



Leibniz  
Universität  
Hannover



FESTKÖRPERPHYSIK  
Atomare und Molekulare Strukturen

---

# Elektrischer Transport in helizitären Einzelmolekülen

---

STUDIENABSCHLUSSARBEIT ZUR ERLANGUNG DES  
BACHELOR OF SCIENCE IM STUDIENFACH  
NANOTECHNOLOGIE

MATRIKELNUMMER: 3208770

HANNOVER, 30. APRIL 2019

*Autor:* CONSTANTIN SCHMIDT

*Erstprüfer:* PROF. DR. CHRISTOPH TEGENKAMP

*Betreuerin:* M.SC. DIANA SLAWIG



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Charakteristische Größen . . . . .	3
2.2	Vom Ohmschen Leiter zum Quantendraht . . . . .	3
2.3	Das freie Elektronengas . . . . .	4
2.4	Quantisierter Ladungstransport . . . . .	5
2.5	Transmissionswahrscheinlichkeiten . . . . .	7
2.6	Vakuuntunnelprozesse . . . . .	8
2.7	Transportmechanismen . . . . .	9
2.7.1	Kohärenter Transport . . . . .	10
2.7.2	Inkohärenter Transport . . . . .	10
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>13</b>
3.1	Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte . . . . .	13
3.2	Herstellung der Proben . . . . .	14
3.3	Versuchsordnung . . . . .	17
3.4	Messsystem . . . . .	18
3.5	Analysemethodik . . . . .	19
3.5.1	Histogramme . . . . .	19
3.5.2	I-V Kurven . . . . .	19
<b>4</b>	<b>Physikalische und chemische Eigenschaften von Polyalanin</b>	<b>21</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	21
4.2	Endgruppen . . . . .	22
4.3	Struktur . . . . .	23
<b>5</b>	<b>Messergebnisse und Auswertung</b>	<b>25</b>
5.1	Konduktanz der Goldprobe . . . . .	25
5.2	Leitwertmessungen . . . . .	27
5.2.1	Polyalanin: 16 Monomereinheiten . . . . .	27
5.2.2	Polyalanin: 36 Monomereinheiten . . . . .	32
5.2.3	Vergleich der Leitwerte . . . . .	35
5.3	I-V Kurven . . . . .	40
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>43</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>45</b>



# 1 Einleitung

Helizitäre Strukturen treten in aller Vielfalt in der Natur auf. Das für den Menschen bedeutsamste Biomolekül mit Helixstruktur ist die Desoxyribonukleinsäure (DNA), dem Träger der Erbinformationen aller Lebewesen. Neben den biologischen Eigenschaften solcher Strukturen gewinnen auch die elektrischen Eigenschaften zunehmend an Bedeutung. Die helizitäre Geometrie dieser Moleküle führt zu einer Spin-Bahn-Kopplung der Elektronen[1]. So hängt die Transmissionswahrscheinlichkeit der Elektronen von dessen Spin ab, sodass der Transport in eine Richtung, die abhängig von der Chiralität des Moleküls ist, für eine Spinausrichtung des Elektrons begünstigt ist. Dieser Effekt wird auch als *chiral-induced spin selectivity (CISS)*-Effekt bezeichnet[2] und bildet die Grundlage für magnetische Speichermedien in der Spintronik[3],[4].

Organische Materialien spielen in der molekularen Elektronik eine immer größer werdende Rolle bei der Erforschung und Entwicklung neuer Bauelemente. Nicht zuletzt auf Grund ihrer im Vergleich zu vielen anorganischen Stoffen höheren mechanischen Flexibilität und geringeren Produktionskosten werden organische Materialien bereits zunehmend in der Industrie verwendet, beispielsweise zur Produktion von *organic light emitting diodes (OLEDs)*[5]. In Einzelmolekülkontakten konnten bereits Phänomene wie das stochastische Schalten der Leitfähigkeit und das Verhalten eines molekularen Transistors beobachtet werden[6]. Die technische Realisierung entsprechender Bauelemente setzt die Charakterisierung der elektrischen Transporteigenschaften geeigneter Moleküle voraus. Diese Arbeit widmet sich der eingehenden Untersuchung dieser Transporteigenschaften von  $\alpha$ -L-Polyalanin Molekülen, welche eine helizitäre Struktur aufweisen. Mittels *mechanisch kontrollierten Bruchkontakten* werden die Moleküle kontaktiert. Anschließend werden durch temperaturabhängige Messungen der Leitwerte sowie der Strom-Spannung Kennlinien Rückschlüsse auf die in dem Molekül stattfindenden Elektronentransportmechanismen gezogen. Besonders der Einfluss der Moleküllänge auf die Leitfähigkeit wird dabei untersucht.

In Kapitel 2 erfolgt eine Einführung in die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen. Kapitel 3 befasst sich mit dem experimentellen Aufbau der dieser Arbeit zu Grunde liegenden Messungen. Des Weiteren wird der Herstellungsprozess von *mechanisch kontrollierten Bruchkontakten* erläutert. In Kapitel 4 werden die chemischen und physikalischen Eigenschaften von  $\alpha$ -L-Polyalanin diskutiert. Kapitel 5 beinhaltet schließlich die Präsentation und Diskussion der Ergebnisse dieser Arbeit. Abschließend folgt in Kapitel 6 eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse. Darüber hinaus wird ein kurzer Ausblick zu möglichen weiterführenden Untersuchungen gegeben.



## 2 Theoretische Grundlagen

Dieses Kapitel vermittelt die für diese Arbeit notwendigen physikalischen Grundlagen, auf denen die weiteren Kapitel aufbauen. Dabei wird das Konzept der freien Elektronen eingeführt und verschiedene Transportmechanismen diskutiert. Begonnen wird mit einem kurzen Abriss über Begriffe, welche fortlaufend in dieser Arbeit verwendet werden.

### 2.1 Charakteristische Größen

#### Fermi-Energie

Die FERMI-Energie  $E_F$  kennzeichnet die höchste in einem aus Fermionen bestehenden System vorkommende Energie, sofern sich dieses im Grundzustand befindet. Am absoluten Nullpunkt ( $T=0K$ ) sind in diesem System alle Zustände bis zur Fermi-Energie besetzt. Dem elektronischen Transport in einem Festkörper tragen ausschließlich Elektronen nahe der Fermi-Energie bei.

#### Fermi-Wellenlänge

Die FERMI-Wellenlänge  $\lambda_F$  ist die Wellenlänge des zur Fermienergie gehörenden Zustandes. Sind die Dimensionen eines Systems kleiner als die FERMI-Wellenlänge, tritt der Wellencharakter der Elektronen in Erscheinung und deren kinetische Energien sind quantisiert. Für Metalle liegt  $\lambda_F$  typischerweise unter einem Nanometer.

#### Mittlere freie Weglänge

Die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{mfp}$  ist als diejenige Weglänge definiert, welche ein Elektron im Mittel zurücklegt, bevor es gestreut wird.

#### Lokalisierungslänge

Die Lokalisierungslänge  $\alpha_L^{-1}$  charakterisiert die räumliche Ausdehnung einer Wellenfunktion. In einem periodischen Festkörper strebt die Lokalisierungslänge gegen Unendlich. Durch Unordnung des periodischen Potentials bilden sich lokalisierte Zustände, was mit einer Verringerung der Lokalisierungslänge einhergeht.

### 2.2 Vom Ohmschen Leiter zum Quantendraht

Jeder Stoff besitzt eine definierte Leitfähigkeit  $G$ , welche nach dem OHM'schen Gesetz

$$G = \frac{\sigma W}{L} \quad (2.1)$$

linear mit der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  und dem Leiterquerschnitt  $W$  skaliert. Die Leiterlänge  $L$  hingegen hat eine inverse Proportionalität zur Leitfähigkeit. Begrenzen sich die Ausdehnungen des Leiters allerdings auf wenige Atomdurchmesser, versagt die klassische Transporttheorie und somit Gl. (2.1), da Quanteneffekte in solch kleinen Systemen

zunehmend eine Rolle spielen. Es werde nun ein eindimensionaler Leiter betrachtet, dessen Dimensionen in  $y$ - sowie  $z$ -Richtung in der Größenordnung der FERMI-Wellenlänge  $\lambda_F$  liegen. Sofern die Ausdehnung in  $x$ -Richtung kleiner als die mittlere freie Weglänge  $\lambda_{mfp}$  der Elektronen ist, findet diffuser Elektronentransport statt. In diesem Regime erfahren die Elektronen elastische und inelastische Stöße an Störstellen und den Wänden des Leiters. Ist die Länge des Leiters in  $x$ -Richtung kleiner als die FERMI-Wellenlänge, findet hingegen ballistischer Transport statt. In diesem Fall werden die Elektronen nur an den Wänden des Leiters gestreut, sie erfahren jedoch vernachlässigbar wenig Streuung an Defekten innerhalb des Leiters. Die Leitfähigkeit ist für  $L < \lambda_{mfp}$  nicht länger abhängig von der Länge des Leiters. Abbildung 2.1 veranschaulicht dieses Konzept.

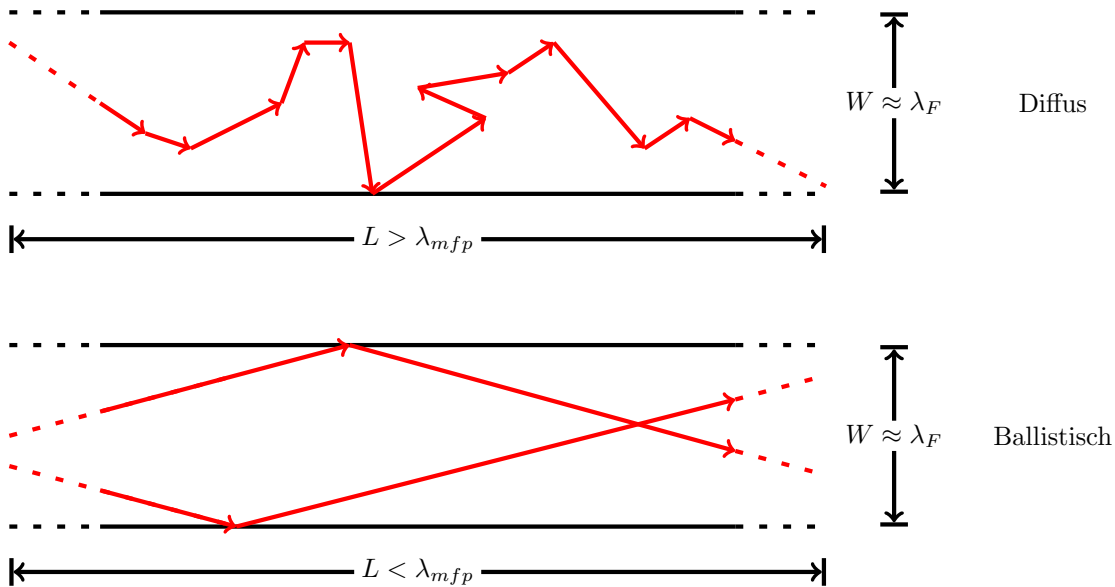


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung von diffusem und ballistischem Ladungstransport.  $L$  bezeichnet hier die Länge in  $x$ -Richtung,  $W$  hingegen den Leiterquerschnitt. Beim diffusen Transport kommt es zu elastischen sowie inelastischen Stößen der Ladungsträger an Störstellen und den Wänden des Leiters. Beim ballistischen Transport dagegen finden nur elastische Stöße an den Wänden des Leiters statt.

### 2.3 Das freie Elektronengas

Die Leitungselektronen in einem Festkörper können in erster Näherung durch dieses vereinfachte Modell beschrieben werden. Im Modell des freien Elektronengases wird die Annahme getroffen, dass zwischen den Elektronen auf Grund des PAULISCHEN Ausschließungsprinzipes eine vernachlässigbar geringe individuelle Wechselwirkung stattfindet. Es wird zunächst ein einzelnes Elektron betrachtet, während die restlichen Elektronen hingegen als konstantes Hintergrundpotential angenommen werden. Ferner wird angenommen, dass die stärker gebundenen Valenzelektronen das Coulomb-Potential der Atomkerne abschirmen, sodass dieses für die freien Leitungselektronen als abgeschwächtes periodisches



Potential wahrgenommen wird. Dieses Quantengas wird, anders als ein klassisches Gas, durch die FERMI-DIRAC-Statistik beschrieben. Die diesem Modell zu Grunde liegenden Annahmen stellen zwar eine starke Vereinfachung dar, jedoch lassen sich damit physikalische Eigenschaften einfacher Metalle, bei denen lediglich  $s$ -Elektronen zu der elektrischen Leitfähigkeit beitragen, sehr gut beschreiben. Dieses Kriterium erfüllt mitunter das Element Gold mit der Elektronenkonfiguration  $4f^{14}5d^{10}6s^1$ , da neben den  $s$ -Elektronen nur Elektronen in abgeschlossenen Schalen vorhanden sind[7].

