

Molekulare Selbstorganisation über mehrere Längenskalen**

Vincenzo Palermo und Paolo Samorì*

Stichwörter:

Entnetzung · Funktionsmaterialien ·
Oberflächenchemie · Selbstorganisation ·
Supramolekulare Chemie

Die gezielte Herstellung von supramolekularen Architekturen, die einen hohen Ordnungsgrad über mehrere Längenskalen aufweisen, ist von großer Bedeutung für vielfältige Anwendungen, etwa in der (Opto)elektronik, der Katalyse, der Medizin oder für magnetische Materialien.^[1,2] Während einzelne, statistisch verteilte Nanostrukturen für grundlegende Untersuchungen der physikochemischen Eigenschaften nützlich sind, erfordern technische Anwendungen den geordneten Aufbau von großflächigen Anordnungen nanoskaliger Objekte (Nanodrähte, Nanoröhren, Nanokristalle), z. B. zur Verwendung als aktive Komponenten in (opto)elektronischen Bauelementen wie organischen Transistoren oder Leuchtdioden.^[3] Indirekte, langsame und mehrstufige Musterbildungsverfahren wur-

den vorgeschlagen,^[4–9] die allerdings kaum in der Lage sind, den erforderlichen Größenbereich von etwa 5 nm bis 10 μ m zu überspannen und häufig oberflächeninvasive Schritte enthalten. Kürzlich beschrieben nun Elemans et al.^[10] eine einfache Methode zur Herstellung großer Anordnungen außergewöhnlich langer Fäden (bis zu 1 mm) von Porphyrin-Trimeren, wobei jeder Faden nur die Dicke eines Moleküls hat. Entscheidend hierbei war, dass man das komplexe Kräftegleichgewicht, das bei der Selbstorganisation aus einer Lösung auf einer festen Oberfläche auftritt, beherrschen konnte.

Die Selbstorganisation von organischen (Supra)molekülen aus einer Lösung ist eine der einfachsten Methoden zur Erzeugung von komplexen nanostrukturierten Materialien.^[11,12] Als Grundbausteine wählt man häufig alkylierte polycyclische diskotische Moleküle wie Triphenylene, Hexabenzocoronene, Phthalocyanine oder Porphyrine,^[13,14] die sich zu kolumnaren Architekturen und flüssigkristallinen Phasen stapeln können.^[15] Die Herstellung von geordneten dünnen Filmen dieser Systeme scheint leicht vonstatten zu gehen: einfach durch Lösen der Moleküle in der richtigen Konzentration im richtigen Solvens und Aufbringen eines Tropfens der Lösung auf ein Substrat, wobei sich die Moleküle selbstorganisieren, indem sie durch schwache Kräfte wie Van-der-Waals- oder elektrostatische Kräfte miteinander wechselwirken. Da auch nichtkovalente Wechselwirkungen hoch gerichtet sein können, ordnen sich die Moleküle beim Verdampfen des Lösungsmittels zu Architekturen wie Kristallen, Schichten oder

Fasern an.^[16] Der Prozess kann erleichtert werden, indem man Substituenten wie Alkylketten, die eine höhere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln ermöglichen, an der Molekülperipherie anbringt.^[13] Diese Seitenketten können außerdem funktionelle Gruppen enthalten, die zusätzliche nichtkovalente Wechselwirkungen eingehen, z. B. wasserstoffbrückenbildende Amidgruppen.^[17] Das genaue Selbstorganisationsverhalten eines bestimmten molekularen Systems lässt sich nur schwer vorbestimmen, kann aber iterativ gesteuert werden, indem man die chemische Struktur (z. B. die Größe des Moleküls und der Seitenketten) während der Synthese systematisch variiert.^[13] Die beteiligten Wechselwirkungen sind sehr schwach, was für einige der charakteristischen Eigenschaften supramolekularer Strukturen wie Reaktion auf externe Stimuli, Adaptionsverhalten, Selbstheilung etc. ausschlaggebend ist und zur Bildung von thermodynamisch stabilen Architekturen mit sehr hohem Ordnungsgrad auf der Ebene des Ensembles führt.^[18] Im Unterschied dazu bilden große Moleküle oder Polymere typischerweise Materialien mit kinetisch kontrollierter Morphologie.^[19]

