



# Die Molekül- Ingenieure

Einzelne Moleküle und atomar strukturierte Materialien zeigen immer wieder verblüffende Eigenschaften. Mit ausgeklügelten Ideen und anspruchsvollen analytischen Methoden erkunden Wissenschaftler um Willi Auwärter und Johannes Barth neue Wege hin zu künftigen Anwendungen in den Bereichen Nanoelektronik, Photonik, Sensorik, Katalyse und Quantenmaterialien.

Short version

## Molecular engineering

E

Today's computer chips are produced by printing tiny circuits on large silicon wafers – the process involves going from the macroscopic to the microscopic. But it is also possible to take the opposite approach and assemble tiny electrical switches from individual molecules. This bottom-up paradigm underpins the scientific activities of molecular engineers Dr. Joachim Reichert, Prof. Willi Auwärter and Prof. Johannes Barth. Together with their research groups at the Physics Department of TUM, they are exploring new ways of producing functional units. Potential applications range from molecular switches and tiny sensors, to more efficient light sources and energy storage, to fast-reacting materials for catalysts, nanomotors, and even functional units for future quantum computers.

**Eine atomar wohldefinierte Probe** dient als Konstruktionsplattform für maßgeschneiderte Nanoarchitekturen, die hier mit hochauflösender Rastersondenmikroskopie untersucht werden.

“Our experiments are taking us into scientifically uncharted territory,” says research unit leader Johannes Barth. Thus a prototype switch was introduced, being just a single molecule from a group of chemicals called oligophenyls. Besides building new functional units, the nanoresearchers are employing a portfolio of sophisticated analytical methods, ranging from scanning tunnelling microscopes to optical methods developed in-house. They are using these to measure the properties of individual molecules or complex metal-organic structures. In doing so, the researchers are laying the foundations for real applications in areas ranging from nanoelectronics to photonics to catalysis – in line with the ambitious research programmes of Munich's Cluster of Excellence e-conversion, the Munich Quantum Center and the TUM Institute of Advanced Study. □

Link

[www.ph.tum.de](http://www.ph.tum.de)



*„Wir erkunden innovative Möglichkeiten, um Paradigmenwechsel vorzubereiten.“*

Johannes Barth







Bildquelle: Astrid Ecker/TUM

**Drei Forscher mit einer Leidenschaft** für den Bau von Nanostrukturen nach Bottom-Up-Konstruktionsprinzipien. Biografien unten von links nach rechts.

---

#### **Prof. Willi Auwärter**

---

Nach seiner Physik-Promotion an der Universität Zürich 2003 forschte Willi Auwärter an der University of British Columbia in Vancouver und an der Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2007 wechselte er an die TUM, wo er zuerst Fellow des TUM Institute for Advanced Study war und seit 2015 eine Professur innehat. Seine Forschung wurde durch einen ERC Consolidator Grant und eine Heisenberg-Professur gefördert. Mit seiner Arbeitsgruppe forscht er an atomar-präzisen, molekularen Nanostrukturen und niedrigdimensionalen Materialien.

---

---

#### **Prof. Johannes V. Barth**

---

Der Physiker Johannes V. Barth promovierte 1992 bei Nobelpreisträger Gerhard Ertl am Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin in Physikalischer Chemie. Nach Forschungsaufenthalten am IBM Almaden Research Center in San Jose und seiner Habilitation an der École Polytechnique Fédérale de Lausanne hielt er eine Professur für Physik und Chemie an der University of British Columbia in Vancouver. Seit 2007 forscht und lehrt er an der TUM als Professor für Oberflächen- und Grenzflächenphysik und steht seit einigen Jahren dem Physik-Department als Dekan vor. Mehrfach ausgezeichnet widmet er sich – auch dank des renommierten ERC Advanced Investigator Grant – funktionalen Grenzflächen, der chemischen Physik von Oberflächen und molekularen Nanowissenschaften.