Es werde nun der in Unterkapitel [2.2] eingeführte eindimensionale Leiter betrachtet. Die Wellenfunktionen der Elektronen im Transportkanal sind Lösungen der stationären Schrödinger-Gleichung

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E \Psi(\vec{r}). \quad (2.2)$$

Für den betrachteten eindimensionalen Leiter lässt sich das periodische Hintergrundpotential plus dem durch die restlichen Elektronen hervorgerufenen konstanten Potential als ein Kastenpotential annähern, dessen Barrieren durch die Begrenzungen des Festkörpers hervorgerufen werden. Die Eigenzustände der Elektronen ergeben sich durch Lösen von Gl. (2.2) unter Berücksichtigung des einfachen Kastenpotentials schließlich zu

$$\Psi(\vec{r}) = \Psi_{i,j}(y, z) e^{ik_x x} \quad (2.3)$$

mit den Quantenzahlen  $i$  und  $j$  für die Eigenzustände in der  $yz$ -Ebene. Hierbei handelt es sich um stehende Wellen, deren Gesamtenergie

$$E_{i,j}(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} + \epsilon_{i,j} \quad (2.4)$$

beträgt. Die zu den Eigenzuständen zugehörigen Eigenenergien  $\epsilon_{i,j}$  bilden parabolische Subbänder entlang des Wellenvektors  $\vec{k}$  in  $x$ -Richtung und hängen von der Breite des Leiters ab[8]. Bei genügend großer Einschnürung in  $y$ - sowie  $z$ -Richtung wird die Anzahl der besetzbaren Eigenenergien, im folgenden als Schwingungsmoden bezeichnet, so weit reduziert, dass im Falle eines atomaren Punktkontaktes lediglich eine Schwingungsmode besetzt werden kann, die zum elektrischen Transport beiträgt.

## 2.4 Quantisierter Ladungstransport

Es werde weiterhin ein eindimensionaler Transportkanal betrachtet, der an beiden Enden mit Ladungsreservoirs verbunden sei, in denen die chemischen Potentiale  $\mu_l$  und  $\mu_r$  herrschen. In den räumlich ausgedehnten Reservoirs wird die Gesamtenergie der Elektronen in Abhängigkeit vom Wellenvektor  $\vec{k}$  durch elliptische Paraboloiden beschrieben. Abbildung 2.2 stellt ein solches System dar. Die Stromdichte im Transportkanal beträgt

$$\vec{J}_q = -en \langle \vec{v} \rangle \quad (2.5)$$

mit der Elementarladung  $e$  sowie der Ladungsträgerdichte  $n$ . Darin kennzeichnet  $\langle \vec{v} \rangle$  die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen, die  $\hbar \langle \vec{k} \rangle / m$  entspricht. Da zwei Elektronen

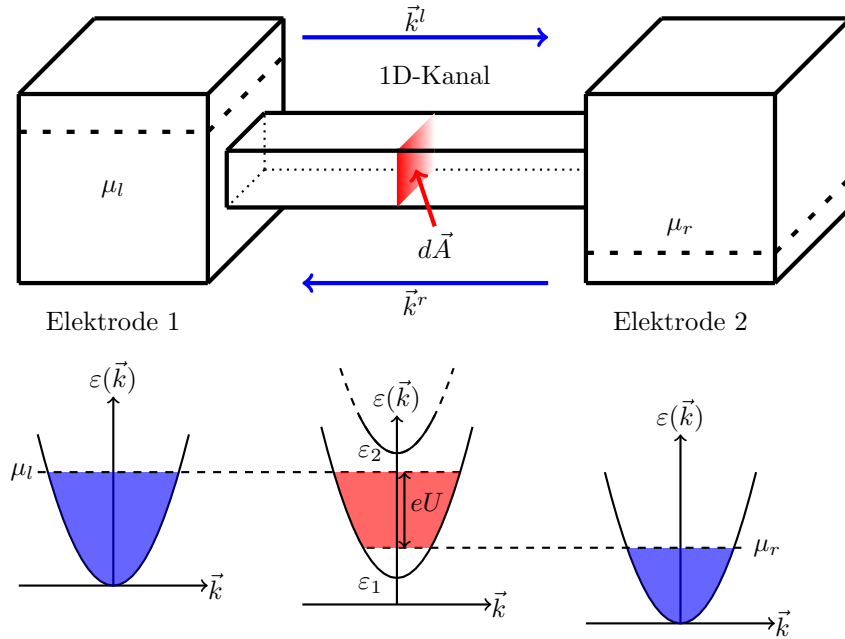


Abbildung 2.2: Eindimensionaler Leiter verbunden mit zwei Elektroden, deren chemische Potentiale  $\mu_{l/r}$  betragen. Die blauen Pfeile kennzeichnen die Richtung der Wellenvektoren für ein- und auslaufende Elektronen. Darunter zu sehen sind die Energiedispersionen der einzelnen Abschnitte. Gezeigt ist ein Querschnitt der bis zu den chemischen Potentialen mit Ladungsträgern besetzten Energiebänder (blau). Von den gezeigten Subbändern des eindimensionalen Leiters trägt in dieser Skizze nur das untere zum Transport bei.

mit antiparallelem Spin zum selben Eigenwert gehören können, muss die Spinartung berücksichtigt werden, welche im Folgenden mit  $\sigma$  gekennzeichnet wird. Somit lässt sich Gl. (2.5) in

$$\vec{J}_q = -e \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar \vec{k}}{m} \quad (2.6)$$

überführen. Integration der Stromdichte über das Flächenelement  $d\vec{A}$  ergibt den Strom

$$I_q = \int_A \vec{J}_q d\vec{A} = -e \frac{1}{L} \sum_{\vec{k}, \sigma} \frac{\hbar (\vec{k}^l - \vec{k}^r)}{m}, \quad (2.7)$$

in dessen Summe der Wellenvektor durch die Differenz der Wellenvektoren der ein- und auslaufenden Elektronen ausgedrückt wird. Die Summe über den Laufindex  $\vec{k}$  kann als Integral über die Zustandsdichte  $Z(\vec{k})$  im Impulsraum formuliert werden. In einer Dimension beträgt die Zustandsdichte  $Z^{1D} = L/2\pi$ . Des Weiteren wird die Differenz der ein- und auslaufenden Wellenvektoren in die Differenz der Besetzungszahlen überführt, womit sich Gleichung (2.7) zu

$$I_q = \frac{-2e}{2\pi} \int_0^\infty \frac{\hbar k}{m} [f^l(\vec{k}) - f^r(\vec{k})] dk \quad (2.8)$$

umformen lässt, in dem der Faktor 2 vor dem Integral auf die Spinartung zurückzuführen ist. Substitution des Differentials  $dk$  durch  $dE = \hbar v dk$  ergibt

$$I_q = \frac{-2e}{2\pi\hbar} \int_0^\infty [f(E - \mu_l) - f(E - \mu_r)] dE, \quad (2.9)$$

wobei  $f(E - \mu_l) - f(E - \mu_r)$  die Differenz der Besetzungszahlen in Abhängigkeit zum herrschenden chemischen Potential  $\mu$  liefert. Integration über diese Differenz resultiert in der Diskrepanz der chemischen Potentiale zu  $\delta\mu = -eU$ , wobei  $U$  die angelegte Spannung bezeichnet. Es ergibt sich somit, dass der Strom

$$I_q = 2 \frac{e^2}{h} U \quad (2.10)$$

beträgt. Daraus folgt, dass der Leitwert für einen ideal durchlässigen Transportkanal, in dem keine Streuung und Reflexion der Elektronenwellen stattfindet, quantisiert ist und

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \approx 77,5 \mu S = (12906 \Omega)^{-1} \quad (2.11)$$

beträgt[9]. Findet in einem nicht idealen eindimensionalen Kanal Reflexion der Elektronen statt, so transmittiert dieser nicht mehr perfekt und es muss zusätzlich eine Transmissionswahrscheinlichkeit  $\tau(\epsilon)$  berücksichtigt werden, derer in der LANDAUER-Formel

$$G_0(\epsilon) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} \tau(\epsilon) \quad (2.12)$$

Rechnung getragen wird. Ferner sei zu bemerken, dass sich der Gesamtleitwert eines quasi-eindimensionalen Systems im Falle von  $N \in \mathbb{N}$  vorhandenen Kanälen aus der Summation des Leitwertquantums über die verfügbare Anzahl  $N$  der Transmissionswahrscheinlichkeiten für die transversalen Schwingungsmoden ergibt.

## 2.5 Transmissionswahrscheinlichkeiten

In einem System, in dem die Elektronen Streuung erfahren, beträgt die Transmissionswahrscheinlichkeit für einen Leitungskanal nicht länger 1. Dies ist auf Reflexion der Elektronenwellen an den Potentialbarrieren der Elektroden zurückzuführen. Diese können durch Orbitalüberlappungen hervorgerufen werden. Sofern der atomare Leiter aus Gold besteht, beträgt die Transmissionswahrscheinlichkeit etwa 1[10], da nur ein  $s$ -Valenzelektron am Transport beteiligt ist. Für  $sp$ -Metalle wie beispielsweise Aluminium mit der Elektronenkonfiguration  $3s^2 3p^1$  beträgt die Transmissionswahrscheinlichkeit nicht länger genau 1. Dies ist der Überlappung von  $s$ - und  $p$ -Orbitalen geschuldet[11]. Das Streuvermögen wird durch die Streumatrix

$$\begin{pmatrix} r & t' \\ t & r' \end{pmatrix} \quad (2.13)$$

mit den Reflektionskoeffizienten  $r$  beziehungsweise  $r'$  und den Transmissionskoeffizienten  $t$  und  $t'$  für ein- und auslaufende Elektronenwellen beschrieben. Für ein System bestehend aus mehreren Leitungskanälen werden  $r$ ,  $r'$ ,  $t$  sowie  $t'$  durch Matrizen beschrieben,

deren Einträge das Verhältnis zwischen den Amplituden der auslaufenden Wellen in dem  $i$ -ten Transportkanal und den Amplituden der einlaufenden Wellen in dem  $j$ -ten Kanal bezeichnen. Mit den Einträgen  $t_{i,j}$  der Transmissionsmatrix  $t$  lässt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit durch

$$\tau = \sum_{i,j} |t_{i,j}|^2 \quad (2.14)$$

berechnen. In Abbildung 2.3 ist solch ein quasi-eindimensionaler Kanal, in dem Reflexion stattfindet, gezeigt. Im Allgemeinen ist das Transmissionspektrum spannungsabhängig[12].

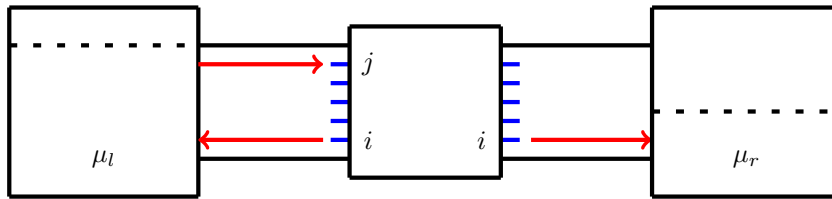


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines quasi-eindimensionalen Transportkanals, in dem die Elektronen reflektiert und transmittiert werden.

## 2.6 Vakuumtunnelprozesse

Entsteht durch räumliches Trennen zweier Elektroden, deren Potential  $E$  betrage, eine Potentialstufe  $V(x)$  endlicher Breite  $l$  mit  $V_0 > E$ , so kann ein der Potentialbreite exponentiell abhängiger Tunnelstrom beobachtet werden. Für das Potential

$$V(x) = V_0 \Theta(l - |x|), \quad (2.15)$$

worin  $\Theta$  die HEAVISIDE-Funktion bezeichnet, lautet der Zusammenhang zwischen fließendem Tunnelstrom und Elektrodendistanz bei einer geringen Spannung nach [13]

$$I(d) \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{8m_e\phi}l}{\hbar}\right). \quad (2.16)$$

Darin bezeichnet  $m_e$  die Masse eines Elektrons und  $\hbar$  das reduzierte PLANCK'sche Wirkungsquantum sowie  $\phi$  die materialspezifische Austrittsarbeit. Letztere kennzeichnet den energetischen Abstand zwischen dem Ferminiveau des Metalls und dem Vakuumniveau. Das Vakuumniveau ist die potentielle Energie freier, ruhender Elektronen. Für Gold beträgt  $\phi = 5,1 - 5.47\text{eV}$ , abhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche[14]. Aus Gleichung (2.16) wird ersichtlich, dass die Transmissionswahrscheinlichkeit eines Elektrons exponentiell mit der Breite der Potentialstufe und damit einhergehend mit der Distanz der beiden Elektroden abnimmt.

Unter der Präsenz eines starken externen elektrischen Feldes, ausgelöst durch große Vorspannungen  $U$  mit ( $eU > V_0$ ), verformt sich das rechteckförmige Vakuumniveau in Richtung des  $\vec{E}$ -Feldes zu einem Dreieckpotential und fällt mit zunehmendem positiven elektrischen Potential linear ab. Dies lässt sich durch einen potentiellen Energiezuwachs der Elektronen durch Anwesenheit des elektrostatischen Potentials erklären. Die effektive Breite

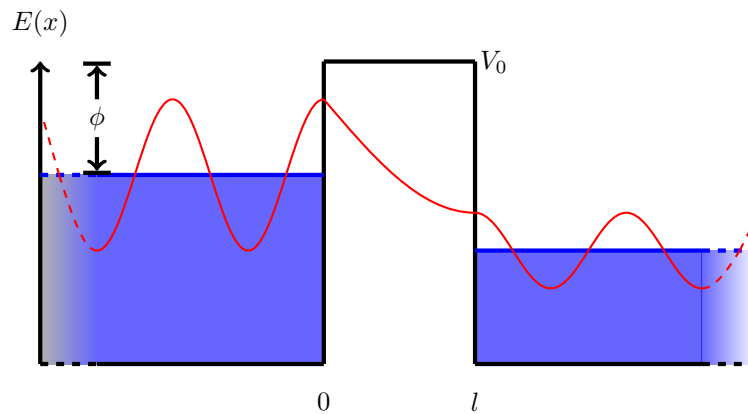


Abbildung 2.4: Quantenmechanischer Tunneleffekt. Das Elektron kann trotz des bestehenden Potentialwalles mit einer endlichen Wahrscheinlichkeit durch die Barriere tunneln. Die Wellenfunktion des Elektrons wird durch die rote Kurve dargestellt.

der Potentialbarriere kann so für hinreichend große Feldstärken gegenüber dem ursprünglich herrschenden Kastenpotential verringert sein. Abbildung 2.5 illustriert diesen Fall. Infolge der Verkürzung des Potentials ist das Tunneln der Ladungsträger begünstigt. Diesen Spezialfall des quantenmechanischen Tunneleffektes nennt man FOWLER-NORDHEIM-Tunneln. Wie auch beim Tunneln ohne externes  $\vec{E}$ -Feld gilt, dass nur Elektronen nahe der Fermienergie des Metalls zum Transport beitragen.