Die Selbstorganisation von kleinen Molekülen aus einer Lösung ergibt häufig Strukturen, die zwar einen hohen Ordnungsgrad auf der Nanometerskala aufweisen, auf der Mikrometerskala jedoch eher ungeordnet sind und außerdem meist zufällige Positionen und Orientierungen auf dem Substrat einnehmen. Die hauptsächliche Ursache hierfür ist eine ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels auf der

[*] Prof. P. Samorì
Nanochemistry Laboratory, ISIS, Université Louis Pasteur and CNRS (UMR 7006) 8, allée Gaspard Monge
67000 Strasbourg (Frankreich)
Fax: (+33) 3-9024-5161
E-Mail: samori@isis-ulp.org

Dr. V. Palermo, Prof. P. Samorì
Istituto per la Sintesi Organica e la Foto-reattività
Consiglio Nazionale delle Ricerche
Via Gobetti 101, 40129 Bologna (Italien)

[**] Wir danken Mathieu Surin und Matteo Palma für nützliche Hinweise zum Manuskript. Diese Arbeit wurde durch das ESF-SONS2-SUPRAMATES-Projekt, das Marie Curie-Projekt im Rahmen des EST-Programms SUPER (MEST-CT-2004-008128), die RTN-Projekte PRAIRIES (MRTN-CT-2006-035810) und THREADMILL (MRTN-CT-2006-036040), das ERA-Projekt SurConFold und das Emilia-Romagna PRIITT Nanofaber Net-Lab unterstützt.

Substratoberfläche. Tatsächlich geht der Verdampfungsprozess mit einer Entnetzung der Lösung einher, wobei kleine Löcher in der Flüssigkeitsschicht entstehen, die sich ausdehnen und koaleszieren, bis das Lösungsmittel schließlich vollständig verdampft ist. Man bezeichnet diesen Prozess gewöhnlich als Pin-hole-Mechanismus.^[20] Die letztlich entstehende Morphologie ist das Ergebnis eines Wechselspiels aus intramolekularen, intermolekularen und Grenzflächenwechselwirkungen; hinzu kommen Scherkräfte, die während des Entnetzungs Vorgangs auf die Lösung wirken.

Obwohl die Abscheidung eines supramolekularen Materials aus einer Lösung vom experimentellen Standpunkt extrem simpel erscheint, handelt es sich doch um einen sehr komplexen Vorgang, der eine Reihe von chemischen Spezies und Phasen (das feste Substrat, das flüssige Lösungsmittel, die im Lösungsmittel gelösten Moleküle und die Atmosphäre, in der das Lösungsmittel verdampft) sowie deren Grenzflächen umfasst und entsprechend schwierig zu modellieren oder gar vorzuberechnen ist. Um eine Morphologie gezielt steuern zu können, muss eine feine Balance aller beteiligten Kräfte erreicht werden, wie es in Abbildung 1 am Beispiel dreier wichtiger Arten von Wechselwirkungen dargestellt ist. Grenzfälle, in denen eine der drei Wechselwirkungen über die anderen dominiert, können zu den folgenden drei Szenarien führen:

- 1) Sehr starke Molekül-Molekül-Wechselwirkungen führen zu einer schlechten Löslichkeit; kleine geordnete Aggregate (von der Größe einiger hundert Moleküle) können aber gebildet und auf einer Oberfläche abgeschieden werden.^[21]
- 2) Bei sehr starken Molekül-Substrat-Wechselwirkungen werden die Moleküle auf der Oberfläche kinetisch eingefangen und sind nicht mehr in der Lage, miteinander wechselzuwirken und auf diese Weise Selbstreparaturen oder allgemeine Reorganisationsprozesse einzugehen; dennoch können organisierte Nanoaggregate erhalten werden, der Ordnungsgrad hängt dann aber stark von der Struktur des Substrats ab.^[22]
- 3) Bei sehr starken Molekül-Lösungsmittel-Wechselwirkungen werden