---

---

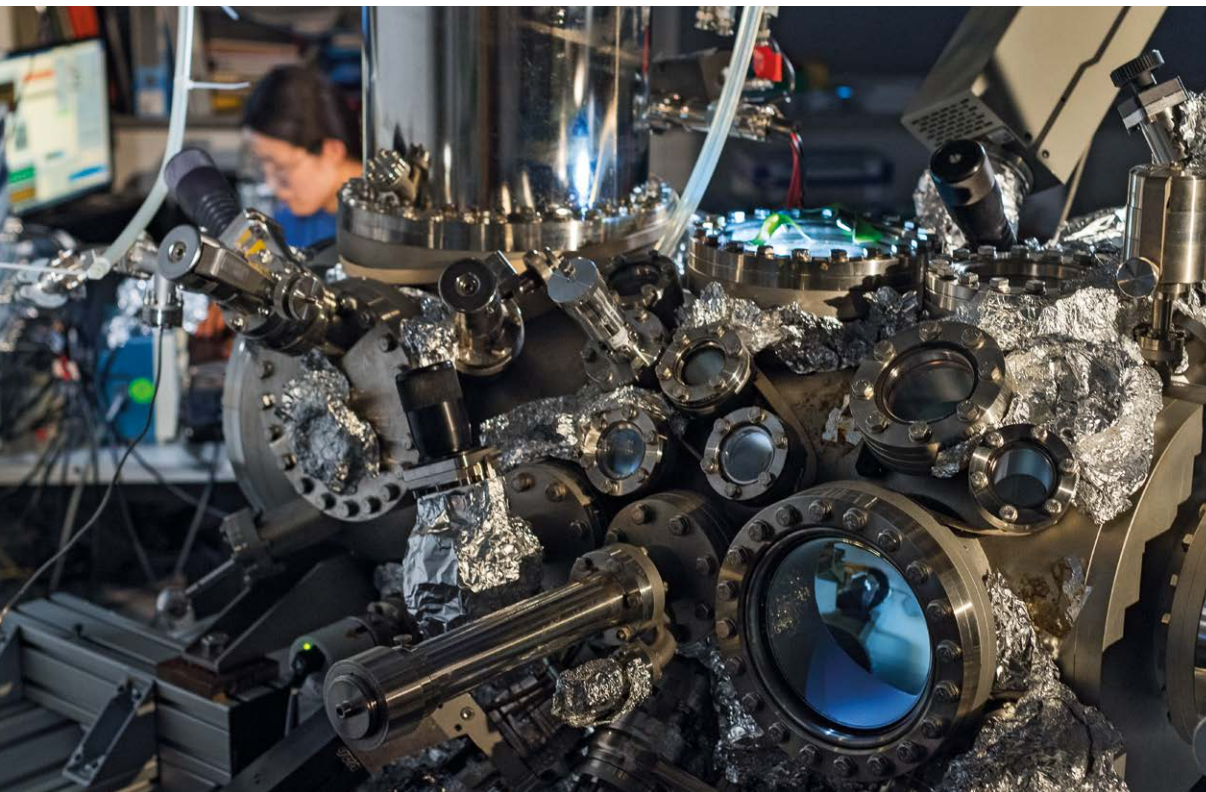
#### **Dr. Joachim Reichert**

---

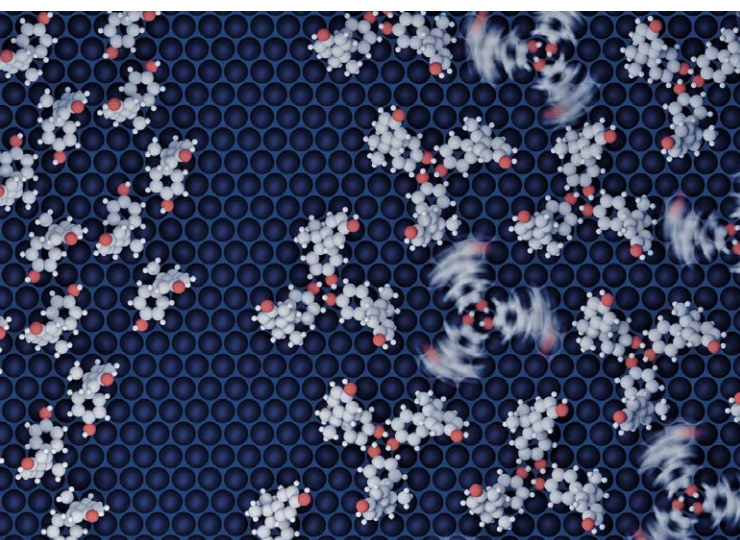
promovierte 2003 in Physik am Karlsruher Institut für Technologie. Danach vertiefte er seine Forschung an der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster und der University of British Columbia in Vancouver. Seit 2007 leitet er eine Forschungsgruppe an der TUM, mit der er funktionelle Nanostrukturen analysiert, weiterentwickelt und dabei nach potenziellen Bauelementen für die molekulare Elektronik der Zukunft fahndet.

---





△ Um einzelne Moleküle zu untersuchen, nutzen die Forscher Rasterkraft- und Rastertunnelmikroskopie.



△ Computerbild einer aus Bisphenol-A-Molekülen gebildeten Struktur. Auf extrem glatten Oberflächen (hier: Silber) formen drei BPA-Moleküle sogenannte Trimere. Einzelne molekulare Trimere können rotieren, während die sie umgebende Matrix aus denselben Molekülen statisch bleibt.

Viel kleiner kann ein elektrischer Schalter nicht mehr werden. Er besteht nur aus einem einzigen Molekül aus der Gruppe der Oligophenyle. Dieses verändert kontrolliert seine Struktur, wenn man es elektrisch auflädt. Zugleich wandeln sich die elektronischen und optischen Eigenschaften – die Basis für den Wechsel von 0 zu 1 in digitalen Schaltern. Fließt ein Strom bei einer Spannung von etwas mehr als einem Volt durch das organische Molekül, ordnen sich die drei im Raum verdrehten Phenylringe aus je sechs Kohlenstoffatomen gemeinsam koplanar – also flach zueinander – an. „Durch transientes, nicht dauerhaftes Aufladen wandelt sich das Molekül damit vom Isolator zum elektrischen Leiter und wird streuaktiv“, sagt Dr. Joachim Reichert, Nanowissenschaftler am Physik-Department der TUM. Im Klartext: Einfallendes Licht wird von dem Molekül plötzlich stark gestreut und liefert ein untrügliches Zeichen für den erfolgreichen Schaltprozess. Der Weg bis zu einem extrem leistungsfähigen Prozessor aus Myriaden solcher Moleküle ist allerdings noch sehr weit. „Bisher ist der Schaltprozess deutlich primitiver als in einem Transistor“, sagt Reichert. Doch die Basis für eine