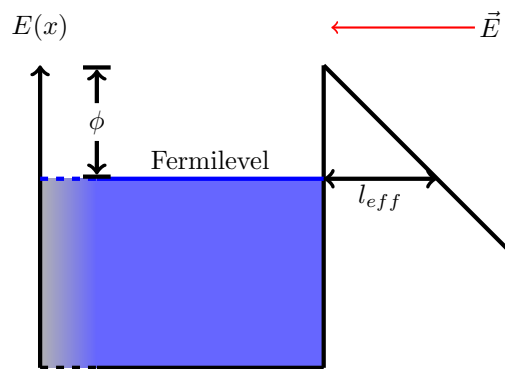


Abbildung 2.5: Zum FOWLER-NORDHEIM-Tunneln. Infolge des externen elektrischen Feldes, dessen Wirkung in rot gezeichnet ist, wird die Potentialbarriere auf eine effektive Breite  $l_{eff}$  verkürzt.

## 2.7 Transportmechanismen

In einem Metall-Molekül-Metall-Kontakt erzeugt das Molekül eine Potentialbarriere zwischen den Elektroden. Damit ein Strom fließt, müssen die Elektronen diese Potentialbarriere überwinden können. Dabei ist zwischen *kohärenten* und *inkohärenten* Transportmechanismen zu unterscheiden, welche im Folgenden aufgeführt und erläutert werden.

### 2.7.1 Kohärenter Transport

Das gleichmäßige Tunneln der Elektronen von einer Potentialmulde in die nächste wird als *kohärentes Tunneln* bezeichnet, wenn die Amplituden der Anfangs- und Endzustände des Elektrons eine definierte Phasenbeziehung haben. Unter diesen Umständen ist es möglich, eine aussagekräftige Wellenfunktion zu finden, die die Aufenthaltswahrscheinlichkeit des Elektrons über der gesamten Potentiallandschaft widerspiegelt. Bei diesem Transportmechanismus ist wiederum zwischen *elastischem*, *resonantem* und *nichtresonantem* Tunneln zu unterscheiden.

*Elastisches* Tunneln bedeutet, dass die Elektronen auf dem Weg durch die Potentiallandschaft keine Energie verlieren. Die Tunnelwahrscheinlichkeit durch eine einzelne Potentialbarriere ist immer kleiner als 1 und nimmt mit steigender Potentialhöhe und -breite ab. Wenn eine durch ein Molekül im einfachsten Fall hervorgerufene symmetrische Doppelbarriere vorliegt, dann lässt sich die Transmissionswahrscheinlichkeit für definierte Energien der Elektronen zwischen den Barrieren jedoch zu 1 berechnen. Dieses Phänomen wird im Allgemeinen als *resonantes* Tunneln bezeichnet und findet ebenfalls in komplexeren Systeme mit mehreren Barrieren statt. *Resonantes* Tunneln weist eine schwache Längenabhängigkeit auf[15]. Sofern die Energie der Elektronen geringer als die Energie der Molekülorbitale ist, die am Dichtesten bei der Fermienergie liegen, findet *nichtresonantes* Tunneln statt. Auch in diesem Fall sinkt die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell mit der Höhe und Breite des durch das Molekül herrschenden Potentials. Somit korreliert die Tunnelwahrscheinlichkeit und folglich auch die elektrische Leitfähigkeit des Moleküls exponentiell mit dessen Länge. Die Längenabhängigkeit der Leitfähigkeit  $G$  kann nach RIGAUT [16] als

$$G = G_C e^{-\beta L} \quad (2.17)$$

angenommen werden. Darin bezeichnet  $G_C$  den Kontaktleitwert,  $L$  die Länge des Moleküls und  $\beta$  eine stoffspezifische Abklingkonstante. Beobachtete Werte der Abklingkonstanten für einige unterschiedliche Polyalaninderivate sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Tabelle 2.1: Übersicht einiger Abklingkonstanten für verschiedene Polyalaninketten. Werte entnommen aus [17] und [18]. Legende: Ala=Alanin, Glu=Glutamin, Lys=Lysin, Acm=Acetamindomethyl, Fc=Ferrocen

Stoff	$\beta$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]
H-(Ala) <sub>14</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH	0,69 ± 0,12
Fc-(Ala) <sub>14</sub> NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH	0,73 ± 0,01
Cys(S-Acm)-Ala-Lys-(Glu-Ala <sub>3</sub> -Lys) <sub>2</sub> -Ala-NH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -SH	0,50 ± 0,02

### 2.7.2 Inkohärenter Transport

Verliert das Elektron beim Tunnelprozess Energie durch Wechselwirkungen mit anderen Elektronen oder Phononen, findet *inelastisches* Tunneln statt. Dadurch bleibt die Phaseninformation nicht länger erhalten und man spricht von *inkohärentem Tunneln*. Dies wird häufig bei schwach gebundenen und sehr langen Molekülen beobachtet[19],[20],[21].

Sind die Zustände der am Transport beteiligten Ladungsträger lokalisiert, so findet bei hinreichend tiefen Temperaturen *Hopping* statt. Der *Hopping* Prozess zählt zu den inkohärenten Mechanismen und wird im Folgenden erläutert.

Bei diesem Prozess nehmen die Elektronen die thermische Energie  $E$  aus dem Phononenbad auf, um die sich zwei Zustände unterscheiden und tunneln schließlich durch die verbleibende Barriere in den nächsten Zustand. Diesen Prozess bezeichnet man als *Nearest-Neighbour Hopping*. Die Rate, mit der die Elektronen tunneln, ist näherungsweise durch

$$v = v_0 \exp(-E/k_B T) \exp(-2\alpha_L R) \quad (2.18)$$

gegeben[22]. Darin kennzeichnet  $v_0$  die Frequenz, mit der die Elektronen die Potentialbarriere anläuft,  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante,  $R$  der Abstand zum nächsten Nachbarn,  $T$  die Temperatur sowie  $\alpha_L^{-1}$  die Lokalisierungslänge. Der Überlapp der Wellenfunktionen zweier benachbarter Zustände wird durch  $\exp(-2\alpha_L R)$  charakterisiert. Die daraus resultierende spezifische elektrische Leitfähigkeit  $\sigma$  beträgt nach [22]

$$\sigma = 2e^2 R^2 N(E_F) v, \quad (2.19)$$

mit der Zustandsdichte am Fermi-niveau  $N(E_F)$  und resultiert aus einer Reihe von Sprüngen durch die Potentiallandschaft.

Falls die Temperatur hinreichend tief oder das Produkt aus Lokalisierungslänge des Ladungsträgers und Abstand zum nächsten Nachbarn kleiner als 1 ist, so findet *Variable-Range Hopping* statt und für die Ladungsträger ist es energetisch günstiger, über einen weiteren Abstand zu tunneln, sofern für den Endzustand die Energiedifferenz geringer ist als für einen näher lokalisierten Zustand. Abbildung 2.6 skizziert diesen Sachverhalt.

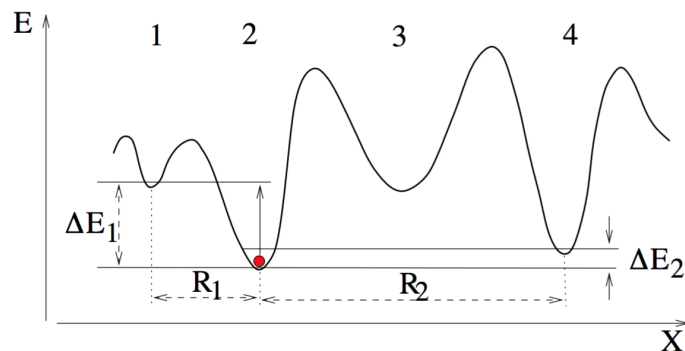


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung einer Potentiallandschaft. Das Elektron (rot) nimmt im Fall moderat tiefer Temperaturen die Energie  $\Delta E_1$  auf und tunnelt zu Potentialmulde 1. Im Falle noch tieferer Temperaturen reicht die aufgenommene Energie nicht mehr aus, um in die nahegelegene Potentialmulde zu tunneln. Es tritt vermehrt das *Variable-Range Hopping* auf und führt zu einem Tunneln in die weiter entfernte Potentialmulde 4. Entnommen aus [22].

Die Sprungrate, mit der die Elektronen tunneln ist in diesem Fall modifiziert und beträgt nach [22]

$$v = \exp(-const./T^\beta). \quad (2.20)$$

Die Dimensionalität des Systems wird im Parameter  $\beta = 1/(d + 1)$  mit der Dimension  $d$  berücksichtigt. Die diesem Transportprozess zu Grunde liegende spezifische elektrische Leitfähigkeit beträgt nach[23]

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta\right). \quad (2.21)$$

Darin ist  $T_0$  eine Temperatur, die von der Lokalisierungslänge der Ladungsträger und der Zustandsdichte am Fermilevel abhängt[22] und liegt für verschiedene Stoffe im Bereich von  $T_0 = 500\text{K} - 20000\text{K}$ .  $\sigma_0$  in Einheiten von  $[\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}]$  bezeichnet eine stoffspezifische Leitfähigkeit[24]. Aus den Gleichungen (2.18) und (2.21) wird ersichtlich, dass bei diesem Transportmechanismus eine starke Temperaturabhängigkeit zur Leitfähigkeit besteht. Veranschaulicht ist diese Abhängigkeit in Abbildung 2.7. Dieser inkohärente Ladungstransport weist ebenfalls eine schwache Längenabhängigkeit auf, sodass die Leitfähigkeit linear mit der inversen Länge des Moleküls skaliert[25]. Bereits bei einem breiten Spektrum an amorphen Halbleitern [26] sowie Peptiden [27],[28],[18] wurde *Hopping* beobachtet.

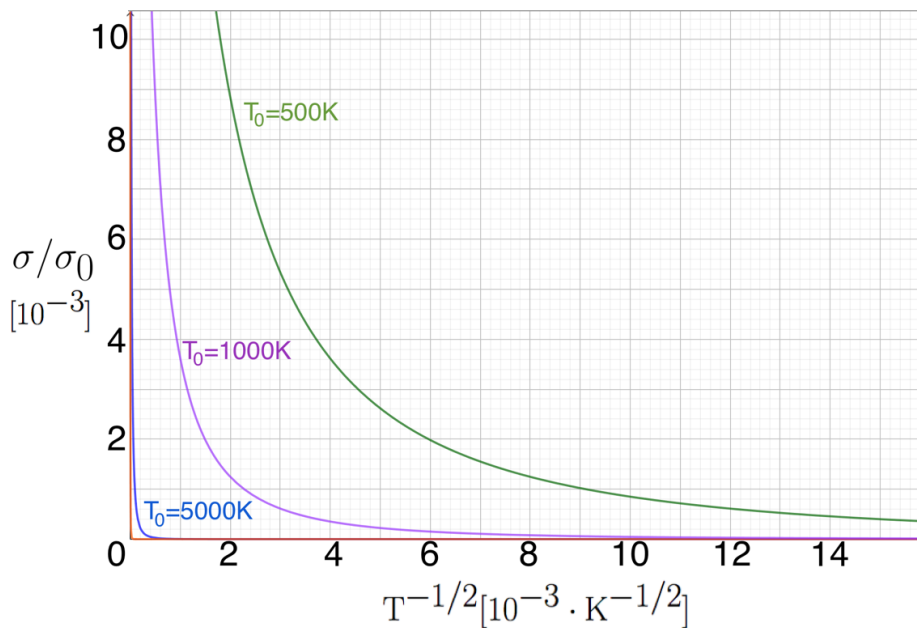


Abbildung 2.7: Verlauf der normierten spezifischen Leitfähigkeit über der inversen Wurzel der Temperatur. Gezeigt sind die Kurven für drei verschiedene Parameter  $T_0$ .



### 3 Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden zunächst die Grundlagen für die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messmethoden erläutert. Anschließend werden der Versuchsaufbau sowie die Datenakquisition diskutiert.

#### 3.1 Mechanisch kontrollierte Bruchkontakte

Die Methode der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte hat sich in der Forschung als nützliche Technik erwiesen, einzelne Moleküle zu kontaktieren und deren elektrische Eigenschaften zu untersuchen [29],[30],[31],[32],[33]. In Abbildung 3.1 (a) ist der schematische Aufbau dieser Technik skizziert. Eine Brücke aus Gold der Länge  $u$ , zu sehen in Abbildung 3.1 (b), befindet sich auf einem elastischen, isolierenden Substrat der Dicke  $t$ . Die Probe ist zwischen zwei stationären Schrauben zur mechanischen Gegenunterstützung mit Distanz  $L$  zueinander und einem Piezoaktor, der zur Auslenkung in  $\pm z$ -Richtung dient, eingespannt. Durch die vom Aktor erzeugte Auslenkung wird das Substrat soweit gebogen, dass sich der Durchmesser der Brücke nach und nach reduziert, bis diese schließlich nur noch aus einem atomaren Punktkontakt besteht und aufbrechen kann. Nach dem Aufbrechen der Brücke können sich Moleküle zwischen den Spitzen anlagern, deren elektronische Eigenschaften untersucht werden sollen. Bei Herabsenken des Aktors kann der Kontakt der Nanoelektroden wieder hergestellt werden. Da es sich um ein reversibles Messverfahren handelt, sind viele Öffnungs- und Schließungszyklen möglich, die eine statistische Erfassung der Daten erfordern.