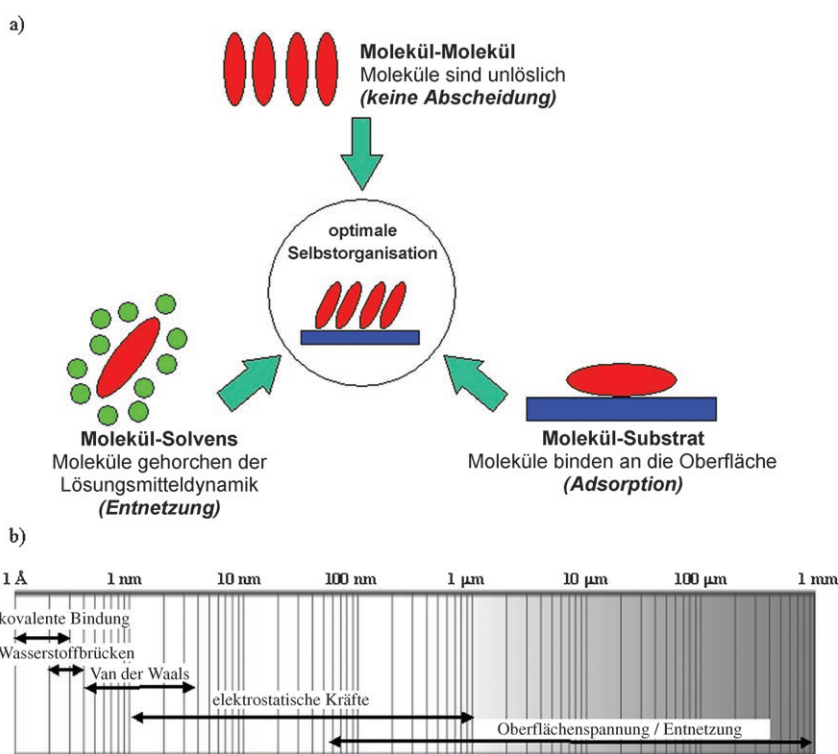
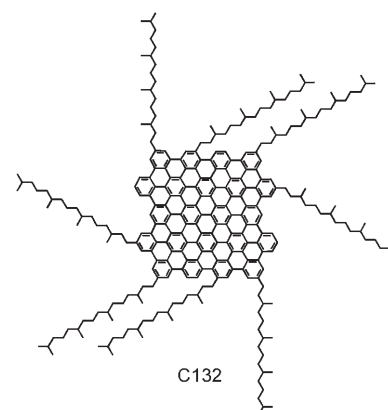


Abbildung 1. a) Hauptarten von Wechselwirkungen, die eine Rolle bei der lösungsmittelunterstützten Abscheidung spielen. Wenn eine der beteiligten Kräfte über die anderen dominiert, kann keine geordnete Selbstorganisation erzielt werden. b) Qualitativer Vergleich der relevanten Längenskalen, auf denen eine bestimmte Art von Wechselwirkung/Kraft den Selbstorganisationsprozess dominiert.

die Molekül-Molekül-Wechselwirkungen abgeschirmt, und die Moleküle scheiden sich mit dem verdampfenden Lösungsmittel ab, wobei letztlich amorphe Strukturen entstehen.

