

# Ein hierarchisch selbstorganisiertes Wirt-Gast-Netzwerk an der Fest-flüssig-Grenzfläche für die Manipulation einzelner Moleküle\*\*

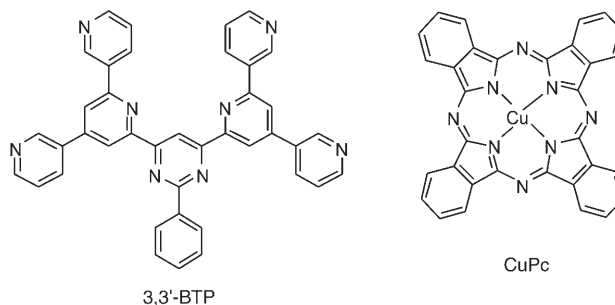
Christoph Meier, Katharina Landfester, Daniela Künzel, Thomas Markert, Axel Groß und Ulrich Ziener\*

Die Herstellung funktioneller molekularer Architekturen ist eines der zentralen Forschungsgebiete in der Nanotechnologie. Für Anwendungen als molekulare Speicher und Quantenrechner müssen Moleküle in sich wiederholenden Strukturen angeordnet werden sowie in kontrollierter Weise adressier- und manipulierbar sein. Die Selbstorganisation molekularer Bauelemente mit der Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken ist eine geeignete Methode, um geordnete und poröse zweidimensionale (2D), über Wasserstoffbrücken stabilisierte Netzwerke (HBN) zu erhalten.<sup>[1,2]</sup> Diese 2D-Netzwerke sind in der Lage, organische und anorganische Gastmoleküle in hoch geordneten Strukturen zu binden, deren Topologie durch die Struktur des Wirtnetzwerks vorgegeben ist.<sup>[3]</sup> Bisherige Arbeiten zur kontrollierten Manipulation funktioneller Gastmoleküle mit Rastertunnelmikroskopie (RTM) beschränkten sich bislang auf die kontrollierte Desorption oder die Verschiebung einzelner Moleküle auf der Oberfläche.<sup>[4–8]</sup> Während unter Ultrahochvakuumbedingungen (UHV) nur die adsorbierten Moleküle für eine Manipulation zur Verfügung stehen, stellt eine überstehende Lösungsmittelphase an der Fest-flüssig-Grenzfläche einen fast unerschöpflichen Vorrat an Molekülen dar. Deshalb ist diese Umgebung optimal für die Untersuchung der kontrollierten Adsorption gelöster Gastmoleküle in einem Wirtnetzwerk. Die Funktion der überstehenden Lösung als „Tinte“ wird in rastersondenmikroskopischen Lithographiemethoden wie der Austauschlithographie<sup>[9]</sup> und der Dip-Pen-Lithographie<sup>[10]</sup> genutzt, um die chemische Zusammensetzung und die Struktur von Oberflächen auf einer Skala unter 100 nm mit einer maximalen Auflösung von 15 nm zu beeinflussen.<sup>[11]</sup>

Für eine kontrollierte Adsorption von Gastmolekülen in ein HBN muss das Wirt-Gast-System folgende Kriterien erfüllen: 1) Das Wirtnetzwerk muss von dem Manipulations-

prozess unbeeinflusst bleiben, 2) die Bewegung der manipulierten Komponenten muss langsam genug sein, um die Ergebnisse der Manipulation mit dem RTM verfolgen zu können, und 3) die Besetzung des Wirts sollte gering sein, sodass freie Plätze zur Verfügung stehen. Diese Bedingungen verlangen ausbalancierte Adsorbat-Adsorbat- und Adsorbat-Substrat-Wechselwirkungen.

Hier präsentieren wir ein Wirt-Gast-System, das die Bedingungen für eine räumlich kontrollierte, spitzeninduzierte Manipulation einzelner Moleküle erfüllt. Im Anschluss an die Beschreibung der Eigenschaften unseres Wirt-Gast-Systems demonstrieren wir die spitzeninduzierte Desorption im Wirtnetzwerk immobilisierter Gastmoleküle. Des Weiteren zeigen wir zum ersten Mal die spitzeninduzierte Adsorption gelöster Moleküle in einzelne Kavitäten des Wirtnetzwerks an der Fest-flüssig-Grenzfläche. Das  $C_{2v}$ -symmetrische Oligopyridin 3,3'-BTP bildet auf hoch geordnetem pyrolytischem Graphit (HOPG) ein polymorphes supramolekulares HBN. Das poröse 2D-Netzwerk wurde verwendet, um mit Kupfer(II)-phthalocyanin (CuPc) als Gastspezies eine hierarchisch selbstorganisierte Wirt-Gast-Architektur aufzubauen. Die Besetzung einzelner Kavitäten mit CuPc lässt sich mit einem an die Tunnelspitze angelegten Spannungspuls in Analogie zu „Schreiben“ und „Radieren“ kontrollieren.