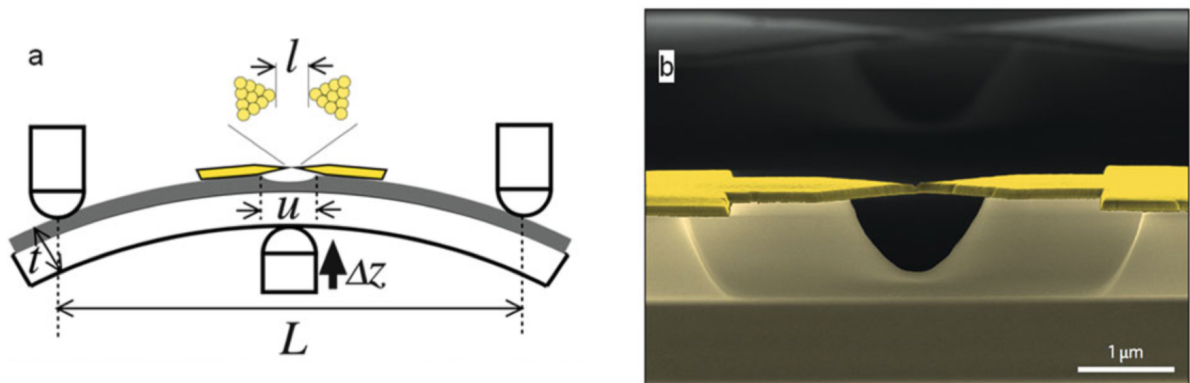


Abbildung 3.1: (a) Prinzipskizze der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte. (b) SEM-Aufnahme einer Nanoelektrode zur Kontaktierung von Molekülen. Entnommen aus [34].

Durch Anlegen einer einstellbaren Spannung an den Kontakten kann in kontaktierten Molekülen der Strom gemessen werden, um so Rückschlüsse auf die elektronischen Eigenschaften der Probe zu ziehen. Der Reduktionsfaktor  $r$ , welcher unter der Annahme einer homogenen Biegung des Substrates, die Abhängigkeit des Abstandes der Elektroden  $l$  von der Elongation des Aktors beschreibt, beträgt nach WEBER et. al [35] näherungsweise

$$r = \frac{\Delta l}{\Delta z} = \frac{6tu}{L^2}. \quad (3.1)$$

Typische Werte für die Länge  $u$  der Nanobrücke sind wenige Mikrometer, was in Reduktionsfaktoren der Größenordnung  $10^{-6}$  bis  $10^{-4}$  resultiert[36][37]. Für die verwendeten Proben beträgt der Übersetzungsfaktor  $R = 1,23 \cdot 10^{-6}$ . So bewirkt eine Auslenkung um einen Mikrometer eine Änderung des Elektrodenabstandes im Sub-Ångström-Bereich, was eine äußerst präzise Steuerung ermöglicht. Die Methode der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte bietet zwar eine günstige und leicht kontrollierbare Möglichkeit, Moleküle zu kontaktieren, jedoch zieht das Verfahren auch Nachteile mit sich. So ist während der gesamten Messung die Probengeometrie auf Grund der zyklischen Bruchvorgänge nicht bekannt. Dies lässt sich umgehen, wenn die Technik beispielsweise mit *Raman Spektroskopie*[31] oder *Transmissionselektronenmikroskopie*[29] kombiniert wird, um gleichzeitig die Elektrodenkonfiguration aufnehmen zu können.

## 3.2 Herstellung der Proben

Die verwendeten Proben werden durch Elektronenstrahlolithographie erzeugt. In Abbildung 3.2 sind die einzelnen Schritte, welche im Folgenden erläutert werden, dargestellt.

**Schritt (a):** Grundlage des Herstellungsprozesses bildet ein flexibles Edelstahlsubstrat (5cm x 5cm) mit einer Dicke von  $125\mu\text{m}$ , welches mit einer  $1,5\mu\text{m}$  dicken Isolatorschicht aus Polyimid (PI2111, HD Microsystems) beschichtet wird.

**Schritt (b):** Per *Shadow Mask Evaporation* wird eine 8nm dicke Kontaktschicht aus Chrom und eine 100nm dicke Goldschicht auf das Substrat aufgedampft. Das Bedampfen der Werkstoffe durch eine Maske erlaubt bei diesem Prozess das Erzeugen der gewünschten Struktur auf der Oberfläche.

**Schritt (c):** Eine Fotoresistschicht bestehend aus 200nm Methylmetacrylat (MMA) wird in diesem Schritt per *Spin-Coating* Verfahren auf das Substrat aufgetragen. Bei diesem Verfahren befindet sich das Substrat auf einem Drehtisch und wird um dessen Oberflächennormale rotiert. Dabei hängt die Schichtdicke des Fotoresists von der Winkelgeschwindigkeit und der Dauer des *Spin-Coatings* ab.

**Schritt (d):** Es folgt das Aufbringen einer zweiten 180nm dicken Fotoresistschicht aus Polymethylmetacrylat (PMMA). Dies geschieht ebenfalls mit Hilfe des *Spin-Coating* Verfahrens.

**Schritt (e):** Anschließend wird durch Elektronenstrahlolithographie eine 300nm mal 150nm breite Einschnürung zwischen den Kontaktflächen belichtet.

**Schritt (f):** Die Entwicklung des Fotolackes erfolgt in Methylisobutylketon (MIBK) und Isopropylalkohol im Verhältnis 1:3. Im Zuge dieses Schrittes werden nur die vom Elektronenstrahl belichteten Bereiche entfernt, da MMA sowie PMMA Positivresists sind.

**Schritt (g):** Mit Hilfe eines Elektronenstrahlverdampfers wird eine 8nm Chromschicht und eine 70nm dicke Goldschicht aufgedampft.

**Schritt (h):** Beim *Lift-Off* werden die restlichen Opferschichten MMA und PMMA in einem 60°C heißen Acetonbad von der Substratoberfläche gelöst. Eine anschließende Beschallung des Substrates mit Ultraschall über 5 Sekunden löst verbliebene Rückstände der Fotoresistschichten.

**Schritt (i):** Im letzten Schritt wird durch *Reaktives Ionenätzen* eine freistehende Goldbrücke erzeugt. Dabei wird die Substratoberfläche durch ein Ätzgas, in diesem Fall ein Gemisch aus Sauerstoff und Fluoroform( $\text{CHF}_3$ ), angegriffen, das die Entstehung von an der Oberfläche locker gebundenen Reaktionsprodukten bewirkt, welche im Anschluss durch Ionenbeschuss abgetragen werden. Die isotrope Ätzkomponente dieses Verfahrens bewirkt eine Unterätzung der Goldbeschichtung, wodurch die Goldbrücke freisteht und die Probe fertig prozessiert ist.

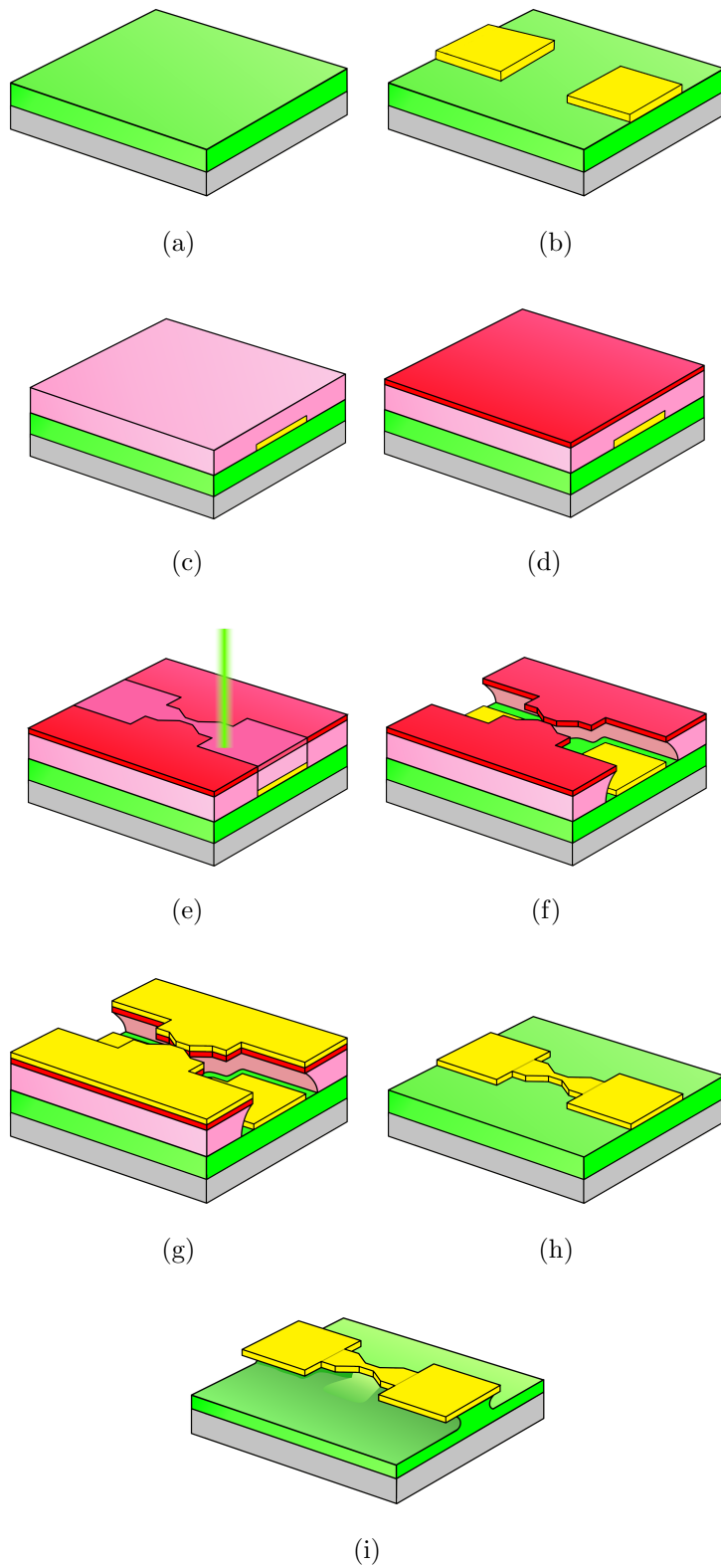


Abbildung 3.2: Darstellung der einzelnen Schritte zur Herstellung der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte. Entnommen aus [38] und angepasst.

### 3.3 Versuchsanordnung

Um Kontamination durch Fremdatome zu vermeiden, findet das Experiment im Ultrahochvakuum bei  $10^{-8}$  mbar statt. Dies wird durch ein zweistufiges Pumpensystem bestehend aus einer Drehschieberpumpe (Pfeiffer Vakuum) zur Erzeugung des Arbeitsvakuaums im Rezipienten sowie einer Turbomolekularpumpe (Pfeiffer Vakuum) zur Erzeugung des Ultrahochvakuaums realisiert. Zur Messung des Druckes ist ein Kaltkathoden-Ionisationsvakuummeter in der Kammer angebracht. Abbildung 3.3 (a) zeigt schematisch die für diese Arbeit verwendete Vakuumkammer. Der entnehmbare Probenflansch ist in Abbildung 3.3 (b) und (c) dargestellt. Auf dem Kupferblock ist die Probe in einer wie in Abbildung 3.1 vergleichbaren Drei-Punkt-Halterung angebracht. Durch die Versorgungsrohre wird flüssiger Stickstoff zur Kühlung durch den ausgehöhlten Kupferblock befördert, welches am Stickstoffauslass durch eine mit einem Ventil kontrollierbare Pumpe angesogen wird. Auf Grund der Wärmeleitfähigkeit von Kupfer kann angenommen werden, dass die herrschende Temperatur an der Probe in etwa der Temperatur des Kupferblockes entspricht.

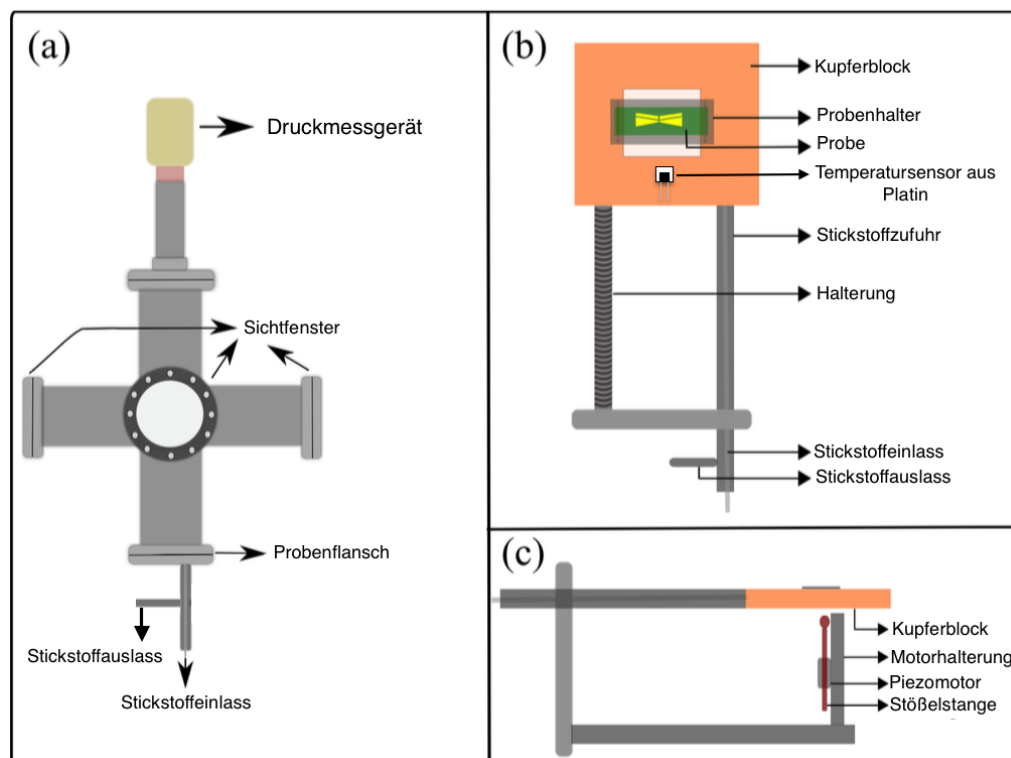


Abbildung 3.3: Skizzierung von dem Versuchsaufbau. (a) Draufsicht der Vakuumkammer. Nicht gezeigt: Das zweistufige Pumpensystem, das sich auf der Unterseite des Rezipienten befindet (b) Probenflansch. (c) Probenflansch, seitliche Ansicht. Entnommen aus [13] und angepasst.