Der Einfluss einer Oberflächenspannung (hier betrachten wir in erster Linie Entnetzungs Vorgänge) wirkt sich meist ungünstig auf die Selbstorganisation aus, kann aber z.B. für die nanolithographische Musterbildung genutzt werden.^[9] Der Einfluss von Entnetzungs Vorgängen kann minimiert werden, indem man die Lösungsmittelverdampfung verlangsamt, z.B. durch Verwendung einer mit Lösungsmitteldampf gestättigten Atmosphäre oder eines gering flüchtigen Lösungsmittels.^[23] Zum Beispiel kann der alkylierte polycyclische aromatische Kohlenwasserstoff C132 in unterschiedlichen Morphologien aus einer Lösung abgeschieden werden (auf Glimmer), wenn man die experimentellen Bedingungen und damit das Gleichgewicht zwischen Entnetzung und intermolekularen Wechselwirkungen



gen so ändert, dass entweder der eine oder der andere Effekt dominiert (Abbildung 2). In Abhängigkeit vom Lösungsmittel und von der Temperatur war es in diesem speziellen Fall möglich, entweder mesoskopische Fasern oder amorphe Agglomerate zu erzeugen, wobei die Selbstorganisation im ersten Fall von intermolekularen Wechselwirkungen und im zweiten Fall von Entnetzungs Vorgängen bestimmt wird.^[24]

In dem von Elemans et al. beschriebenen Experiment^[10] wirken Entnet-

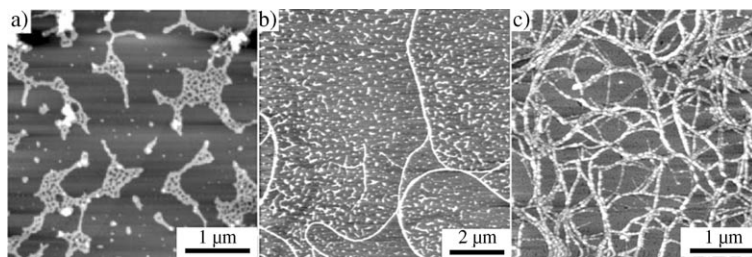
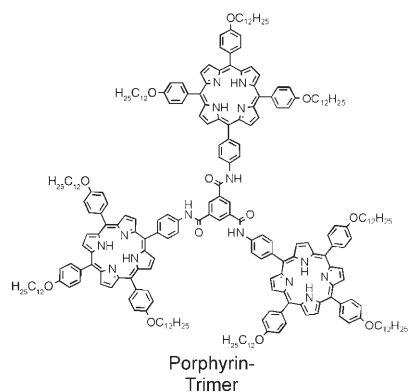


Abbildung 2. Beispiel für die Konkurrenz zwischen Selbstorganisation und Entnetzung (topographische Rasterkraftmikroskopie (SFM)-Aufnahmen von C132 auf Glimmer). a) Abscheidung aus Dichlorbenzol bei Raumtemperatur: Bildung unregelmäßiger Aggregate durch entnetzungsdominierte Selbstorganisation. b) Abscheidung aus Trichlorbenzol bei Raumtemperatur: Eine langsamere Verdampfung des Lösungsmittels führt dazu, dass manche Moleküle zu Fasern aggregieren, während die anderen weiterhin ungeordnete Aggregate bilden. c) Abscheidung aus Trichlorbenzol bei 4 °C: Die Verdampfung ist nun noch langsamer, sodass die Bildung selbstorganisierter Fasern resultiert. Wiedergabe nach Lit. [24].

zungseinflüsse und intermolekulare Wechselwirkungen in Kombination miteinander, und zwar in einer hierarchischen Weise auf jeweils charakteristischen Längenskalen, sodass sowohl auf molekularem Niveau wie auch auf mesoskopischer Ebene ein hoher Ordnungsgrad resultiert.^[25] Hierbei wurden periodische Muster aus ungewöhnlich langen Fäden (bis zu 1 mm) von Porphyrin-Trimeren erhalten (Abbildung 3a).