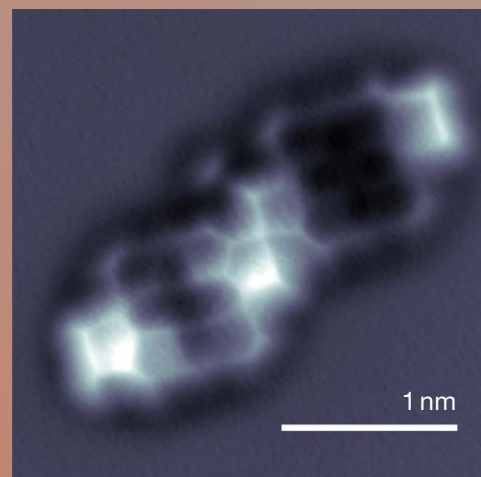
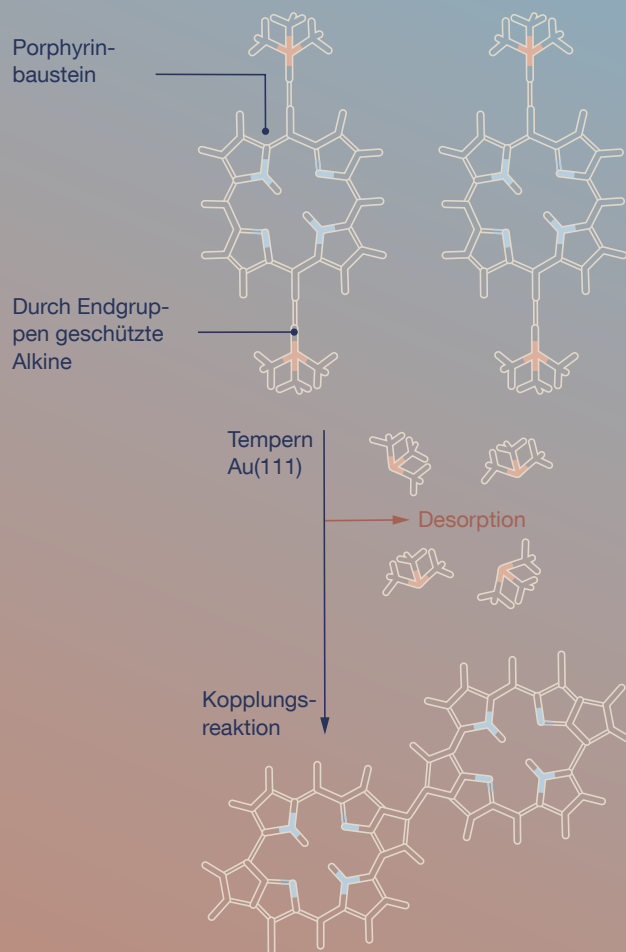
△ Die Doktorandin **Nan Cao** arbeitet am Rastertunnelmikroskop. Die STM-Bilder auf den Bildschirmen zeigen kettenähnliche, kovalent gebundene molekulare Strukturen (weiss/hellblau), die auf einer Goldoberfläche (dunkelblau) gewachsen wurden. Einzelne Molekülketten sind rot hervorgehoben.

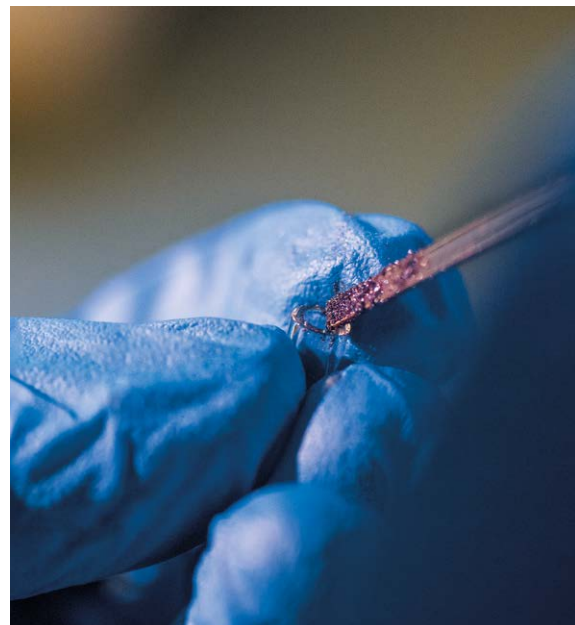
molekulare Nanoelektronik ist gelegt, Chiphersteller wie Intel oder AMD beobachten diese eindrucksvolle Entwicklung aufmerksam. Denn klassische Silizium-Schaltkreise schrumpfen bereits auf Strukturen von nur noch fünf bis sieben Nanometern. Die Grenzen dieser Technologie rücken immer näher. Aber mit um ein Vielfaches kleineren Schaltern aus einzelnen Molekülen, die sich nur über einen Bruchteil eines Nanometers erstrecken, könnten Prozessoren ihre rasante Miniaturisierung fortsetzen oder andere, nützliche Features und Anspanneigenschaften bieten.

### Bottum-Up statt Top-Down: Vom Molekül zum Werkstoff

„Mit unseren Experimenten betreten wir wissenschaftliches Neuland“, erläutert Prof. Johannes V. Barth, der die Forschungsgruppe gegründet hat. „Wir erkunden innovative Möglichkeiten, um Paradigmenwechsel vorzubereiten.“ So kehren Barth und seine Kollegen eine konventionelle Richtung für die Entwicklung neuer, vielseitiger Materialien um. Sie formen nicht mehr immer kleinere Strukturen aus größeren Werkstoff-Rohlingen, sondern ▸

▽ **Porphyrinbausteine bilden kettenähnliche molekulare Strukturen**, wenn sie auf eine Goldoberfläche aufgebracht und getempert werden. Dafür vorgesehene Schutzgruppen lösen sich dabei ab, und die verbleibenden Komponenten bilden neuartige Nanodrähte. Das Rasterkraftmikroskopie-Bild zeigt die chemischen Bindungen innerhalb einzelner „Ringe“ und die ausgebildeten Kohlenstoff-Kohlenstoff Kopplungen zwischen ihnen.