Kürzlich berichteten wir über die Abscheidung von 3,3'-BTP aus einer gesättigten 1,2,4-Trichlorbenzol (TCB)-Lösung ( $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) auf HOPG. Dabei bildet sich ein dicht gepacktes Netzwerk mit linearer Anordnung der einzelnen Moleküle, das durch schwache intermolekulare Wasserstoffbrücken zwischen den terminalen Pyridylringen stabilisiert ist.<sup>[2]</sup> Die Abscheidung aus verdünnter Lösung ( $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) führt zu einer porösen 2D-Nanostruktur mit Fernordnung, die im Folgenden als Zahnradstruktur bezeichnet wird (siehe die Hintergrundinformationen).<sup>[12]</sup> Die Kavitäten der Zahnradstruktur haben einen Durchmesser

[\*] C. Meier, Prof. Dr. K. Landfester, Dr. U. Ziener  
Institut für Organische Chemie III/Makromolekulare Chemie  
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)  
Fax: (+49) 731-50-22883  
E-Mail: ulrich.ziener@uni-ulm.de  
Homepage: <http://www.uni-ulm.de/oc3/index.html>

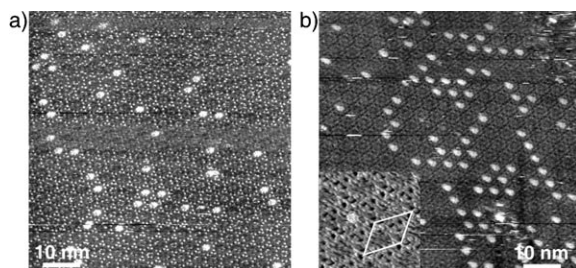
D. Künzel, T. Markert, Prof. Dr. A. Groß  
Institut für Theoretische Chemie  
Universität Ulm, Albert-Einstein-Allee 11, 89081 Ulm (Deutschland)

[\*\*] Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 569 und H. Hoster für die Analyse der Nahordnung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

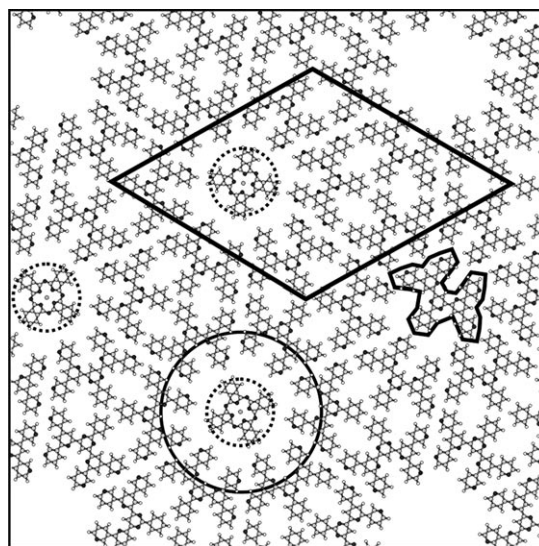
von ca. 1.6 nm. Nach Zugabe einer Lösung von CuPc in TCB ( $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ) zu einer Graphitoberfläche mit dem porösen 3,3'-BTP-Netzwerk erscheinen im Netzwerk helle scheibenförmige Kontraste mit einem Durchmesser von ca. 1.4 nm, die statistisch in den Kavitäten gebundenen CuPc-Molekülen zuzuordnen sind. Diese Merkmale erscheinen nur nach Zugabe einer CuPc-Lösung zu der Zahnradstruktur und selektiv in den Kavitäten des Netzwerks. Die Wirt-Gast-Wechselwirkung ist ausschließlich auf die Bildung der Kavitäten in der supramolekularen Zahnradstruktur zurückzuführen; eine Stabilisierung über intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen, wie für cyclische Oligothiophene und  $C_{60}$  berichtet, ist auszuschließen.<sup>[13]</sup>