Wenn ein Tropfen dieser Lösung auf eine Glimmeroberfläche aufgetragen wird, entstehen beim Verdampfen des Lösungsmittels Fäden aus Porphyrin-Trimeren mit bis zu 1 mm Länge in der Dicke eines einzelnen Moleküls. Die Fäden verlaufen parallel zur zurückweichenden Tropfenkante. Die Fadenbildung hängt entscheidend davon ab, dass der Tropfen bei Verdampfung des Lösungsmittels *diskontinuierlich* schrumpft: Die Tropfenkante bleibt immer eine zeitlang haften (wahr-

scheinlich durch unregelmäßig aggregiertes Porphyrinmaterial oder durch geringe Strukturdefekte der Oberfläche) und schrumpft daher durch diskontinuierliche Sprünge. Nach jedem Sprung hinterlässt der Tropfen eine dünne Lösungsmittelschicht auf der Oberfläche, die einer raschen Entnetzung unterliegt. Auf diese Weise entstehen Rippen innerhalb der dünnen instabilen Schicht, die die Selbstorganisation der Moleküle zu langen Fäden parallel zur Tropfenkante erzwingen (Abbildung 3b). Abgesehen vom hohen

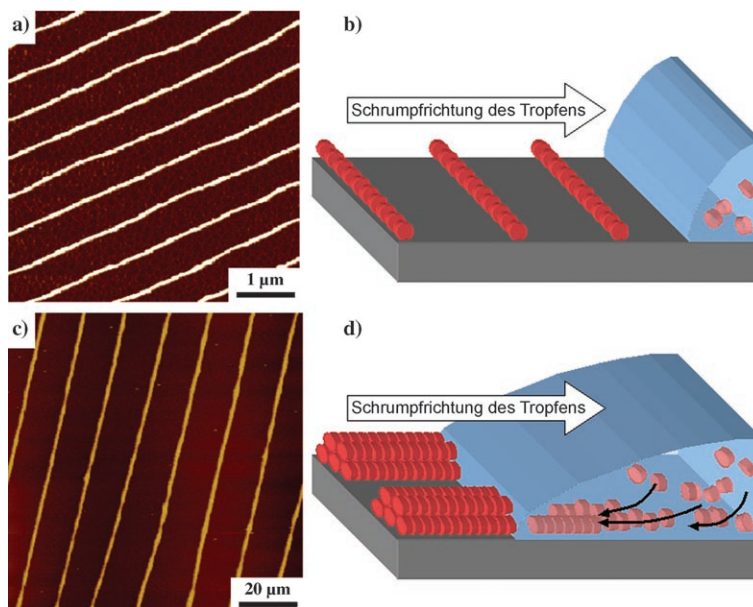


Abbildung 3. a) Topographische SFM-Aufnahme von Fäden mit einigen 10 nm Durchmesser, gebildet durch Selbstorganisation von Porphyrin-Trimeren. b) Schematische Darstellung der Bildung der nanoskopischen Fäden in (a). c) SFM-Aufnahme von Fäden mit Durchmessern von einigen 100 nm, wie sie durch Verwendung größerer Tröpfchen erhalten wurden. d) Schematische Darstellung für die Bildung der größeren Fäden in (c). Wiedergabe nach Lit. [10].

Aspektverhältnis zeichnen sich die Fäden durch überraschend regelmäßige Abstände auf der makroskopischen Ebene aus (640 ± 40 nm über eine Fläche von bis zu 3 mm^2). Diese Regelmäßigkeit kommt dadurch zustande, dass der Entnetzungsprozess, und infolgedessen auch die Abstände zwischen den Fäden, nicht durch die Kinetik der Tropfenschrumpfung, sondern durch die Energetik des Oberfläche-Lösungs-Systems gesteuert wird.