Ein auf dem Kupferblock angebrachter Platinwiderstand ( $100\Omega/1000\Omega$ ) dient der Temperaturmessung in diesem Versuch. Der in Abbildung 3 (c) dargestellte Piezomotor (NANOS-

Instruments) bewegt die Stößelstange in z-Richtung, wodurch die Goldbrücke geöffnet sowie geschlossen werden kann.

### 3.4 Messsystem

Das Messinstrument *Keithley 2401C Sourcemeter* dient als konstante Spannungsquelle und ist über einen variablen Vorwiderstand an die Kontaktflächen der Bruchkontakte verbunden, um die Probe vor Überspannungen zu schützen. Gleichzeitig dient das Messgerät als Strommesser, dessen Auflösungsgrenze 10pA beträgt. Der temperaturabhängige Platinwiderstand ist mit einem zweiten Messinstrument, einem *Keithley 2000*, verbunden. Die Messwerte der beiden Instrumente werden via *General Purpose Interface Bus (GPIB)* an den Computer zur weiteren Datenverarbeitung übermittelt. Über die *RS 232*-Schnittstelle wird der Motor des Piezoaktors angesteuert und mit Hilfe eines Encoders dessen Position zurückgegeben. Abbildung 3.4 stellt die beschriebene Schaltung dar.

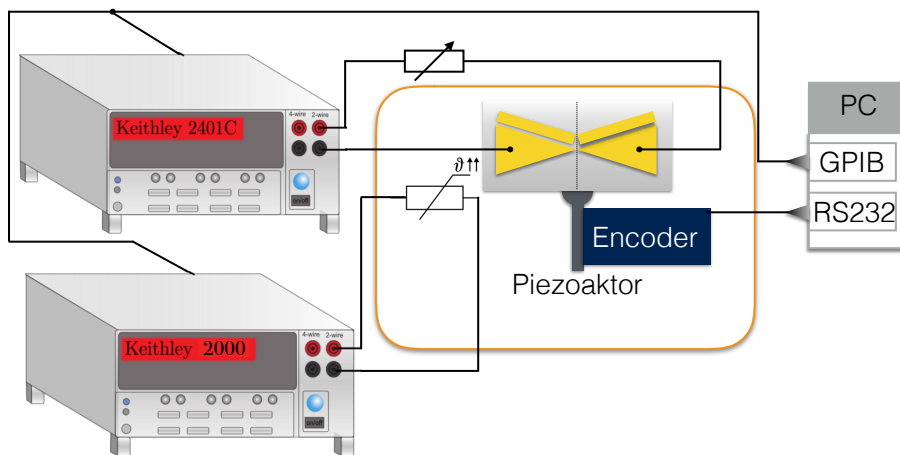


Abbildung 3.4: Schaltskizze des Messsystems.

Die Ansteuerung der Instrumente sowie die Datenakquisition werden am Computer mit einem LabView-Programm ausgeführt, welches in der Abteilung *Atomare und Molekulare Strukturen* der LEIBNIZ Universität Hannover entwickelt wurde. Im Mittel werden alle 300ms ein Messwert aufgenommen. Die an den Goldelektroden gemessenen Ströme werden in Leitwerte umgerechnet und der Widerstand des Platintemperatursensors wird in den zugehörigen Temperaturwert überführt. Mitunter diese Werte sowie die Auslenkung des

Piezoaktors werden schließlich zur weiteren Analyse in eine Tabelle eingetragen, welche im Anschluss mit *Origin* ausgewertet wird.

## 3.5 Analysemethodik

Im Folgenden werden die verwendeten Analysemethoden vorgestellt und beschrieben.

### 3.5.1 Histogramme

Die Technik der *mechanisch kontrollierten Bruchkontakte* ermöglicht die Akquirierung sehr großer Datenmengen. Das periodische Öffnen und Schließen der Brücke gewährleistet die Kontaktierung unterschiedlicher in Lösung präserter Moleküle, um deterministische Fehler bezüglich Verunreinigungen und unterschiedlicher Molekülkonfigurationen zu reduzieren. Dies bedarf nicht zuletzt durch fehlerbelastete Messungen auf Grund von Schwingungen, Kontaktierung mehrerer Moleküle o.Ä. einer statistischen Analyse. Histogramme bieten die Möglichkeit, die statistische Verteilung der erworbenen Daten darzustellen. Eine wichtige Störgröße bei den Messungen ist der Tunnelstrom durch die Goldkontakte, welcher nicht repräsentativ für die Stromdichte in den Molekülen ist. Um die für die Moleküle charakteristischen Peaks deutlicher hervorzuheben, kann den Histogrammen ein exponentieller Hintergrund abgezogen werden. Dies wird in Kapitel 5.1 an Hand eines Histogrammes näher erläutert.

### 3.5.2 I-V Kurven

Leitwerthistogramme alleine reichen nicht aus, um zu bestimmen, welche Transportmechanismen durch das Molekül stattfinden. I-V Kurven sind essentiell, um die Leitfähigkeit eines Moleküls bei verschiedenen Spannungen zu messen, um so Rückschlüsse auf deren elektronische Struktur schließen zu können. Im Zuge dieser Messtechnik werden während einer stabilen Molekülkonfiguration (bei einem über längeren Zeitraum stabilen Leitwert) die Bruchkontakte nicht weiter ausgelenkt und die angelegte Spannung in variablen Schritten erhöht beziehungsweise erniedrigt. Dabei sind zwischen *one-way*-Messungen, bei denen die Spannung von einer unteren Spannungsgrenze zu einer Oberen sukzessiv erhöht wird, und *two-way*-Messungen, bei denen eine Hysteresekurve aufgenommen wird, zu unterscheiden. Um die Genauigkeit einer solchen IV-Kurve zu erhöhen, werden aus vielen aufgenommenen Kurven, deren Anzahl durch die Anzahl der Iterationen repräsentiert werden, eine resultierende Kurve gemittelt. Mit Hilfe von temperaturabhängigen Messungen kann so herausgefunden werden, welche Mechanismen am Transport beteiligt sind. So deuten temperaturunabhängige I-V Kurven dabei auf einen kohärenten Tunneltransport hin[Vgl. Kap. 2.7.1], wohingegen temperaturabhängige I-V Kurven auf einen inkohärenten Transport hinweisen[Vgl. Kap. 2.7.2].





## 4 Physikalische und chemische Eigenschaften von Polyalanin

### 4.1 Allgemeines

Alanin ( $C_3H_7NO_2$ ) ist eine nicht-essentielle Aminosäure, die auf Grund ihrer chiralen Eigenschaft in zwei Formen auftreten kann. Dabei ist das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, das mit der Aminogruppe gebunden ist, das Chiralitätszentrum des Moleküls. In Abbildung 4.1 sind die Strukturformeln der spiegelsymmetrischen Formen dargestellt.

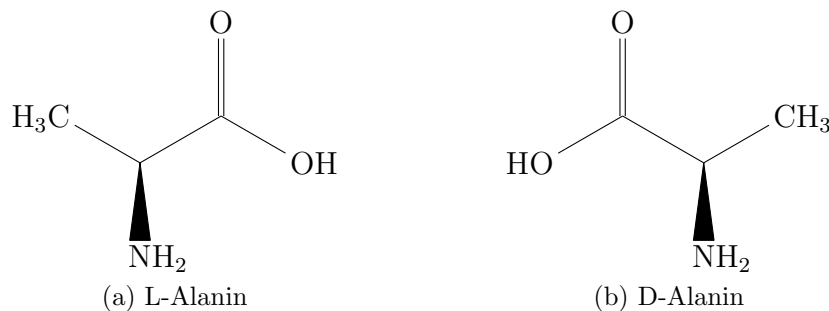
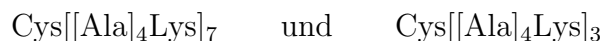


Abbildung 4.1: Strukturformeln der chiralen Aminosäure Alanin. Im untersuchten Polyalaninderivat kommt nur das L-Enantiomer vor.

Alanin kann, wie jede Aminosäure, polymerisieren und dadurch vielseitige Verbindungen eingehen, die sowohl besondere chemische als auch physikalische Eigenschaften besitzen. Damit sich aus Aminosäuren eine Kette bilden kann, muss dazu die Carboxygruppe einer Aminosäure mit der Aminogruppe einer weiteren Aminosäure reagieren. Deren Carboxygruppe wiederum muss mit der funktionellen Aminogruppe des darauffolgenden Monomers reagieren. Diese Amidbindung wird häufig auch als Peptidbindung bezeichnet[39]. Es liegen getrennt voneinander zwei verschieden lange Polyalaninderivate mit 36 sowie 16 gebundenen Monomeren vor, welche durch die Aminosäuresequenzen



charakterisiert werden[Vgl. Abbildung 4.4]. Dabei dienen die Abkürzungen *Ala* und *Lys* als Dreibuchstabencode für Alanin respektive Lysin, einer essentiellen Aminosäure mit Summenformel  $C_6H_{14}N_2O_2$ , deren chirale Struktur in Abbildung 4.2 gezeigt ist. Der Dreibuchstabencode *Cys* hingegen symbolisiert Cystein, dessen Summenformel  $C_3H_7NO_2S$  lautet. Abbildung 4.3 veranschaulicht die Struktur des Moleküls. Die Moleküle sind in 1,2-Propandiol mit 30% Massenanteil Trimethylamin gelöst. Für die dieser Arbeit zu Grunde liegenden Untersuchungen sind ausschließlich die L-Enantiomere in den Aminosäuresequenzen gebunden. Die Moleküle werden bereitgestellt von der Arbeitsgruppe um YOSSE PALTIEL des Instituts für angewandte Physik, Hebrew Universität Jerusalem.

## 4.2 Endgruppen

Die Endgruppen der Aminosäuresequenz sind durch Cystein und Lysin bestimmt. Cystein ist notwendig, um eine Thiolbindung an die Goldelektroden zu ermöglichen. Durch Auftropfen der Lösung bildet sich auf den Elektroden eine selbstorganisierte Monolage (*engl.: self assembled monolayer, kurz SAM*). So ordnen sich die Molekülketten durch Chemisorption regelmäßig und aufrecht auf der Oberfläche an. Dies wurde für *Highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)* Oberflächen nachgewiesen und wird für Gold auf Grund der höheren Bindungsenergie ebenfalls erwartet[40]. Die im Cystein terminierte Thiolgruppe hat gegenüber Edelmetallen eine hohe Affinität und geht so mit Gold eine kovalente Bindung ein[41]. Die homolytische Bindungsenergie dieser Au-Thiolatbindung beträgt rund 44kcal/mol oder umgerechnet 1,2eV pro Molekül[42]. Die am Lysin befindliche Carboxygruppe bindet ebenfalls an Gold[43],[44], jedoch ist die Bindungsstärke weitaus geringer als bei der Au-Thiolatbindung.

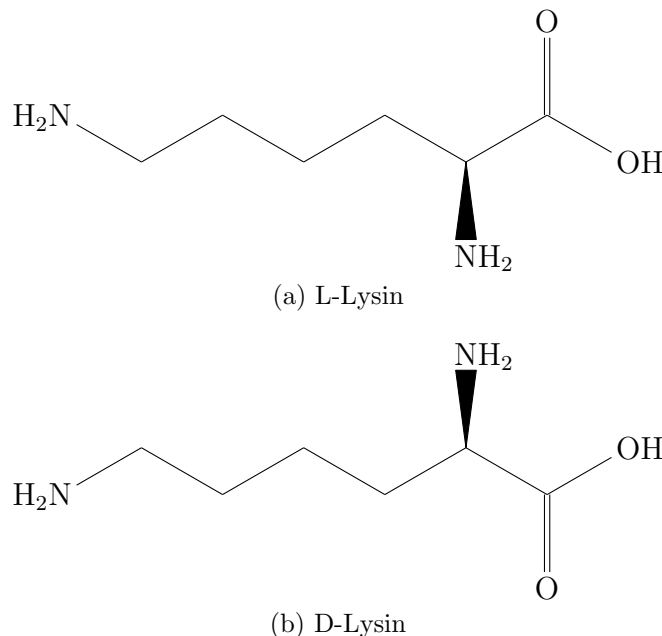


Abbildung 4.2: Strukturformeln der chiralen Aminosäure Lysin. Wie in Alanin ist das  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, an dem sich die Aminofunktion befindet, das Chiralitätszentrum des Moleküls. In der Polypeptidkette kommt nur das L-Enantiomer vor.