Die Elementarzelle des Wirtnetzwerks ändert sich durch die Einlagerung der CuPc-Moleküle im Rahmen des experimentellen Fehlers nicht. Unseres Wissens bildet CuPc an der Fest-flüssig-Grenzfläche keine stabilen Monoschichten. Das HBN stabilisiert die CuPc-Moleküle in der Funktion als Templat. Der diffuse Tunnelkontrast unbesetzter Kavitäten erreicht beinahe die gleiche Intensität wie die Moleküle in der Umgebung (Einschub in Abbildung 1 b). Es ist denkbar, dass



**Abbildung 1.** a) Hochauflöstes RTM-Bild des Wirt-Gast-Netzwerks nach Zugabe von CuPc zum 3,3'-BTP-Netzwerk. Das Wirtnetzwerk ist aufgrund der Tunnelbedingungen mit inversem Kontrast abgebildet. b) Das Wirt-Gast-Netzwerk nach einer zweiten Zugabe der CuPc-Lösung zum Netzwerk in (a). Der Einschub (11 nm  $\times$  11 nm) zeigt eine besetzte Kavität und die rhombische Elementarzelle des Wirtnetzwerks.

schwach gebundene Lösungsmittel- oder 3,3'-BTP-Moleküle aus der überstehenden Lösung in den Kavitäten coadsorbiert sind. Die hohe Mobilität (Rotation) der schwach gebundenen, coadsorbierten Spezies führt zu dem beobachteten diffusen Kontrast. Die  $D_{4h}$ -Symmetrie der eingelagerten CuPc-Moleküle wird in den RTM-Aufnahmen nicht deutlich, sie werden als helle Scheiben abgebildet. Die  $C_{6h}$ -Symmetrie des Hohlraums und die  $D_{4h}$ -Symmetrie der CuPc-Gastmoleküle führen zu drei energetisch äquivalenten Adsorptionsgeometrien für CuPc in den Kavitäten (Abbildung 2). Bei Raumtemperatur sind die CuPc-Moleküle thermisch zur Rotation angeregt. Da Rechnungen für quadratisch-planar koordinierte Cu-Zentren mit den meisten Kraftfeldern nicht möglich sind (siehe die Hintergrundinformationen), ließ sich die Stabilisierungsenergie von CuPc im Netzwerk nicht direkt bestimmen. Aus diesem Grund berechneten wir die Stabilisierungsenergie von Phthalocyanin ( $H_2Pc$ ). Diese Energie sollte dem Wert für CuPc ähnlich sein, da die Stabilisierung hauptsächlich über Van-der-Waals-Wechselwirkungen und



**Abbildung 2.** Molekulare Struktur des Wirt-Gast-Netzwerks und rhombische Elementarzelle. Ein einzelnes Zahnrad ist mit einem schwarzen Kreis hervorgehoben. Ein 3,3'-BTP-Molekül, das in eine Kavität eingelagert ist, ist schwarz umrissen. Eingelagerte CuPc-Moleküle in den drei energetisch äquivalenten Adsorptionsgeometrien sind mit gestrichelten Kreisen hervorgehoben. An der Fest-flüssig-Grenzfläche sind die Kavitäten hauptsächlich mit coadsorbierten 3,3'-BTP-Molekülen besetzt.

Wasserstoffbrücken erfolgt. Schätzungen für  $H_2Pc$  in einer Kavität mit unterschiedlichen Kraftfeldmethoden ergaben eine Rotationsbarriere um  $40 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Bei Annahme eines eher kleinen Vorfaktors  $k_0 = 1 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$  aufgrund des großen Trägheitsmoments des  $H_2Pc$ -Moleküls wurde eine Rotationsgeschwindigkeitskonstante von  $k = k_0 \exp(E_a/k_B T) \approx 2000 \text{ s}^{-1}$  ermittelt. Bei RT ändern die CuPc-Moleküle ihre Orientierung somit ungefähr zweitausend Mal pro Sekunde, was mit der Rastergeschwindigkeit des RTM nicht mehr auflösbar ist und zu einer Abbildung der Überlagerung aller Zustände führt. Ähnliches wurde auch bei RT unter UHV-Bedingungen für CuPc auf einer hexagonalen  $C_{60}$ -Phase<sup>[14]</sup> und für das Zinkoctaethylporphyrin mit vierzähliger Symmetrie in einem hexagonalen Molekülnetzwerk<sup>[15]</sup> beobachtet. In unseren Rechnungen wurde das Lösungsmittel nicht berücksichtigt. Da es auf Gleichgewichtskonfiguration wie Übergangszustand gleichermaßen einwirkt, ist sein Einfluss auf die Bestimmung der Rotationsbarriere vernachlässigbar. Die Ergebnisse der Rechnungen zum Wirt-Gast-Netzwerk auf zwei Lagen Graphit sind in Abbildung 2 gezeigt. Jeweils sechs 3,3'-BTP-Moleküle ordnen sich in einer  $C_{6h}$ -symmetrischen zahnradartigen Struktur an, wobei die Moleküle aufgrund der Spiegelsymmetrie entlang der Gittervektoren in allen drei möglichen Orientierungen bezüglich der Substratgitterachsen vorliegen.