Wie Seeman et al. ausführten,^[26] hängt der Abstand zwischen den Rippen von der Oberflächenspannung der Flüssigkeit und der freien Exzessenthalpie $\Phi(h)$ einer Lösungsmittelschicht der Dicke h auf der Oberfläche ab. Der Wert von $\Phi(h)$ kann aus der Hamaker-Konstanten der Flüssigkeit auf einem gegebenen Substrat berechnet werden und lässt sich auch experimentell bestimmen.^[26]

Die meisten experimentellen Studien zu Entnetzungsvorgängen wurden so ausgeführt, dass dünne Polymerfilme geschmolzen wurden; in diesem Fall kommt es zu keiner Verdampfung, und der Prozess ist langsam genug, um in Echtzeit verfolgt werden zu können.^[27] Die Entnetzung von hoch flüchtigen Flüssigkeiten ist sehr viel schwieriger zu

untersuchen, vor allem wenn Moleküle beteiligt sind, die flüssigkristalline Phasen bilden.^[28–30]

In der Studie von Elemans et al.^[10] gelang es den Autoren auch, das Selbstorganisationsverhalten der Moleküle drastisch zu verändern, und zwar einfach durch Verlangsamung des Verdampfungsprozesses. Bei Verwendung größerer Tröpfchen, die eine längere Zeit bis zur vollständigen Verdampfung benötigen, war nicht mehr länger das Haftenbleiben des schrumpfenden Tropfens ausschlaggebend; der entscheidende Prozess war nun vielmehr der durch die Lösungsmittelverdampfung erzwungene Fluss von Molekülen hin zur Tropfenkante, der eine höhere Konzentration in der Nähe der Kante nach sich zieht. Dies ist ein bekanntes Phänomen, das z.B. erklärt, weshalb Kaffeelecken auf einem Handtuch zu den Rändern hin dunkler werden.^[31] Der radiale Fluss von Molekülen hin zur Tropfenkante führt dazu, dass die Moleküle in diesem Fall *senkrecht* zur Tropfenkante aggregieren. Die Fäden bestehen nun aus Bündeln von Molekülstapeln mit Abständen im Mikrometerbereich (Abbildung 3c,d).

Die Tatsache, dass ein kompletter Wechsel des Selbstorganisationsverhaltens einfach durch Änderung der Tropfengröße erreicht werden kann, belegt die Vielseitigkeit dieser Technik, zeigt aber auch die empfindliche Abhängigkeit von den Abscheidungsparametern auf. Wenngleich im Einzelexperiment sehr regelmäßige Muster erhalten werden können, ist das Wechselspiel der Kräfte äußerst komplex, und die Bildung von reproduzierbaren Morphologien erfordert einen hohen Grad an Kontrolle über die vielen Abscheidungsparameter wie Tropfengröße, Anhaftverhalten der Tropfenkante, Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Art der Oberfläche (hydrophil, hydrophob, Strukturierung) usw.

Eine Einschränkung dieses Ansatzes besteht darin, dass nur kreisförmige Muster erhalten werden, was aus dem dynamischen Verhalten des schrumpfenden Tropfens folgt. Lineare Muster lassen sich normalerweise mithilfe der Zone-Casting-Technik erzeugen, bei der die Tropfen mit einem über die Oberfläche gleitenden Zerstäuber aufgetragen werden.^[32] Auf diese Weise könnten

auch parallele Anordnungen von Porphyrinfasern mit definierter makroskopischer Ausrichtung zugänglich sein.

Die periodischen Fadenmuster, die Elemans et al. beschrieben haben, wurden zur Ausrichtung einer Flüssigkristallschicht angewendet, was auf die mögliche Eignung solcher Muster zur Herstellung von Displays hinweist. Eine Erforschung der elektrischen Eigenschaften dieser Systeme (z.B. verstärkter Ladungstransport aufgrund der hohen molekularen Ordnung der Stapel) könnte für die Entwicklung von organischen Nanotransistoren interessant sein.