**Vorbereitende Schritte, um Moleküle auf eine Oberfläche zu verdampfen:** Cobalt-Phthalocyanin-Moleküle werden von einem Behälter in einen Quarztiegel übertragen.

setzen – Molekül für Molekül – funktionelle Einheiten an Grenzflächen zusammen, um Hybridsysteme mit völlig neuen Eigenschaften zu generieren. Bottom-Up statt Top-Down lautet der Fachslang für diesen Ansatz der Nanotechnologie. Die Nanoelektronik ist dabei nur eines von vielen möglichen Anwendungsfeldern des „Molecular Engineering“. Das Potenzial reicht weit, von winzigen Sensoren über effizientere Lichtquellen, Solarzellen und Energiespeicher bis hin zu responsiven, reaktionsschnellen Materialien für Katalysatoren, Nanomotoren und sogar zu Recheneinheiten zukünftiger Quantencomputer.

„An vielversprechenden Substanzen mangelt es nicht“, sagt Physikochemiker und Molekulingenieur Barth. So nahm seine Gruppe zum Beispiel neben einem Oligophenyl das aromatisch-organische Molekül Bisphenol A für molekulare Schaltprozesse unter die Lupe. Wie ein sternförmiger Rotor ließ es sich auf extrem glatten Oberflächen aus Silber kontrolliert um seine Achse drehen. Zweidimensionale poröse Schichtstrukturen, in denen sich Atome in wabenförmigen Gitterstrukturen nur in einer Ebene, aber nicht mehr im dreidimensionalen Gitter anordnen, taugen als Käfige für einzelne Atome und Moleküle. „Wir entwickelten beispielsweise metallorganische Netzwerke mit einstellbarer Porengröße, in denen sich gezielt einzelne Gast-

moleküle und Metallatome einbinden und kontrollieren lassen“, sagt Barth. Auch komplexe Sandwichstrukturen, die neue Eigenschaften erwarten lassen, können die Forscher mit ihrem molekularen Baukastensystem kreieren. „Für maßgeschneiderte Moleküle arbeiten wir häufig eng mit anderen Arbeitsgruppen zusammen“, sagt Barth und betont fruchtbare Kooperationen mit Chemikern der Universität Basel, dem Karlsruher Institut für Technologie oder dem Trinity College Dublin.

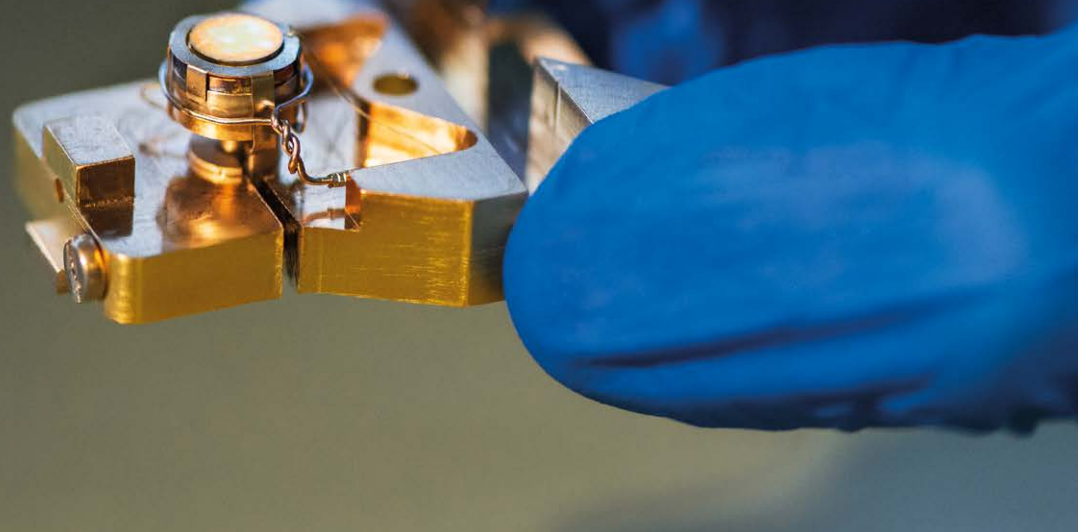
„Massive Unterstützung zum Bau unserer molekularen Strukturen bekommen wir aber von der Natur selbst“, sagt Barth. Denn nahezu alle biologischen Gebilde vom Erbgutstrang über die Kraftwerke in den Zellen bis hin zu den Zellmembranen entstehen durch Selbstorganisation. Der Bauplan für diese Grundeinheiten des Lebens ist in den Molekülen bereits angelegt. Die dabei autark ablaufenden Prozesse werden immer besser verstanden. Und genau solches Wissen machen sich die Wissenschaftler zunutze. Dank einer ausgeklügelten Auswahl der Grundchemikalien sowie Substratmaterialien und Symmetrien bringen sie die Moleküle dazu, sich selbstständig in einem gewünschten Muster anzuordnen. ▶