Die Stabilisierungsenergien eines Phthalocyaninmoleküls und eines 3,3'-BTP-Moleküls ( $404.3$  bzw.  $467.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) im Wirtnetzwerk wurden mit dem UFF-Kraftfeld berechnet. Die entsprechende Energie eines coadsorbierten 3,3'-BTP-Moleküls ist somit nur geringfügig kleiner als die eines 3,3'-BTP-Moleküls im HBN ( $473.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Vergleichbare Ergebnisse

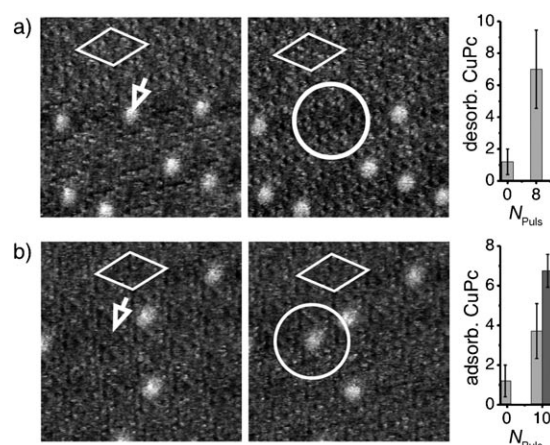
wurden mit anderen Kraftfeldern erhalten. Diese Stabilisierungsenergien wurden ohne Berücksichtigung des Lösungsmittels bestimmt, das jedoch einen erheblichen Einfluss auf die Stabilisierungsenergie ausübt, sodass die berechneten Energien nur qualitative Aussagen liefern. In zusätzlichen Adsorptionsexperimenten konnten wir eine Immobilisierung weder von  $C_{60}$  noch von Coronen beobachten. Für beide Moleküle waren mit dem Dreiding-Kraftfeld in einem Trimesinsäurenetzwerk auf Graphit zuvor deutlich geringere Stabilisierungsenergien berechnet worden.<sup>[6]</sup> Aufgrund der qualitativ ähnlichen Stabilisierungsenergien von CuPc und 3,3'-BTP im Netzwerk und unter der Annahme, dass ein Gleichgewicht zwischen schwach adsorbierten und gelösten Molekülen vorliegt, ist eine Konkurrenz beider Komponenten um die Besetzung der Kavitäten wahrscheinlich. Demnach sollte die Besetzung mit CuPc direkt von der Konzentration an CuPc in der überstehenden Lösung abhängen.

Die Besetzung der Kavitäten des Wirtnetzwerks bei einer CuPc-Konzentration von  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  und einer 3,3'-BTP-Konzentration von  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (zusammen in ca.  $10 \mu\text{L}$ ) beträgt ca. 16% und nimmt mit der Zeit nicht zu (Abbildung 1a). Eine Zugabe von weiteren  $10 \mu\text{L}$  derselben CuPc-Lösung nach (beinahe) vollständigem Verdampfen des Lösungsmittels erhöhte die Besetzung auf ca. 31% (Abbildung 1b). Eine Analyse der Nahordnung zeigt, dass die adsorbierten CuPc-Moleküle zufällig in den Kavitäten verteilt sind, was die Tatsache unterstreicht, dass zwischen den Gastmolekülen keine nennenswerten Wechselwirkungen vorliegen.<sup>[16]</sup> Das Wirt-Gast-System lässt sich demnach mit Langmuir-Adsorptionsisothermen beschreiben. Damit berechneten wir die Gleichgewichtskonstanten für CuPc und 3,3'-BTP zu  $K_{\text{ads}}(\text{CuPc}) = (21.2 \pm 0.6) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$  und zu  $K_{\text{ads}}(\text{BTP}) = (55.9 \pm 2.6) \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ ; entsprechend berechneten wir die Adsorptionseenthalpien zu  $\Delta G_{\text{ads}}(\text{CuPc}) = -(30.4 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$  sowie zu  $\Delta G_{\text{ads}}(\text{BTP}) = -(32.8 \pm 0.1) \text{ kJ mol}^{-1}$  (siehe die Hintergrundinformationen). Wie qualitativ theoretisch vorhergesagt, ist die Stabilisierungsenergie für 3,3'-BTP in den Netzwerkkavitäten auf HOPG größer als für CuPc. Beide Adsorptionseenthalpien befinden sich im erwarteten Bereich der Physisorption. Diesen Daten zufolge ließe sich eine nahezu vollständige Besetzung der Kavitäten mit CuPc erst mit einer Konzentration von ca.  $8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  erreichen, was die Löslichkeit von CuPc in TCB bei weitem übersteigt.