Seit einigen Jahrhunderten sind Chemiker in der Lage, das Verhalten von einzelnen Molekülen in Lösung zu beeinflussen. Seit einigen Jahrzehnten – mit dem Aufkommen der supramolekularen Chemie – können wir mithilfe schwacher intermolekularer Wechselwirkungen die Selbstorganisation von Molekülen zu geordneten nanoskopischen Strukturen steuern.^[1] Heute nun gibt uns die hierarchische Selbstorganisation – durch konzertierte Nutzung von physikalischen und chemischen Kräften, die auf ihren jeweils charakteristischen Längenskalen wirken (siehe Abbildung 1b) – eine Möglichkeit an die Hand, diese Kontrolle auf die makroskopische, sichtbare Ebene auszudehnen.^[33]

Durch sorgfältige Steuerung des Wechselspiels zwischen intermolekularen und Grenzflächenwechselwirkungen kann es gelingen, passend entworfene Moleküle zu makroskopischen und hoch organisierten Strukturen aggregieren zu lassen. Die beteiligten Faktoren und Prozesse sind komplex und reichen von einfachen Van-der-Waals- und anderen nichtkovalenten kurzreichweitigen Wechselwirkungen bis hin zu physikalischen Strömungsphänomenen, und ohne Zweifel wird ein besseres Verständnis der Entnetzungsdynamik benötigt. Auch wenn die Theorie bislang nur unzureichend verstanden ist, zeigen die von Elemans et al. erzielten Ergebnisse aber einen Weg auf, wie sich große regelmäßige nanoskopische Muster mithilfe billiger, schneller und skalierbarer Methoden erhalten lassen. Noch bessere Kontrollmöglichkeiten könnten sich durch eine systematische Untersuchung und Feinabstimmung der experi-

mentellen Bedingungen ergeben, sowie auch durch Aufklärung der zugrunde liegenden Prinzipien, die die Thermodynamik und Kinetik des Prozesses bestimmen. Eine Methode der Wahl wäre die zeitauflösende Untersuchung des Systems in Echtzeit. Ein höherer Komplexitätsgrad könnte durch Einsatz der hierarchischen Selbstorganisation zum Aufbau von Mehrkomponentensystemen (auch Biohybriden) erzielt werden, oder aber durch Kombination der Methode mit anderen Musterbildungsverfahren (Photo- oder Elektronenstrahlolithographie).^[34] Zum Beispiel können durch die kombinierte Anwendung von Entnetzung und Selbstorganisation komplexe leitfähige Strukturen aus großen biologischen Systemen wie Tabakmosaikviren und Goldnanopartikeln erhalten werden.^[35] Zukünftige Herausforderungen betreffen die Einführung von gering invasiven Methoden zur Manipulation der Nanostrukturen (z.B. elektrophoretische Verfahren^[36,37] oder Magnetfelder),^[38] die weitere Stabilisierung durch vernetzbare Gruppen^[39] und nicht zuletzt die Entwicklung technischer Anwendungen z.B. in der Elektronik und Diagnostik.

Online veröffentlicht am 11. Mai 2007

- [1] Schwerpunktthema über supramolekulare Chemie und Selbstorganisation: *Science* **2002**, 295, 2395.
- [2] Schwerpunktthema über supramolekulare Ansätze in der Organoelektronik und Nanotechnologie: *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1227.
- [3] G. Malliaras, R. Friend, *Phys. Today* **2005**, 58, 53.
- [4] Y. N. Xia, G. M. Whitesides, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 550.
- [5] Y. N. Xia, D. Qin, Y. D. Yin, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2001**, 6, 54.
- [6] R. Garcia, R. V. Martinez, J. Martinez, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, 35, 29.
- [7] R. Riehn, A. Charas, J. Morgado, F. Cacialli, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 526.
- [8] M. D. Levenson, *Solid State Technol.* **1995**, 38, 57.
- [9] M. Cavallini, F. Biscarini, *Nano Lett.* **2003**, 3, 1269.
- [10] R. van Hameren, P. Schön, A. M. van Buul, J. Hoogboom, S. V. Lazarenko, J. W. Gerritsen, H. Engelkamp, P. C. M. Christianen, H. A. Heus, J. C. Maan, T. Rasing, S. Speller, A. E. Rowan, J. A. A. W. Elemans, R. J. M. Nolte, *Science* **2006**, 314, 1433.