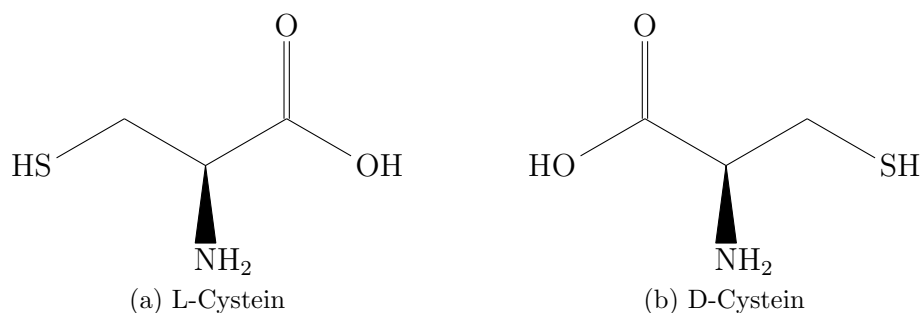


Abbildung 4.3: Strukturformeln von Cystein. Das Chiralitätszentrum des Moleküls befindet sich am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom, das eine Bindung mit der Aminogruppe eingeht. Die Thiolgruppe bildet mit Gold eine kovalente Bindung.

### 4.3 Struktur

Die Polyalanin Molekülketten strukturieren in  $\alpha$ -Helices. In der  $\alpha$ -Helix ist die Polymerkette als rechtshändige Schraube angeordnet und ermöglicht stabilisierende intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Peptiden. Diese bestehen zwischen der N-H Gruppe einer Aminosäure mit der C=O Gruppe der Aminosäure, welche sich vier Residuen vorher befindet. Die Wasserstoffbrückenbindungen wiederholen sich alle vier Aminosäureresiduen. Da nur die L-Enantiomere gebunden sind, handelt es sich um eine  $\alpha$ -L-Helix, welche im Folgenden der Einfachheit halber nur als  $\alpha$ -Helix referenziert wird. Pro Umdrehung der Helix befinden sich 3,6 Aminosäuren[45]. Eine Windung entspricht dabei einer Länge von 5,4Å, die häufig als *pitch size* bezeichnet wird. Für das Molekül mit 36 Monomeren ergibt das eine Länge von 5,4nm, während das Polyalaninderivat mit nur 16 gebundenen Monomeren eine Länge von 2,4nm hat.

Die Dipolmomente der einzelnen Aminosäureresiduen sind in der  $\alpha$ -Helix gleichsinnig parallel zur Helixachse orientiert, da alle Wasserstoffbrücken in die selbe Richtung zeigen. Typische Werte für das Dipolmoment einer Aminosäure in einer  $\alpha$ -Helix liegen bei rund 3,5 Debye ( $1\text{Debye} \equiv 3,33564 \cdot 10^{-30}\text{Coulomb} \cdot \text{Meter}$ )[17],[47]. Bei 36 beziehungsweise 16 Peptidbindungen kumuliert sich das Dipolmoment auf 126 Debye ( $\approx 4,2 \cdot 10^{-28}\text{Coulomb} \cdot \text{Meter}$ ) beziehungsweise 56 Debye ( $\approx 1,87 \cdot 10^{-28}\text{Coulomb} \cdot \text{Meter}$ ). Der so entstehende Dipol einer  $\alpha$ -Helix erzeugt entlang der Helixachse ein elektrostatisches Feld in der Größenordnung von  $10^9\text{V/m}$ . Als Folge dessen wird an dem Ende der Helix, an dem die Amidgruppe terminiert ist, ein effektives positives Potential generiert. Am anderen Ende des Polypeptids, an dem sich die Carboxygruppe befindet, entsteht hingegen ein effektives negatives Potential. Beide so entstehenden Partialladungen  $\delta_+$  und  $\delta_-$  liegen im Bereich von  $0,8 \cdot 10^{-19}\text{C}$ . In Abbildung 4.4 befinden sich die Struktur des Polyalaninderivates mit 36 Monomeren und dessen durch die gerichteten Wasserstoffbrückenbindungen induzierten Dipols sowie eine Skizze des durch die Au-Thiolbindung auf der Goldoberfläche befindlichen Polyalanins und dessen Dipol.

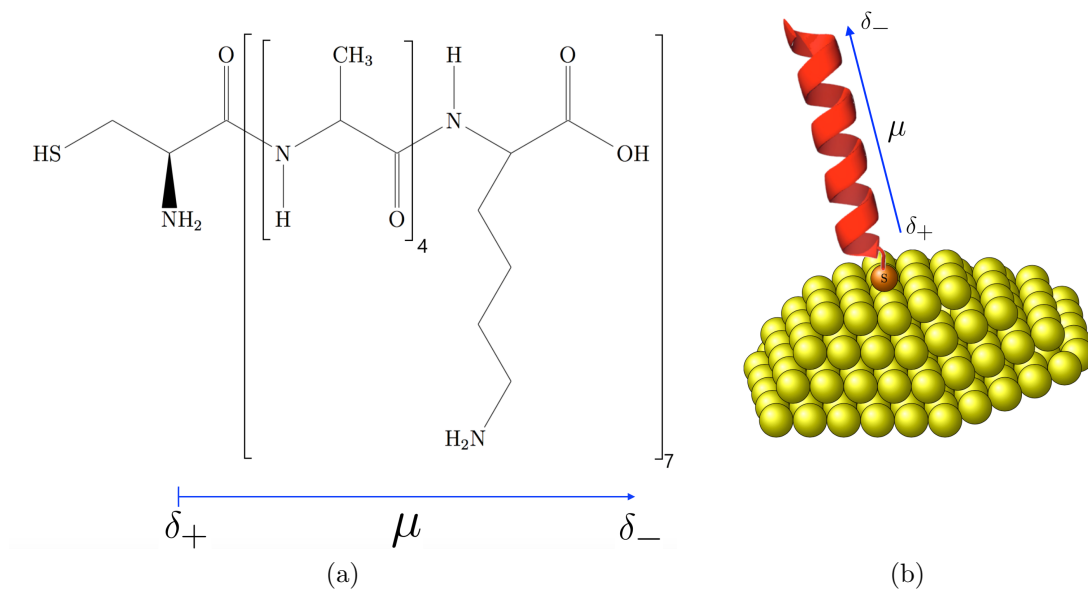


Abbildung 4.4: (a) Der molekulare Dipol  $\mu$  zeigt von der Amidgruppe zur Carboxygruppe am letzten Peptid Lysin. Gezeigt ist die Aminosäuresequenz mit 36 Monomereinheiten. (b) Illustriert ist eine dreidimensionale Darstellung der Bindung zwischen Goldoberfläche (gelb dargestellt) und dem Polypeptid mit dem Dipol  $\mu$  sowie den Partialladungen  $\delta_+$  und  $\delta_-$ . Dabei geht das Schwefelatom (orange) des Cysteins eine kovalente Bindung mit Gold ein. Vorlage der Helix nach [46].

## 5 Messergebnisse und Auswertung

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen dieser Arbeit präsentiert. Nach der Überprüfung des Messverfahrens folgt die Darlegung der Ergebnisse für die Polyalaninderivate mit jeweils 16 und 36 Monomereinheiten, die sich in die temperaturabhängigen Messdaten gliedert.

### 5.1 Konduktanz der Goldprobe

Bevor an Molekülen Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt werden, muss die Funktionalität der verwendeten Goldproben zur Kontaktierung Polyalanins verifiziert werden. Dazu wurde zunächst für die verwendete *Bruchkontakt*-Probe ein Histogramm für die Leitwerte bei Raumtemperatur aufgenommen. Auf der Abszisse sind die Fraktionen des gemessenen Leitwertes  $G$  vom Leitwertquantum  $G_0$  aufgetragen.  $1G/G_0$  bedeutet dabei, dass ein atomarer Punktkontakt vorliegt, da genau ein Leitungskanal zum Transport beiträgt. Auf der Ordinate hingegen sind die Häufigkeiten aufgetragen. In Abbildung 5.1 ist das Histogramm der gemessenen Goldprobe dargestellt.

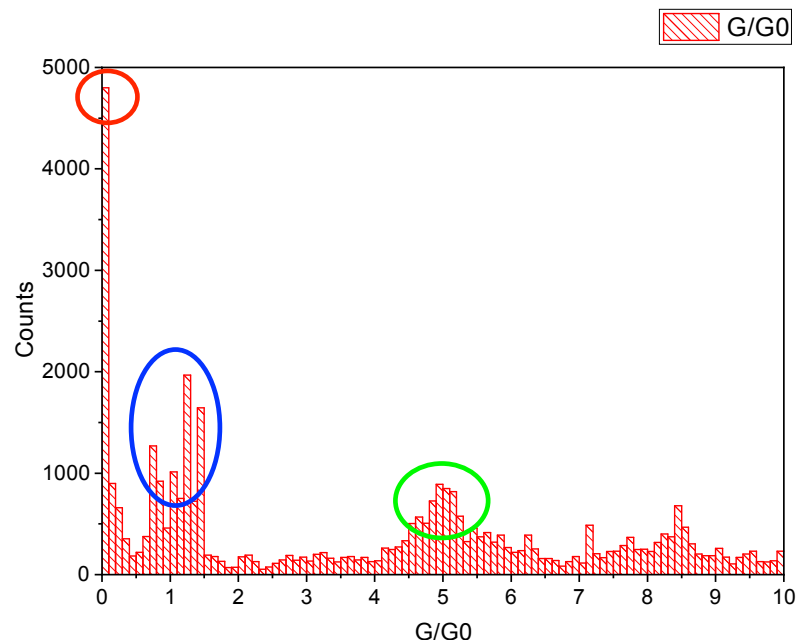


Abbildung 5.1: Histogramm für die reine Goldprobe unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur. Die Klassengröße beträgt  $0,1G/G_0$ . Dem Histogramm liegen knapp 54.000 Datenpunkte im Intervall von 0-10  $G/G_0$  zu Grunde.

Aus Abbildung 5.1 wird ersichtlich, dass die Probe hauptsächlich zwei stabile Zustände einnimmt. Der erste stabile Zustand liegt bei ungefähr einem Leitwertquantum (blau markiert). Dieser Wert stimmt mit den Literaturwerten für einen atomaren Goldkontakt von einem Leitwertquantum überein [48],[49]. Da relativ wenige Messdaten im Intervall von 0 bis  $10G/G_0$  vorliegen und somit der systematische Fehler nicht zu vernachlässigen ist, ist der Peak recht stark verbreitert. Eine Tendenz zu einer höheren Leitfähigkeit als einem Leitwertquantum ließe sich durch etwaige Tunnelprozesse zu naheliegenden Goldatomen erklären. Dies lässt sich jedoch während der Messung nicht bestimmen, da die Geometrie der Probe beim Messvorgang nicht bekannt ist. Ein weiteres Agglomerat an Goldatomen, das einen stabilen Zustand einnimmt, ist bei  $5G/G_0$  zu erkennen (grün markiert). Die vergleichsweise große Häufigkeitszählung bei Leitwerten, die wesentlich kleiner als ein Leitwertquantum sind (rot markiert), werden dem Vakuumtunneln zugeschrieben [Vgl. Kapitel 2.6].

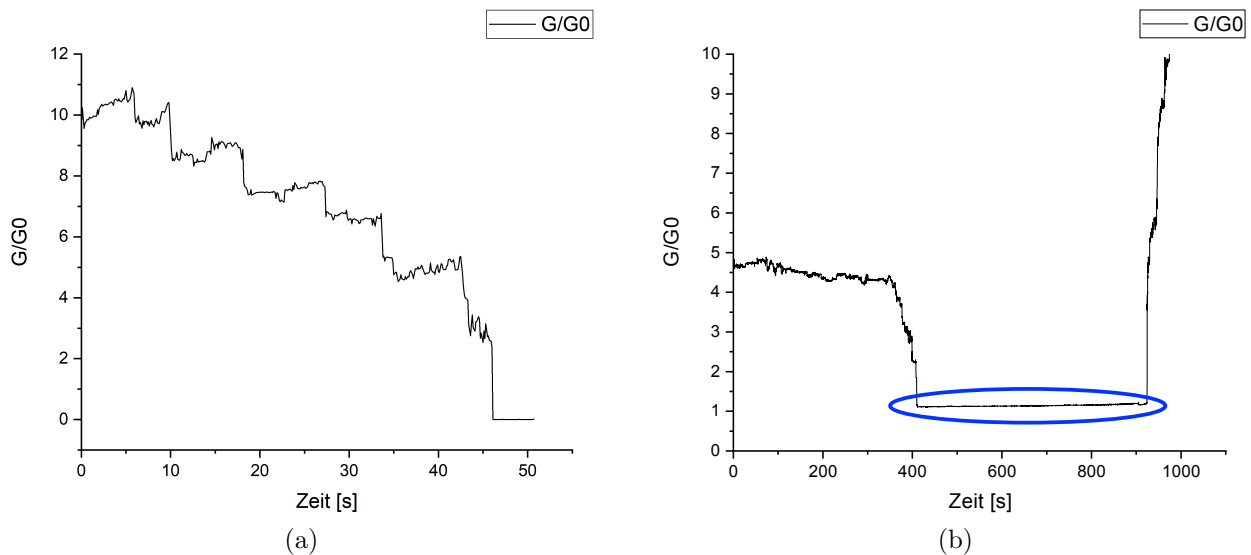


Abbildung 5.2: Diagramme zur Veranschaulichung der stufenweisen Reduktion der Leitungskanäle. (a) Öffnungszyklus der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte. (b) Demonstration eines stabilen atomaren Punktkontaktes bei  $1 G/G_0$  für rund 500s. Gezeigt sind zwei voneinander unabhängige Messungen bei Raumtemperatur.