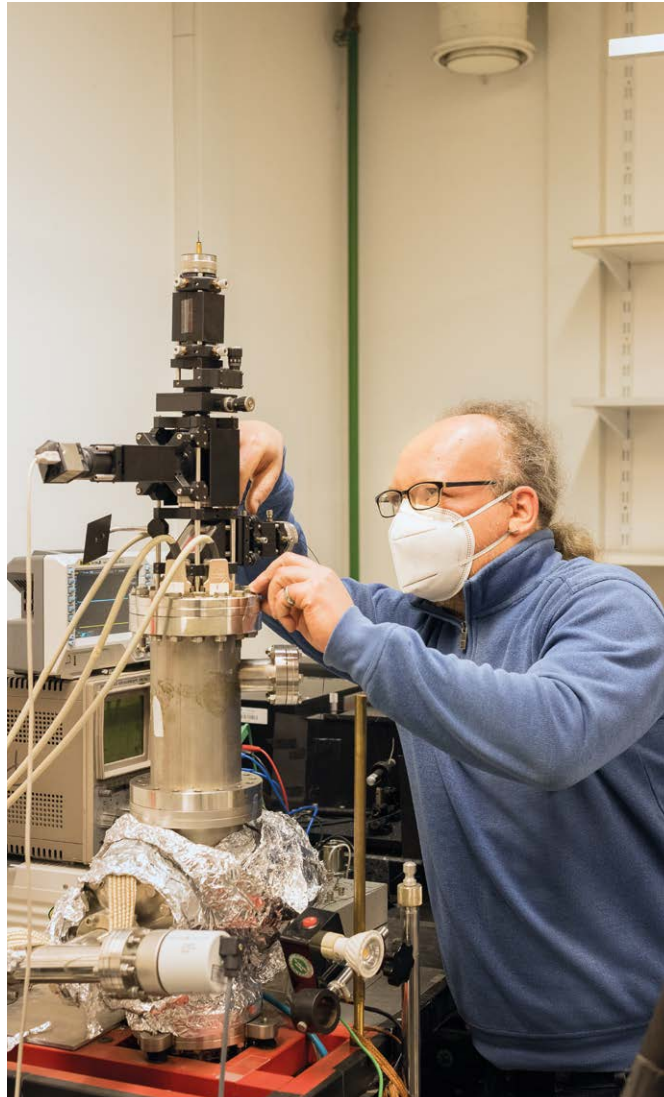
In einem späteren Schritt montiert man den gefüllten Tiegel in einem Verdampfer, der an der Ultrahochvakuum-Kammer befestigt wird.

*„Die größte Herausforderung in unseren Experimenten ist die Messung.“*

Willi Auwärter







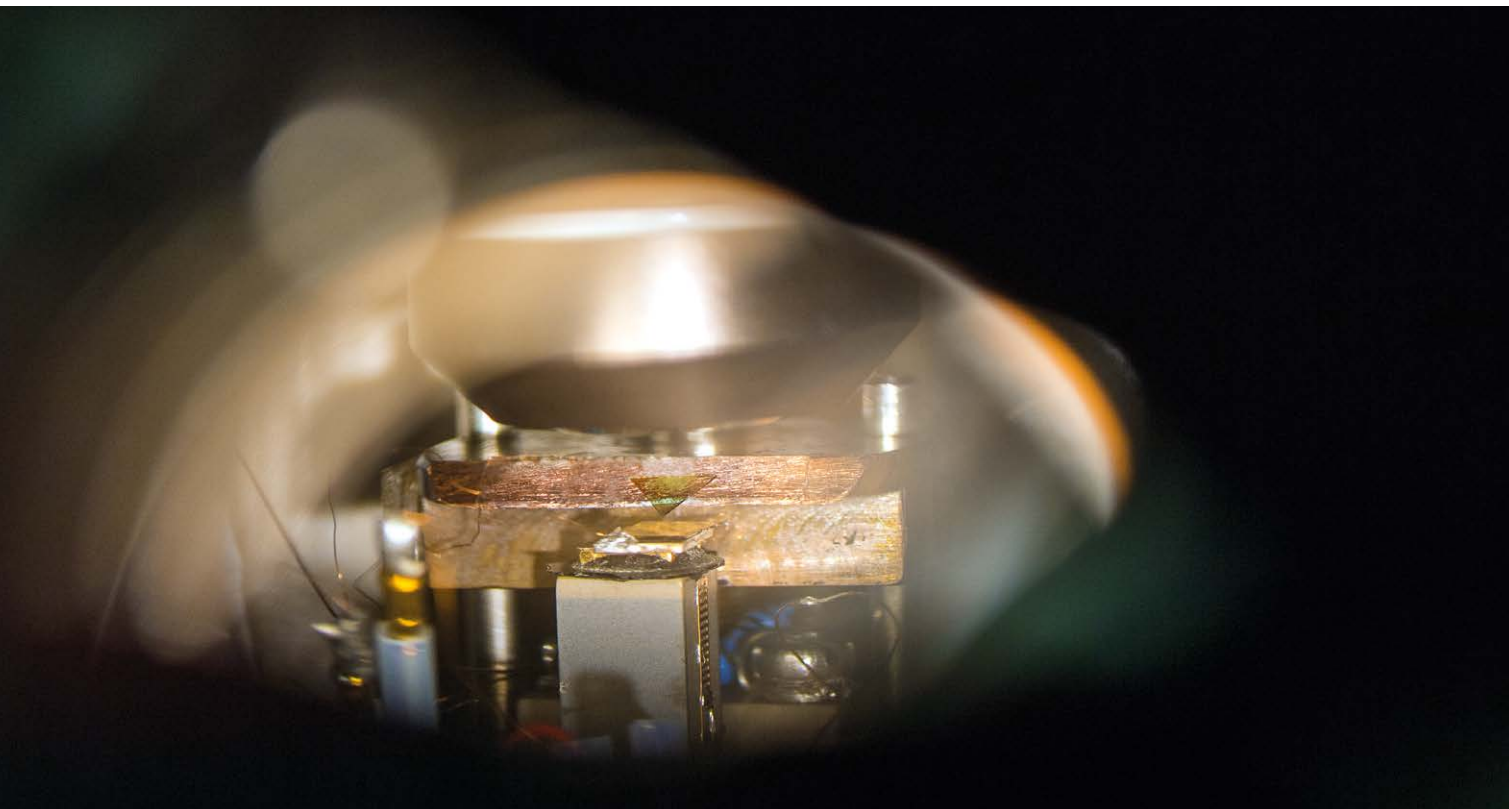
Joachim Reichert bereitet ein Raman-Streuexperiment vor, um den Schaltvorgang eines einzelnen Moleküls zu untersuchen. Elektrisch kontaktiert wird es mittels einer Nanoelektrode.