Die geringe und einstellbare Besetzung der Kavitäten des Wirtnetzwerks erlaubt bereits eine nichtselektive Manipulation, macht das System CuPc/3,3'-BTP darüber hinaus aber zu einem vielversprechenden Kandidaten für die selektive Manipulation einzelner Gastmoleküle an der Fest-flüssig-Grenzfläche. Die starken Wechselwirkungen des ausgedehnten  $\pi$ -Systems von 3,3'-BTP mit dem Graphitsubstrat sowie die starken intermolekularen Wasserstoffbrücken zwischen einzelnen physisorbierten 3,3'-BTP-Molekülen führen zu einem äußerst stabilen Netzwerk. Die mittlere Verweildauer eines CuPc-Moleküls in einer Wirtkavität wurde aus einer Analyse der Verweildauer von 97 CuPc-Molekülen zu  $(435 \pm 20) \text{ s}$  bestimmt; dieser Wert ändert sich beim Abrastern mit verschiedenen Tunnelparametern (10 bis 20 pA,  $-0.5$  bis  $-1.0 \text{ V}$ ) nicht nennenswert. Im Vergleich zu anderen Systeme-

men ist der Wirt-Gast-Austausch im CuPc/3,3'-BTP-Netzwerk sehr langsam.<sup>[17]</sup>

Die spitzeninduzierte Desorption eines einzelnen CuPc-Moleküls mithilfe eines Spannungspulses ( $+2 \text{ V}$ ,  $10 \mu\text{s}$ ) ist in Abbildung 3a gezeigt. Der Prozess ist selektiv für das mit der Spitze anvisierte CuPc-Molekül und in  $(76 \pm 13)\%$  der Manipulationsereignisse erfolgreich (siehe die Hintergrundinformationen). Wir konnten in nachfolgenden Bildern kein „Wiederauffüllen“ der geleerten Kavitäten beobachten, wobei nicht auszuschließen ist, dass erfolglose Manipulationen von einem sofortigen Wiederbesetzen der Kavität mit CuPc direkt nach dem Spannungspuls herrühren.



**Abbildung 3.** Demonstration der beiden Manipulationsexperimente durch RTM-Bildsequenzen ( $21.8 \text{ nm} \times 21.8 \text{ nm}$ ) und statistische Analysen. Die Pfeile geben die Position der Tunnelspitze während des Spannungspulses an, die Kreise markieren die Kavität nach der Manipulation. Die rhombische Elementarzelle des Wirtnetzwerks ist aus Gründen der Übersicht eingezeichnet. a) Bildsequenz vor und nach „Radieren“ eines eingelagerten CuPc-Moleküls aus der Zahnradstruktur. Auftragung der Zahl an desorbierten CuPc-Molekülen vor der Manipulation (intrinsische Dynamik,  $N_{\text{Puls}} = 0$ ) und nach acht Spannungspulsen ( $+2 \text{ V}$ ,  $10 \mu\text{s}$ ). b) Bildsequenz vor und nach „Schreiben“ eines CuPc-Moleküls in eine Kavität des Wirtnetzwerks (Pulsintensität  $-2 \text{ V}$ ,  $10 \mu\text{s}$ ). Auftragung der Zahl an adsorbierten CuPc-Molekülen nach  $N_{\text{Puls}} = 0$  und 10 bei CuPc-Konzentrationen von  $1.7 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (hellgrau) und  $3.5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  (grau).