In Abbildung 5.2 (a) ist das Aufbrechen der Nanobrücke und damit einhergehend die diskrete Reduzierung der Leitungskanäle demonstriert. Es können viele Leitwertplateaus in der Nähe von ganzzahligen Vielfachen eines Leitwertquantums beobachtet werden, was der sukzessiven Verringerung der in Kontakt stehenden Goldatome zugeschrieben werden kann. Kleinere Abweichungen davon lassen sich durch Streuung der Ladungsträger an den Kontakten erklären. Nach etwa 46s verliert die Probe Kontakt und es findet nur noch Tunneln der Elektronen statt. Der Graph 5.2(b) verdeutlicht die außerordentliche Stabilität der mechanisch kontrollierten Bruchkontakte. Über einen Zeitraum von etwa 500s besteht ein stabiler atomarer Punktkontakt. Dadurch, dass der atomare Punktkontakt, wie in Abbildung 5.1 zu sehen ist, immer wieder eingestellt werden kann, ist die Zuverlässigkeit dieser Technik zur Kontaktierung einzelner Moleküle gewährleistet.

## 5.2 Leitwertmessungen

In diesem Unterkapitel werden die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Leitwerthistogramme für die Polyanilininderivate präsentiert und analysiert. Sämtliche Messungen wurden bei einer konstanten Spannung von 1mV durchgeführt.

### 5.2.1 Polyanilin: 16 Monomereinheiten

Nach Adsorption der Polyanilinmoleküle wurden zunächst Leitwertmessungen bei Raumtemperatur ( $T=300\text{K}$ ) gemacht. Den Raumtemperaturdaten liegen etwa 12 Millionen aufgenommene Werte zu Grunde. Abbildung 5.3 stellt das so entstandene Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,2 G/G_0$  dar.

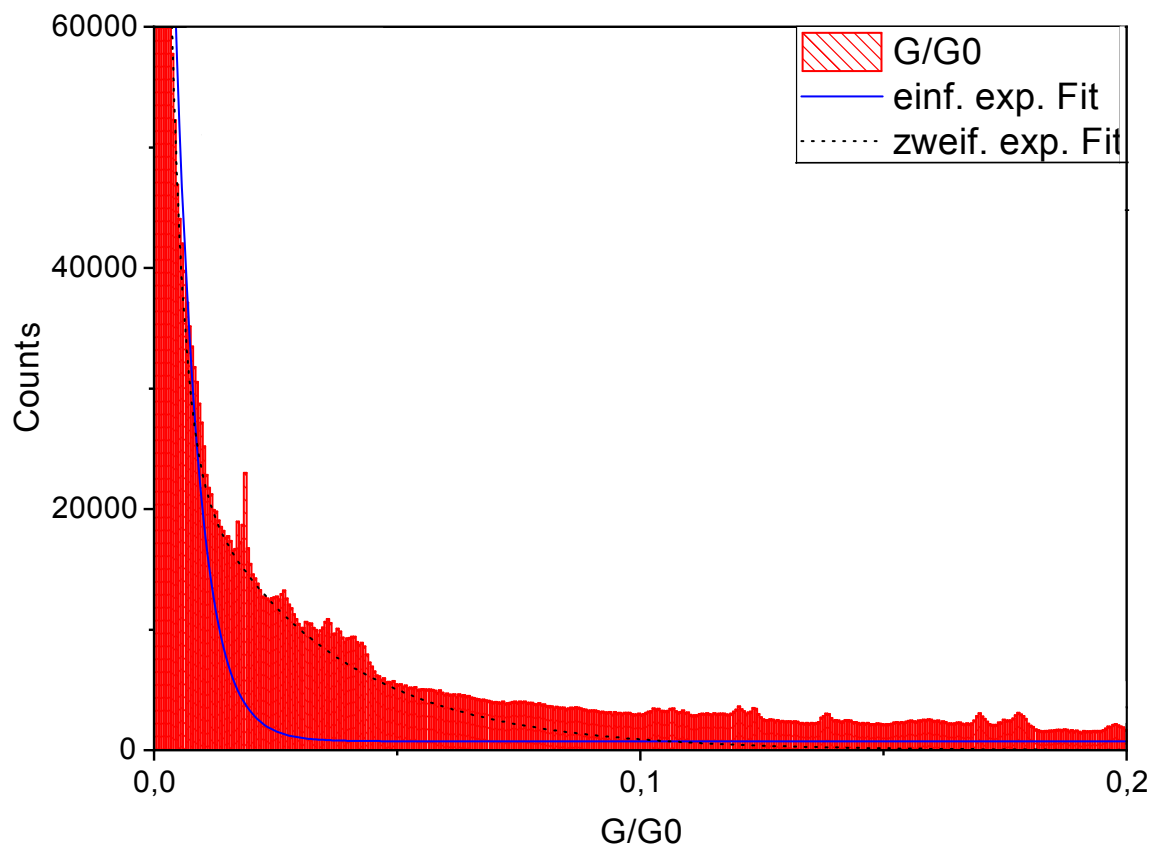


Abbildung 5.3: Histogramm für die Goldprobe mit den adsorbierten Polyanilinmolekülen mit 16 Monomereinheiten. Die Klassengröße beträgt  $0,0005G/G_0$ . Es flossen für dieses Histogramm bei Raumtemperatur ( $T=300\text{K}$ ) etwa 12 Millionen Messdaten ein. Ebenfalls gezeigt sind drei verschiedene exponentielle Fits zur Veranschaulichung des gemessenen Tunnelstromes.

Unterhalb von  $0,2G/G_0$  sind deutliche Peaks zu erkennen. Der Hauptpeak befindet sich bei  $0,018G/G_0$ . Die beiden in der Nähe des Hauptpeaks befindlichen Nebenmaxima liegen zwischen  $0,02$  und  $0,04 G/G_0$ . Um weitere mögliche Leitwertmaxima zu finden und die

Bestehenden deutlicher darzustellen, wurde dem Histogramm ein einfach exponentieller Hintergrund (blaue Linie) abgezogen. Dies ist zulässig, da dem durch die Goldkontakte fließenden Tunnelstrom ein exponentielles Verhalten zugeschrieben werden kann und die wahren Leitwerte für Polyalanin dadurch nicht verschoben werden [Vgl. Kapitel 2.6]. Die bessere Qualität des zweifach exponentiellen Fits (gestrichelte Linie) lässt sich auf das Vakuumtunneln zweier nahe beieinander liegenden Goldatome zurückführen. Da die Geometrie der Probe während der Messung unbekannt ist, kann die Brücke durch die Bruchzyklen soweit verschoben sein, dass kein perfekter atomarer Punktkontakt mehr besteht und so das Tunneln durch mehrere Goldatome begünstigt ist. Im weiteren Verlauf der Datenanalyse werden, nicht zuletzt der Vergleichbarkeit wegen, allen Histogrammen lediglich ein einfach exponentieller Hintergrund abgezogen, da dieser vor Allem bei den Histogrammen für tiefere Temperaturen eine bessere Datenanpassung erzielt.

In Abbildung 5.4 ist die Kontur des Histogramms abzüglich des einfach exponentiellen Hintergrundes zu sehen. Der Peak um  $0,035 G/G_0$  kann aus einer Verbindung von zwei Polyalaninmolekülen hervorkommen, da dies in etwa beim doppelten Wert des Hauptpeaks liegt.

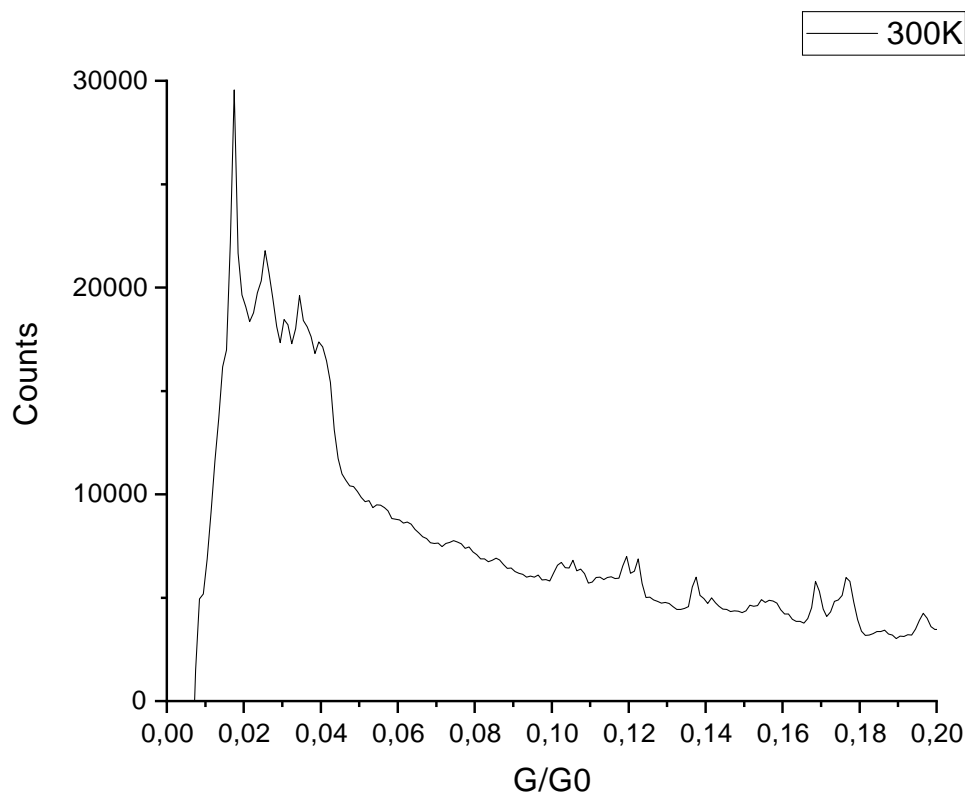


Abbildung 5.4: Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Fits im Bereich von 0 bis  $0,2 G/G_0$ .

Bei einer Temperatur von 140K ist in Abbildung 5.5 zwischen  $0,02$  und  $0,03 G/G_0$  ein Leitwertpeak zu sehen. Kleinere Nebenmaxima können der geringen Datenlage geschuldet sein. Weitere Peaks sind zwischen 0 und  $0,01 G/G_0$  zu erkennen. Dabei spaltet das



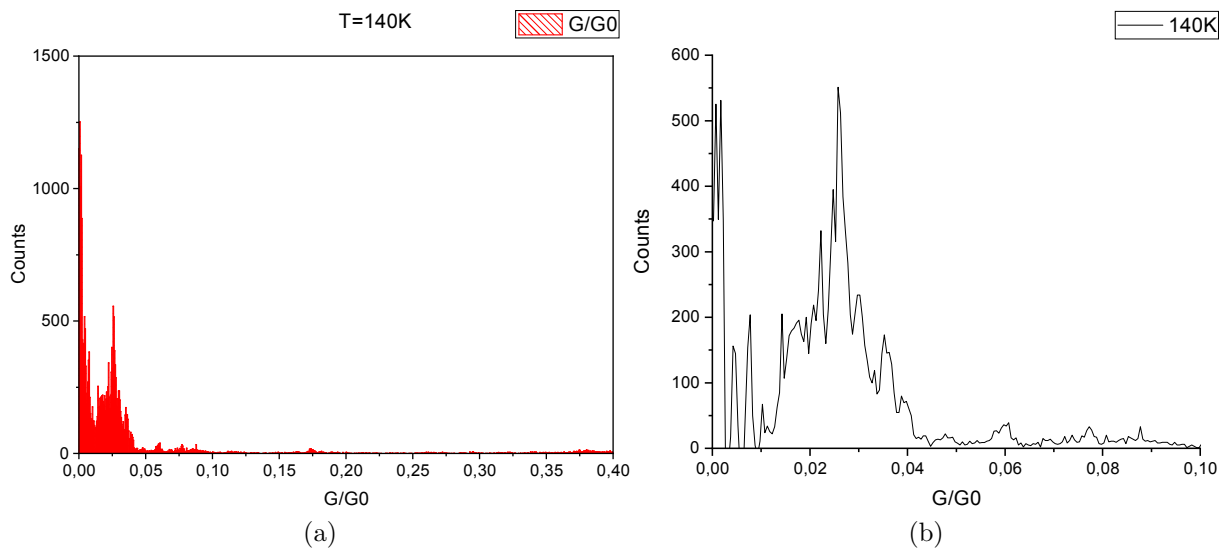


Abbildung 5.5: (a) Histogramm für Polyalanin bei  $T=140\text{K}$  im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 80 Tausend Messdaten ein. (b) Gezeigt ist die Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Intervall von 0 bis  $0,1 G/G_0$