### Herausforderung Analyse

Die Synthese neuer funktioneller Einheiten ist aber nur der Anfang. Um die chemischen und physikalischen Eigenschaften einzelner Moleküle oder komplexer metallorganischer Strukturen genau zu untersuchen, brauchen die Molekülingenieure einen ganzen Strauß an Analyseverfahren. Teils sind diese bereits verfügbar, teils müssen sie erst aufwendig optimiert oder gar neu entwickelt werden. „Die größte Herausforderung in unseren Experimenten ist die Messung“, sagt Willi Auwärter, Professor für Molecular Engineering at Functional Interfaces an der TUM. „Wir schauen auf die Eigenschaften und die Bindungen eines einzelnen Moleküls“, erklärt er den Unterschied zu klas-

sischen Messungen in der Chemie, die typischerweise nur über Abermilliarden Moleküle gemittelte Daten liefern. Auwärter setzt dafür auf die besten derzeit verfügbaren Mikroskoptypen: das Rastertunnelmikroskop (STM – scanning tunneling microscope) und das Rasterkraftmikroskop (AFM – atomic force microscope). Mit den atomar feinen Mikroskopspitzen nähert er sich den einzelnen Molekülen an. Diese Versuche laufen im Vakuum und in auf etwa minus 268 Grad Celsius extrem tief gekühlter Umgebung ab, um Störeinflüsse zu minimieren. Über die Regelung des Tunnelstroms zwischen Oberfläche und Mikroskopspitze lassen sich einzelne Atome und auch die Struktur eines Moleküls





*„Nur mit diesem Raman-Sensor konnten wir den Schaltprozess im Molekül letztendlich nachweisen.“*