Neben dem regioselektiven „Radieren“ eines einzelnen CuPc-Moleküls lässt sich mit definierten Spannungspulsen ( $-2 \text{ V}$ ,  $10 \mu\text{s}$ ) eine Adsorption von CuPc in einzelne Kavitäten induzieren. Dieser „Schreibprozess“ ist für ein einzelnes CuPc-Molekül in Abbildung 3b gezeigt. Um die Adsorption von CuPc in das Wirtnetzwerk zu induzieren, wurden mit der Spitze einzelne Kavitäten anvisiert und Spannungspulse angelegt. Das RTM-Bild direkt nach dem Spannungspuls zeigt eine zusätzliche helle Scheibe in der Kavität des Netzwerks, in der sich zuvor kein CuPc befunden hat (Abbildung 3b). Die spitzeninduzierte Adsorption ist jedoch nicht sehr selektiv bezüglich der anvisierten Kavität, was möglicherweise auf den relativ großen Spitzen-Proben-Abstand zurückzuführen ist (über  $1 \text{ nm}$  bei einem Tunnelwiderstand von  $70 \text{ G}\Omega$  für  $V_{\text{Bias}} = -0.7 \text{ V}$ ,  $I_{\text{T}} = 10 \text{ pA}$ ). Die laterale Auflösung unserer Methode ist prinzipiell durch den Abstand der benachbarten



HBN-Hohlräume auf 4.4 nm limitiert, die geschätzte Abweichung der spitzeninduzierten Adsorption beträgt ohne Korrektur für die intrinsische Dynamik aber 10 nm (das 2.3-Fache des Abstandes zwischen den HBN-Hohlräumen).

In beiden Fällen, „Schreiben“ und „Radieren“, wird das Wirtnetzwerk nicht beeinträchtigt. Um die spitzeninduzierte Adsorption und Desorption zu verifizieren, koppelten wir die intrinsische Dynamik des Wirt-Gast-Systems vom Manipulationsprozess ab. Dazu verglichen wir die Zahl der adsorbierenden und desorbierenden CuPc-Moleküle vor der Manipulation und nach mehreren Spannungspulsen. Die Ergebnisse zeigen einen signifikanten Unterschied zwischen der intrinsischen Dynamik, die in den Fehlerbalken zum Ausdruck kommt, und der spitzeninduzierten Adsorption und Desorption (siehe Abbildung 3 und die Hintergrundinformationen). Da sich das Zweikomponentensystem im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, bleibt die Gesamtbesetzung mit CuPc vor und nach der Manipulation annähernd konstant.

Als Mechanismus für die spitzeninduzierte Desorption einzelner Moleküle an der Fest-flüssig-Grenzfläche wurde vorgeschlagen, dass ein Spannungspuls bei konstanter Spitzenhöhe eine stärkere Spitzen-Molekül-Wechselwirkung hervorruft.<sup>[5]</sup> Eine Erhöhung der Spitzen-Molekül-Wechselwirkung mit einem kleineren Spitzen-Proben-Abstand<sup>[6,8]</sup> führt dagegen zu einer unkontrollierten Störung des Wirt-Gast-Netzwerks. Im Unterschied zur Desorption wurde bislang nicht über eine spitzeninduzierte selektive Adsorption eines Gastmoleküls in die Kavität eines Wirtnetzwerks berichtet. Es ist auszuschließen, dass ein an der Spitze adsorbiertes CuPc-Molekül durch den Spannungspuls in einer Kavität platziert wird. Der durch die Adsorption eines Moleküls am äußersten Punkt der Spitze im Vergleich zu einer blanken Metallspitze hervorgerufene elektronische und damit die Abbildung beeinflussende Unterschied konnte in unserem Fall nicht beobachtet werden.<sup>[7]</sup> Es ist wahrscheinlicher, dass sich das durch den Spannungspuls adsorbierte Molekül zuvor in Lösung befand. Dabei ziehen wir entweder das Einfangen eines CuPc-Moleküls im Dielektrikum zwischen den beiden Elektroden oder die Störung des Gleichgewichts von in den Kavitäten immobilisiertem 3,3'-BTP und gelöstem CuPc in Betracht. In diesem Zusammenhang sollte eine Erhöhung der CuPc-Konzentration die Zahl an erfolgreichen spitzeninduzierten Adsorptionen vergrößern (siehe Abbildung 3b und die Hintergrundinformationen).

