstransport auf der Ebene einzelner molekularer Drähte charakterisiert werden. Auch hier unterscheidet sich die Nanowelt von der makroskopischen Welt: Während für einen elektrischen Draht im Alltag ein linearer Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und Länge besteht – seine Leitfähigkeit halbiert sich, wenn die Länge sich verdoppelt –, ist dieser Zusammenhang auf der atomaren Skala exponentiell, das heißt, die Leitfähigkeit sinkt wesentlich schneller. Theoretische Rechnungen, die in der Forschungsgruppe von Christian Joachim am CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales – Centre national de la recherche scientifique de Toulouse) vorgenommen wurden, konnten die experimentell gewonnenen Ergebnisse bestätigen, wobei neben dem elektrischen Transport auch das mechanische Verhalten der Polymere erklärt werden konnte: Wenn man die Polymere von der Oberfläche hochzieht, verhalten sie sich wie makroskopische Ketten, bei denen ein Glied nach dem anderen die Oberfläche verlässt (während die übrige Kette nachrutscht). Auf diese Weise kommt es zu charakteristischen Stromänderungen, die durch Experimente und auch theoretisch nachgewiesen werden konnten. Die gewonnenen Ergebnisse zeigen, dass mit der entwickelten Methode Bindungen zwischen den Molekülen erzeugt wurden, die tatsächlich äußerst stabil sind, denn andernfalls wäre ein Hochziehen einer Polymerkette nicht möglich. Die Bindungen erlauben zum anderen, elektrischen Strom von einem molekularen Baustein zum anderen zu transportieren. Dies ist für künftige Anwendungen von großem Interesse.

### Länge bedingt Leitfähigkeit