- [11] M. van der Auweraer, F. C. de Schryver, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 507.
- [12] A. Schenning, E. W. Meijer, *Chem. Commun.* **2005**, 3245.
- [13] A. C. Grimsdale, K. Müllen, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5592.
- [14] J. A. A. W. Elemans, R. van Hameren, R. J. M. Nolte, A. E. Rowan, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1251.
- [15] D. Adam, P. Schuhmacher, J. Simmerer, L. Haussling, K. Siemensmeyer, K. H. Eitzbach, H. Ringsdorf, D. Haarer, *Nature* **1994**, 371, 141.
- [16] F. J. M. Hoeben, P. Jonkheijm, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1491.
- [17] M. L. Bushey, T. Q. Nguyen, W. Zhang, D. Horoszewski, C. Nuckolls, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5562; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 5446.
- [18] J. M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763.
- [19] K. E. Strawhecker, S. K. Kumar, J. F. Douglas, A. Karim, *Macromolecules* **2001**, 34, 4669.
- [20] P. C. Ohara, J. R. Heath, W. M. Gelbart, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1120; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1078.
- [21] P. Jonkheijm, P. van der Schoot, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *Science* **2006**, 313, 80.
- [22] M. Surin, P. Leclerc, S. de Feyter, M. M. S. Abdel-Mottaleb, F. C. de Schryver, O. Henze, W. J. Feast, R. Lazzaroni, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7898.
- [23] P. Samorì, V. Francke, K. Müllen, J. P. Rabe, *Thin Solid Films* **1998**, 336, 13.
- [24] V. Palermo, S. Morelli, C. Simpson, K. Müllen, P. Samorì, *J. Mater. Chem.* **2006**, 16, 266.
- [25] V. Percec, T. K. Bera, M. Glodde, Q. Y. Fu, V. S. K. Balagurusamy, P. A. Heiney, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 921.
- [26] R. Seemann, S. Herminghaus, K. Jacobs, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, 86, 5534.
- [27] P. Müller-Buschbaum, *J. Phys. Condens. Matter* **2003**, 15, R1549.
- [28] E. Rabani, D. R. Reichman, P. L. Geissler, L. E. Brus, *Nature* **2003**, 426, 271.
- [29] F. Vandenbrouck, M. P. Valignat, A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.* **1999**, 82, 2693.
- [30] M. P. Valignat, S. Villette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois Violette, A. M. Cazabat, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 1994.
- [31] R. D. Deegan, O. Bakajin, T. F. Dupont, G. Huber, S. R. Nagel, T. A. Witten, *Nature* **1997**, 389, 827.
- [32] A. Tracz, J. K. Jeszka, M. D. Watson, W. Pisula, K. Müllen, T. Pakula, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 1682.
- [33] G. M. Whitesides, M. Boncheva, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4769.
- [34] J. Z. Wang, Z. H. Zheng, H. W. Li, W. T. S. Huck, H. Sirringhaus, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 171.
- [35] D. M. Kuncicky, R. R. Naik, O. D. Velev, *Small* **2006**, 2, 1462.
- [36] L. Sardone, V. Palermo, E. Devaux, D. Credgington, M. De Loos, G. Marletta, F. Cacialli, J. Van Esch, P. Samorì, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 1276.
- [37] B. W. Messmore, J. F. Hulvat, E. D. Sone, S. I. Stupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 14452.
- [38] I. O. Shklyarevskiy, P. Jonkheijm, P. C. M. Christianen, A. Schenning, E. W. Meijer, O. Henze, A. F. M. Kilbinger, W. J. Feast, A. Del Guerzo, J. P. Desvergne, J. C. Maan, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1112.
- [39] S. Hecht, A. Khan, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 6203; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 6021.