Hier haben wir über die reversible Wirt-Gast-Wechselwirkung von CuPc-Molekülen mit einem durch Wasserstoffbrücken stabilisierten Netzwerk des Oligopyridins 3,3'-BTP an der Fest-flüssig-Grenzfläche berichtet. Dabei wurden die Gleichgewichtskonstanten der Adsorption sowie die zugehörigen Adsorptionsenthalpien bestimmt. Des Weiteren wurden erste Experimente zur spannungspulsinduzierten Adsorption und Desorption von CuPc-Molekülen präsentiert. Die spezifische Wirt-Gast-Chemie des CuPc/3,3'-BTP-Netzwerks, die auf ausgewogenen intermolekularen Wechselwirkungen beruht, und das kontrollierte „Schreiben“ und „Radieren“ mit einzelnen Gastmolekülen eröffnen die Möglichkeit, gezielt funktionelle Nanomaterialien zu entwickeln. Laufende Experimente beschäftigen sich mit einer

Feineinstellung des Zweikomponentensystems, um definierte molekulare Strukturen mit der vorgestellten Methode herzustellen. Neben seiner Relevanz als katalytisches und elektronisches Material diene CuPc in der vorliegenden Arbeit als Modellverbindung für die große Verbindungsklasse der Phthalocyanine, die alle als Gastmoleküle im 3,3'-BTP-Netzwerk infrage kommen.

### Experimentelles

Das untersuchte Oligopyridinderivat 3,3'-BTP wurde gemäß Lit. [2] synthetisiert. CuPc und 1,2,4-TCB wurden gekauft und ohne weitere Reinigung verwendet. Die RTM-Experimente wurden unter Umgebungsbedingungen an der Fest-flüssig-Grenzfläche mit einem kommerziell erhältlichen Niederstrom-RHK SPM1000 RTM und einer Auflösung von  $1024 \times 1024$  Bildpunkten bei einer Rastergeschwindigkeit von  $0.6 \mu\text{m s}^{-1}$  für das Wirtnetzwerk und  $512 \times 512$  Bildpunkten bei einer Rastergeschwindigkeit von  $3 \mu\text{m s}^{-1}$  für die Manipulationsexperimente ausgeführt. Nach dem Reinigen der HOPG-Oberfläche durch Abziehen mit einem Klebestreifen wurde die Qualität der mechanisch geschärften Pt/Ir(80:20)-Spitze durch Abbilden der Graphitoberfläche verifiziert. Die atomar aufgelösten Bilder der Graphitoberfläche dienten der lateralen Kalibrierung des RTMs. Anschließend wurde mit der Spitze in Tunnelkontakt ein Tropfen ( $10 \mu\text{L}$ ) einer 3,3'-BTP-Lösung und nach Abbilden des Netzwerks ein Tropfen ( $10 \mu\text{L}$ ) einer Lösung von CuPc in TCB auf die Oberfläche aufgebracht. Für die Manipulation wurde die Rasterbewegung unterbrochen und die Spitze über dem gewünschten Oberflächenareal platziert. Sofort nach Anlegen der Spannungspulse mit vorgegebener Intensität und Dauer wurde die Rasterbewegung wieder aufgenommen ( $I_T = 10$  bis  $20 \text{ pA}$ ,  $U_T = -0.5$  bis  $-1.0 \text{ V}$ ). Die spitzeninduzierte Desorption und Adsorption wurden bei konstanter Spitzenhöhe ausgeführt (desaktivierter Regelkreis). Die gezeigten Aufnahmen des Wirt-Gast-Netzwerks wurden gefiltert, um Rauschen zu unterdrücken und den Bildkontrast zu erhöhen. Bei den Bildern des Wirtnetzwerks wurde nur eine Ebenenkorrektur ausgeführt.

Eingegangen am 3. Dezember 2007,  
veränderte Fassung am 31. Januar 2008  
Online veröffentlicht am 8. April 2008

**Stichwörter:** Einzelmoleküluntersuchungen · Poröse Netzwerke · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation · Wirt-Gast-Systeme

