

Graphen als Detektiv zum Entschlüsseln molekularer Selbstorganisation

Forscher der Humboldt-Universität zu Berlin, des DWI – Leibniz-Instituts für interaktive Materialien und der RWTH Aachen haben in Zusammenarbeit mit der Universität Straßburg und dem CNRS in Frankreich gezeigt, dass elektronische Bauteile auf Basis von Graphen zur Beobachtung der Dynamik von molekularen Selbstorganisationsprozessen genutzt werden können. Ihre Ergebnisse wurden nun in **Nature Communications** veröffentlicht.

Die molekulare Selbstorganisation auf Oberflächen stellt eine leistungsstarke Strategie dar, um Substrate mit programmierbaren Eigenschaften zu versehen. Das Verständnis der Dynamik der zugrundeliegenden Selbstorganisationsprozesse ist entscheidend für die Beherrschung der Oberflächenfunktionalisierung. Jedoch wird die experimentelle Beobachtung der Selbstorganisation auf einem bestimmten Substrat durch die Herausforderung erschwert, Grenzflächen- und Volumenphänomene voneinander zu trennen. Hochmoderne Raster-sonden-mikroskopie-techniken wie die Rastertunnelmikroskopie (STM) wurden verwendet, um die Dynamik der Selbstorganisation an der Fest/Flüssig-Grenzfläche zu überwachen, bisher jedoch nur in kleinen Populationen von (weniger als 1.000) Molekülen und mit einer geringen zeitlichen Auflösung (von 1 bis 10 Sekunden). In der vorliegenden Studie hat das europäische Forscherteam unter der Leitung von Marco Gobbi und Paolo Samori gezeigt, dass ein Transistor mit Graphen - einem zweidimensionalen (2D) Material, das sehr empfindlich auf Änderungen seiner Umgebung reagiert - als hochempfindlicher Detektor verwendet werden kann, um die Dynamik der molekularen Selbstorganisation an der Grenzfläche zwischen Graphen und Lösung zu verfolgen. Untersucht wurde ein photoschaltbares Spiropyran-molekül, das mit einer Ankergruppe ausgestattet ist und durch Licht reversibel zwischen zwei verschiedenen Formen (Isomer) umwandelt (schalten) kann. Wenn Graphen mit einem kleinen Tröpfchen einer Lösung dieser Verbindung benetzt wird, bildet das Spiropyranisomer keine geordnete Schicht auf der Oberfläche. Im Gegensatz dazu wechseln die in Lösung befindlichen Moleküle bei Bestrahlung mit ultraviolettem (UV) Licht zum planaren Merocyanin-Isomer, das eine hochgeordnete Schicht auf der Graphenoberfläche bildet. Wenn das UV-Licht ausgeschaltet wird, kehren die Moleküle zu ihrer ursprünglichen nichtplanaren Spiropyranform zurück und die geordnete Schicht desorbiert. Wichtig ist, dass die Merocyanin-Monoschicht eine deutliche Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Graphens induziert. Daher ist es möglich, die Dynamik der Bildung und Desorption quasi „live“ zu beobachten, indem einfach der elektrische Strom gemessen wird, der über die Zeit durch Graphen fließt. Diese einfache und robuste Plattform auf Basis eines Graphenbauteils ermöglicht die Beobachtung von komplexen dynamischen Selbstorganisationsprozessen an der Fest-Flüssig-Grenzfläche in Echtzeit. Die hochempfindliche, ultraschnelle, praktische, zuverlässige und nicht-invasive elektrische Detektion bietet Einblick in die Dynamik mehrerer Milliarden Moleküle, die große Flächen ($0,1 \times 0,1 \text{ mm}^2$) mit einer hohen zeitlichen Auflösung (100 ms) abdecken. Darüber hinaus ermöglicht die ultrahohe Oberflächenempfindlichkeit von Graphen, die Dynamik verschiedener Prozesse zu entwirren, die gleichzeitig an der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit und in der darüber befindlichen Lösung ablaufen. Diese Strategie bietet ein großes Potenzial für Anwendungen in der (bio)chemischen Sensorik und Diagnostik.

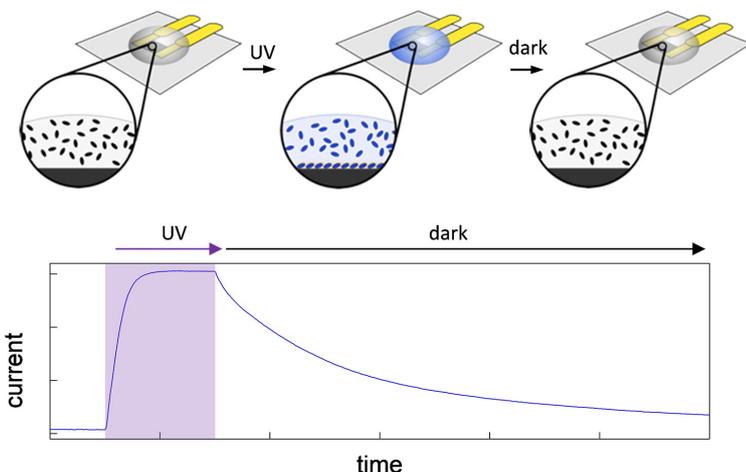


Abbildung: Ein Tröpfchen einer Lösung, die ein photochromes Molekül enthält, wird auf eine Graphenoberfläche gegeben. UV-Licht wird verwendet, um die Photoisomerisierung zu induzieren, wodurch die Bildung einer geordneten molekularen Anordnung auf Graphen ausgelöst wird, die sich nach dem Ausschalten des UV-Lichts wieder ab- und auflöst. Die zeitliche Entwicklung des durch das elektronische Bauteil fließenden Stroms ermöglicht die Beobachtung der Dynamik der Bildung und Auflösung der selbstorganisierten Schicht in Echtzeit.

Graphene transistors for real-time monitoring molecular self-assembly dynamics

M. Gobbi, A. Galanti, M.-A. Stoeckel, B. Zyska, S. Bonacchi, S. Hecht, and P. Samori
 Nature Communications, 2020, 11, DOI: 10.1038/s41467-020-18604-4