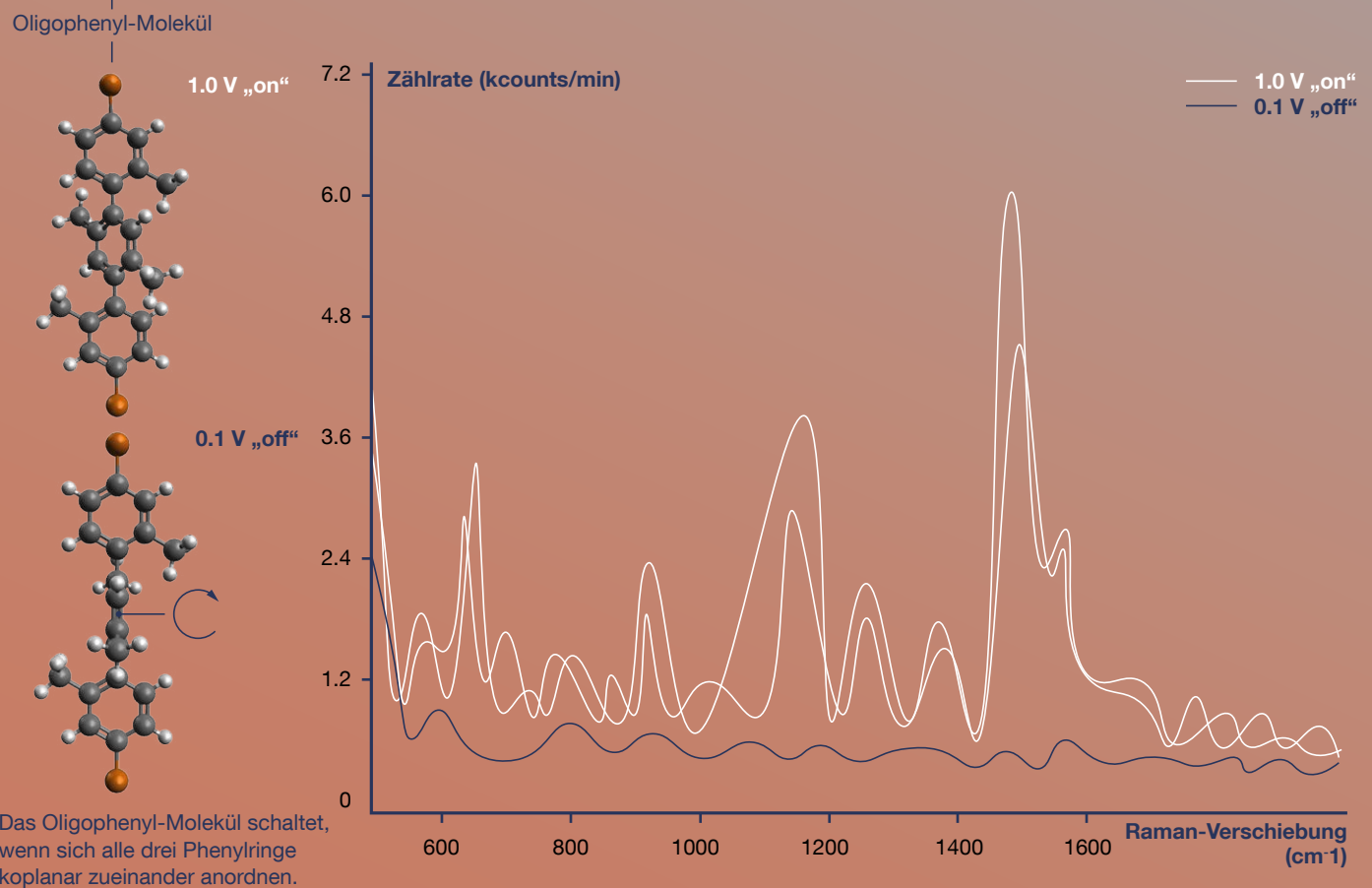
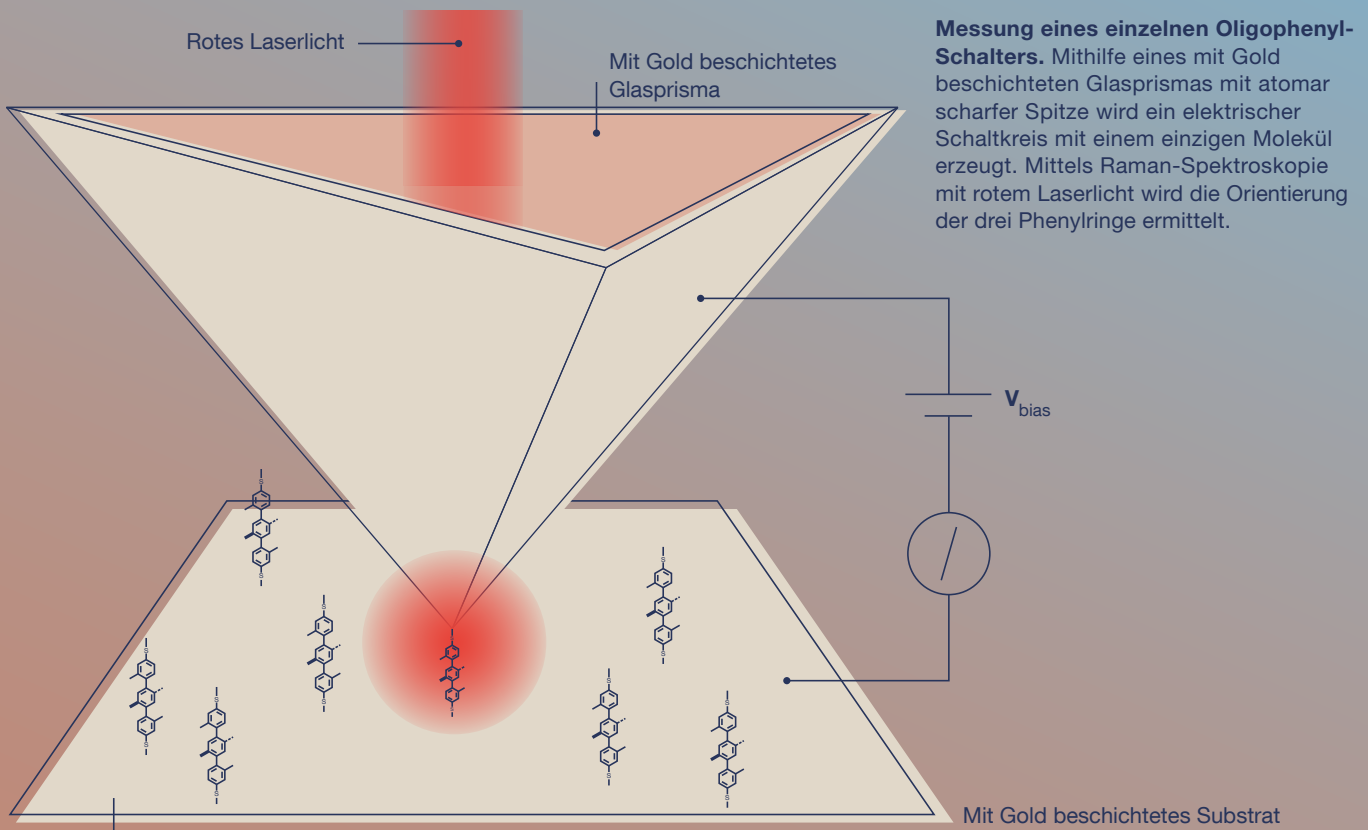
Joachim Reichert

**Ein Blick in die Messkammer:** Ein mit Gold beschichtetes Glasprisma dient zur elektrischen Kontaktierung eines schaltbaren Oligophenyl-Moleküls.

sichtbar machen. Das Rasterkraftmikroskop tastet die Proben mechanisch ab. Die dabei wirkenden Kräfte ändern die Schwingungsfrequenz einer winzigen Blattfeder im Mikroskop. Diese messbare Frequenzveränderung liefert wiederum die Grundlage für atomar aufgelöste Bilder. „Damit können wir auch das Molekül selbst anregen und modifizieren“, sagt Auwärter. Zudem kombiniert er beide Methoden und konnte so chemische Bindungen und sogar die Ladungsverteilung in einem metallorganischen Komplex aus Cobalt und einem Phthalocyaningerüst bestimmen. Ein wichtiger Schritt, um die elektronischen Eigenschaften dieser Verbindung zu entschlüsseln.