- [1] a) T. Yokoyama, S. Yokoyama, T. Kamikado, Y. Okuno, S. Mashiko, *Nature* **2001**, *413*, 619–621; b) S. B. Lei, C. Wang, S. X. Yin, H. N. Wang, F. Xi, H. W. Liu, B. Xu, L. J. Wan, C. L. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 10838–10841; c) J. A. Theobald, N. S. Oxtoby, M. A. Phillips, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nature* **2003**, *424*, 1029–1031; d) D. L. Keeling, N. S. Oxtoby, C. Wilson, M. J. Humphry, N. R. Champness, P. H. Beton, *Nano Lett.* **2003**, *3*, 9–12; e) S. Clair, S. Pons, A. P. Seitsonen, H. Brune, K. Kern, J. V. Barth, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 14585–14590; f) M. Lackinger, S. Griessl, T. Markert, F. Jamitzky, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 13652–13655; g) M. Lackinger, S. Griessl, W. M. Heckl, M. Hietschold, G. W. Flynn, *Langmuir* **2005**, *21*, 4984–4988; h) S. Stepanow, N. Lin, F. Vidal, A. Landa, M. Ruben, J. V. Barth, K. Kern, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 901–904; i) M. Stöhr, M. Wahl, C. H. Galka, T. Riehm, T. A. Jung, L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7560–7564; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7394–7398; j) L. Kampschulte, M. Lackinger, A.-K. Maier, R. S. K. Kishore, S. Griessl, M. Schmittel, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 10829–10836.

- [2] C. Meier, U. Ziener, K. Landfester, P. Wehrich, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 21015–21027.
- [3] a) S. Griessl, M. Lackinger, M. Edelwirth, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Single Mol.* **2002**, *3*, 25–31; b) J. Lu, S.-B. Lei, Q.-D. Zeng, S.-Z. Kang, C. Wang, L.-J. Wan, C.-L. Bai, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5161–5165; c) M. Ruben, D. Payer, A. Landa, A. Comisso, C. Gattinoni, N. Lin, J. P. Collin, J. P. Sauvage, A. De Vita, K. Kern, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 15644–15651; d) N. Wintjes, D. Bonifazi, F. Cheng, A. Kiebele, M. Stöhr, T. Jung, H. Spillmann, F. Diederich, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 4167–4170; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4089–4092; e) M. Surin, P. Samori, *Small* **2007**, *3*, 190–194; f) S. Furukawa, K. Tahara, F. C. De Schryver, M. van der Auweraer, Y. Tobe, S. De Feyter, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2889–2892; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2831–2834; g) D. Bléger, D. Kreher, F. Mathevet, A.-J. Attias, G. Schull, A. Huard, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7548–7551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7404–7407.
- [4] a) D. M. Eigler, E. K. Schweizer, *Nature* **1990**, *344*, 524–526; b) P. Zeppenfeld, C. P. Lutz, D. M. Eigler, *Ultramicroscopy* **1992**, *42–44*, 128–133; c) P. Samorí, H. Engelkamp, P. de Witte, A. E. Rowan, R. J. M. Nolte, J. P. Rabe, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2410–2412; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2348–2350.
- [5] A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2701–2705; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2547–2550.
- [6] a) S. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 11556–11560; b) S. Griessl, M. Lackinger, F. Jamitzky, T. Markert, M. Hietschold, W. M. Heckl, *Langmuir* **2004**, *20*, 9403–9407.
- [7] M. Stöhr, M. Wahl, H. Spillmann, L. H. Gade, T. A. Jung, *Small* **2007**, *3*, 1336–1340.
- [8] L. Scudiero, K. W. Hipps, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17516–17520.
- [9] a) S. Kramer, R. R. Fuierer, C. B. Gorman, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 4367–4418; b) J. A. Williams, C. B. Gorman, *Langmuir* **2007**, *23*, 3103–3105.
- [10] a) D. Wouters, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2534–2550; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2480–2495; b) K. Salaita, Y. Wang, C. A. Mirkin, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, *2*, 145–155.
- [11] a) C. B. Gorman, R. L. Carroll, Y. He, F. Tian, R. Fuierer, *Langmuir* **2000**, *16*, 6312–6316; b) J. Zhao, K. Uosaki, *Langmuir* **2001**, *17*, 7784–7788.
- [12] Unveröffentlichte Ergebnisse.
- [13] a) G.-B. Pan, X.-H. Cheng, S. Höger, W. Freyland, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 4218–4219; b) E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 447–451.
- [14] M. Stöhr, T. Wagner, M. Gabriel, B. Weyers, R. Möller, *Phys. Rev. B* **2001**, *65*, 033404.
- [15] M. Wahl, M. Stöhr, H. Spillmann, T. A. Jung, L. H. Gade, *Chem. Commun.* **2007**, 1349–1351.
- [16] A. Bergbreiter, H. E. Hoster, S. Sakong, A. Groß, R. J. Behm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 5127–5132.
- [17] G. Schull, L. Douillard, C. Fiorini-Debuisschert, F. Charra, F. Mathevet, D. Kreher, A. J. Attias, *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1360–1363.