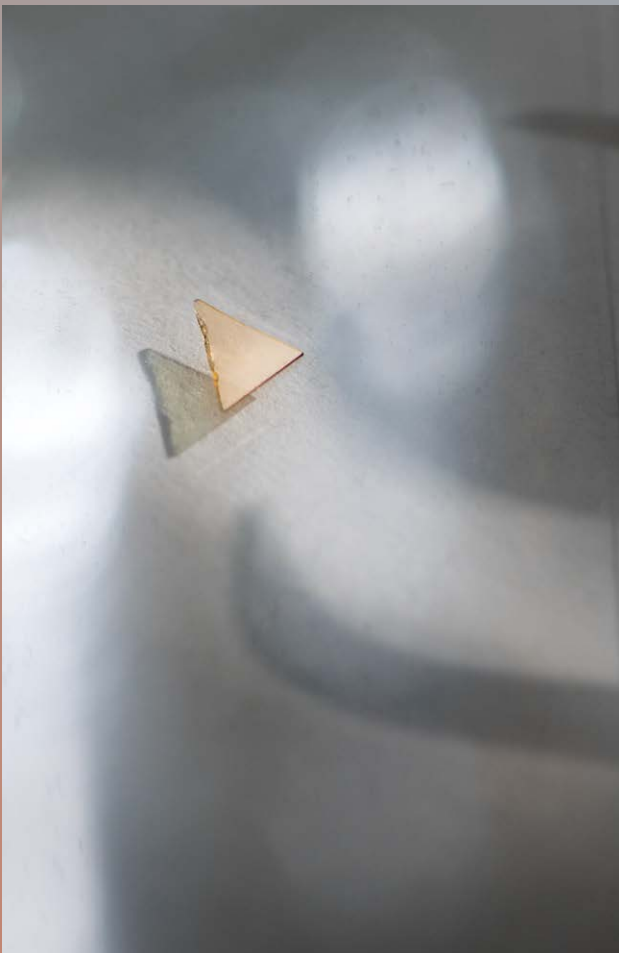
Vorteilhaft wirkte sich für diese Messungen eine spezielle Unterlage für die Molekülproben aus. Auwärter nutzte nicht rein metallische, einkristalline Substrate aus Gold oder Iridium. Er griff stattdessen zu einer Kupferunterlage, die er mit einer atomar dünnen Lage aus Bornitrid beschichtete. Da Bornitrid elektrisch isolierende Eigenschaften aufweist, konnte seine Probe von der Unterlage elektrisch entkoppelt werden. So gelang es Auwärter und seinem Team, die elektronischen Eigenschaften von Molekülen und deren Aggregaten ohne verfälschende Wechselwirkung mit der metallischen Unterlage zu messen. ▶







Ein kontrollierter Spaltprozess liefert Glasprismen mit atomar scharfen Spitzen.



### Elektroden für einzelne Moleküle

Stück für Stück verfeinert Auwärter seine Rastersondenmethoden zur Analyse einzelner Funktionsmoleküle. Parallel erweitert Reichert die Werkzeugkiste der Münchner Molekül-Ingenieure mit einem pfiffigen Verfahren, das die Vermessung des Oligophenyl-Schalters erst möglich machte. Die Herausforderung: Wie stelle ich einen elektrischen Stromkreis mit einem einzelnen Molekül her? Reichert benutzte dazu kontrolliert gebrochene Glasfragmente mit einer atomar scharfen Bruchkante. Beschichtet mit einer hauchdünnen Goldschicht entstand eine extrem spitze Elektrode, mit der das Oligophenyl-Molekül an eine Gegenelektrode angeschlossen werden konnte. Mehr noch: Durch das Glas schickte Reichert rotes Laserlicht, das vom Schalter-Molekül gestreut wurde. Diese sogenannte Raman-Streuung ließ sich auffangen und lieferte Daten über die spannungsabhängige chemische Struktur des Moleküls. „Nur mit diesem Raman-Sensor konnten wir den Schaltprozess im Molekül letztendlich nachweisen“, erklärt Reichert.

„In unserer Abteilung bündeln wir die Präparation funktionseller Einheiten auf molekularer Ebene mit den geeigneten Analysemethoden“, sagt Barth. Das Spektrum reicht vom Molekülschalter und lichtaktiven Molekülen bis zu winzigen Kohlenstoff-Nanodrähten oder magnetisch aktiven Einheiten. Jeder neue Ansatz, jedes neue Material, jeder Versuch zeigen Barth und seinen gut 30 Kolleginnen und Kollegen die Vielseitigkeit und faszinierenden Entwicklungsmöglichkeiten des Molecular Engineering. „Damit legen wir die Grundlagen, aus denen konkrete Anwendungen von der Nanoelektronik über die Photonik bis zur Katalyse entstehen können.“

■ *Jan Oliver Löffken*