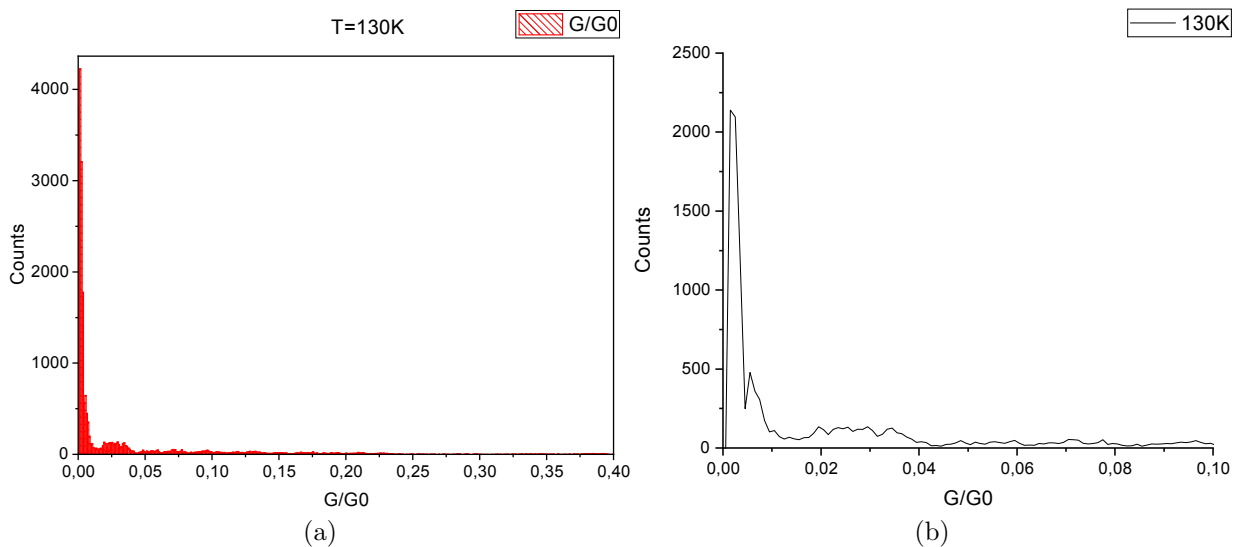


Abbildung 5.6: (a) Histogramm für Polyalanin bei  $T=130\text{K}$  im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 50 Tausend Messdaten ein. (b) Gezeigt ist die Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Intervall von 0 bis  $0,1 G/G_0$

geringste Leitwertmaximum in zwei Subkanäle auf. Auch dies kann auf die im Vergleich zu den Raumtemperaturdaten geringen Datenmengen zurückzuführen sein. Ein weiterer möglicher Grund für das Erscheinen solch niedriger Leitwerte kann wiederum das Tun-

neln durch mehrere Goldatome sein, wodurch die Qualität des einfach exponentiellen Fits vermindert wird.

In Abbildung 5.6, die das Histogramm sowie die Kontur dessen abzüglich des exponentiellen Hintergrundes bei 130K darstellt, sind hauptsächlich zwei Peaks unter  $0,01 G/G_0$  auszumachen. Der größere beider Peaks befindet sich etwa bei  $0,0025 G/G_0$  und spaltet sich nicht in Submaxima auf. Um  $0,075 G/G_0$  wiederum befindet sich der zweite Peak. Zwischen  $0,02$  und  $0,035 G/G_0$  ist ein verbreitertes Plateau an gemessenen Leitwerten zu erkennen.

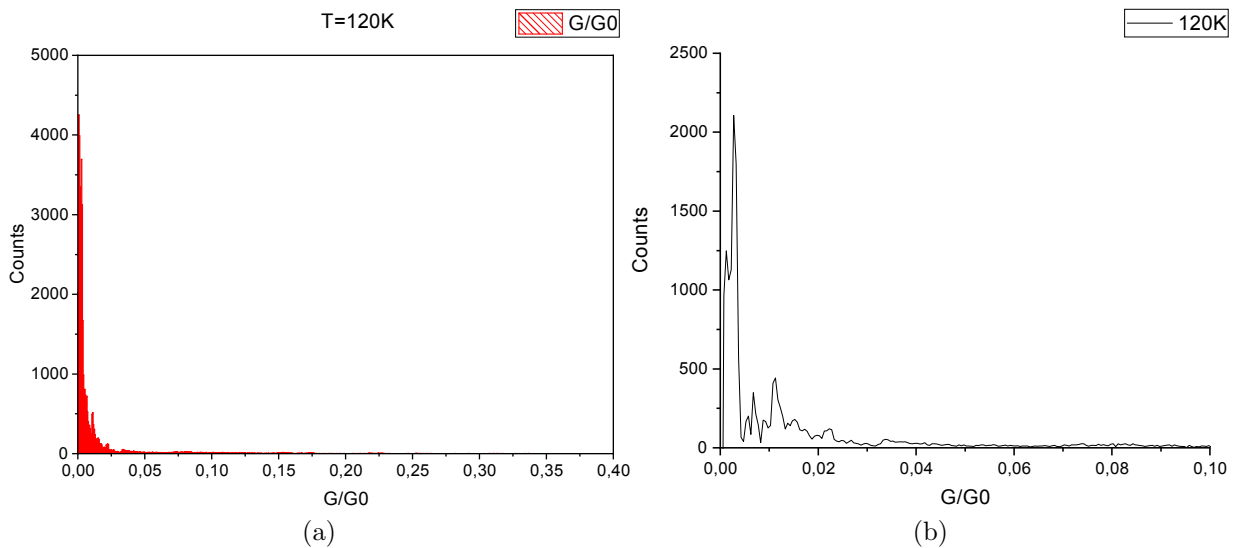


Abbildung 5.7: (a) Histogramm für Polyalanin bei  $T=120K$  im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 75 Tausend Messdaten ein. (b) Gezeigt ist die Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Intervall von 0 bis  $0,1 G/G_0$

Die bei einer Temperatur von  $120K$  gemessenen Daten sind in Abbildung 5.7 gezeigt. Das globale Maximum liegt knapp unter  $0,004 G/G_0$ . Ein weiteres lokales Maximum erscheint bei  $0,003 G/G_0$ . Von  $0,004$  bis  $0,02 G/G_0$  tauchen in den Datensätzen zwei kleinere Leitwertmaxima auf.

Abbildung 5.8 visualisiert die Messdaten, die bei einer Temperatur von  $110K$  aufgenommen wurden. Bereits ohne Abzug eines exponentiellen Hintergrundes kann sehr deutlich das erste Leitwertmaximum unterhalb  $0,01 G/G_0$  erkannt werden. Um  $0,02 G/G_0$  ist ebenfalls verbunden mit einem kleineren Nebenmaximum bei  $0,025 G/G_0$  ein Peak sehr großer Intensität zu sehen. Bei etwa  $0,045 G/G_0$  befindet sich ein weiteres Maximum geringerer Intensität. Außerdem befindet sich bei einem vergleichsweise hohen Wert von  $0,175 G/G_0$  ein kleinerer Peak, welcher vorher nur bei den Raumtemperaturdaten beobachtet wurde.

Es folgt in Abbildung 5.9 die Darstellung der Messdaten, die bei einer Temperatur von  $90K$  akquiriert wurden. Trotz der im Vergleich zu den anderen Temperaturdaten erworbenen großen Datenmenge von rund 235.000 Messdaten konnten recht wenige Leitwerte unterhalb des Leitwertquantums gemessen werden, was in einem sehr rauschbehafteten Histo-

gramm abzüglich des exponentiellen Hintergrundes resultiert. Es kann sein, dass sich durch die unterschiedlichen Temperatursausdehnungskoeffizienten von Edelstahl ( $11 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  -  $13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) und Gold ( $14,2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) beziehungsweise der Adhäsionsschicht aus Chrom ( $4,9 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )[14] die Brücke bei hinreichend tiefen Temperaturen soweit verschiebt, dass ein atomarer

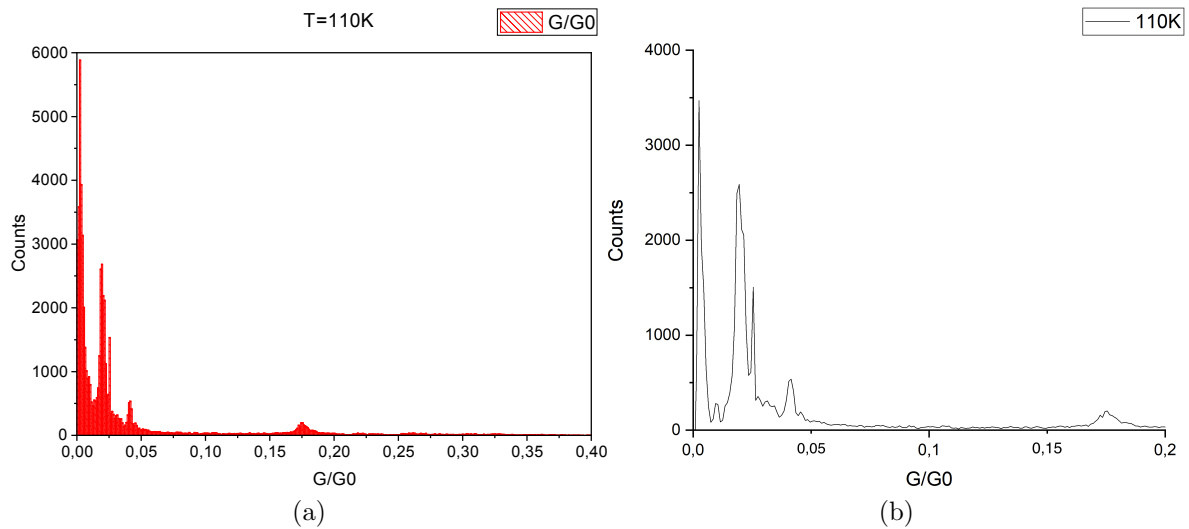


Abbildung 5.8: (a) Histogramm für Polyanilin bei  $T=110\text{K}$  im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 100 Tausend Messdaten ein. (b) Gezeigt ist die Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Intervall von 0 bis  $0,2 G/G_0$

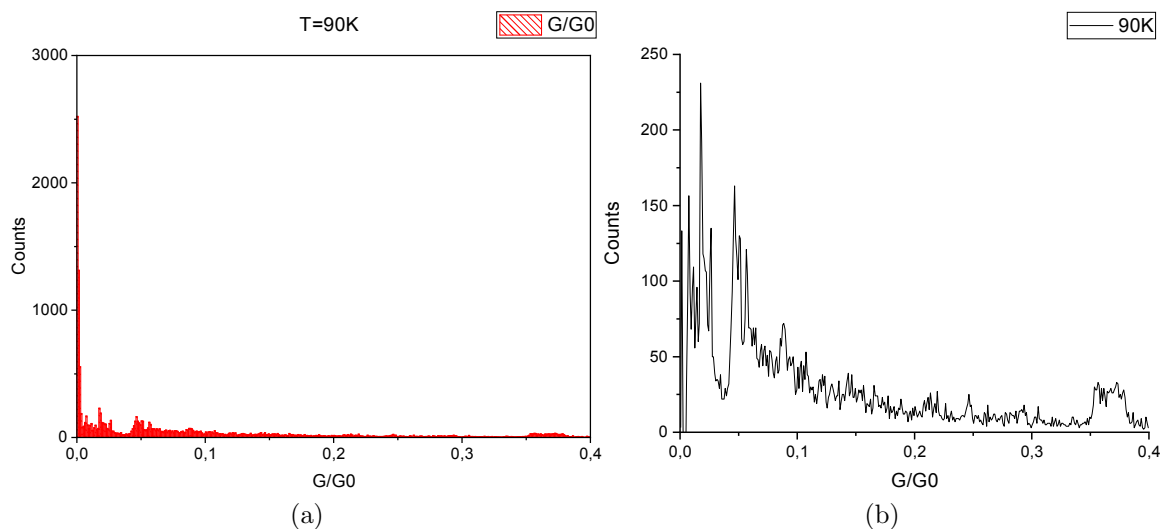


Abbildung 5.9: (a) Histogramm für Polyanilin bei  $T=90\text{K}$  im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 235 Tausend Messdaten ein. (b) Gezeigt ist die Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$

Punktkontakt und damit einhergehend die Kontaktierung eines Moleküls nicht mehr so stabil wie bei Raumtemperatur ist. Trotz dessen können zwei Leitwertpeaks erkannt werden. Um  $0,025 G/G_0$  befindet sich das Hauptmaximum dieser Datensätze. Ein weiteres Maximum befindet sich bei dem doppelten Wert von  $0,05 G/G_0$ . Dies kann auf die Kontaktierung von zwei Molekülen hindeuten, sodass zwei Kanäle zum Transport beitragen. Von  $0,35 G/G_0$  bis etwa  $0,38 G/G_0$  erstreckt sich ein hochleitendes Plateau, das klar vom Rauschen zu differenzieren ist. Diese hohen Leitwerte können durch die Kontaktierung von sehr vielen Molekülen hervorgerufen sein, was sich wiederum durch eine temperaturbedingte starke Verschiebung und Verzahnung der Goldkontakte erklären lassen kann.

### 5.2.2 Polyalanin: 36 Monomereinheiten

Wie auch bei dem Polyalaninderivat mit 16 Monomeren wurden zunächst Raumtemperaturdaten aufgenommen. In Abbildung 5.10 befindet sich das Leitwerthistogramm für die gemessenen Werte bei Raumtemperatur und das Histogramm abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes. Für das Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$  befindet sich das erste sichtbare Leitwertmaximum bei etwa  $0,0125 G/G_0$ . Das zweite hervorstechende Maximum befindet sich bei genau dem doppelten Wert von  $0,025 G/G_0$ . Wird das Intervall des Histogramms jedoch auf 0 bis  $0,05 G/G_0$  beschränkt und die Klassengröße reduziert, um die Halbwertsbreite der Peaks zu verringern, können weitere Peaks erkannt werden, die sich bei niedrigeren Leitwerten befinden. Dies ist in Abbildung 5.11 gezeigt. So ist der niedrigste Peak bei  $5,5 \cdot 10^{-4} G/G_0$  positioniert. Die weiteren Peaks befinden sich bei etwa  $0,001627 G/G_0$ ,  $0,00264 G/G_0$  und  $0,0055 G/G_0$ .

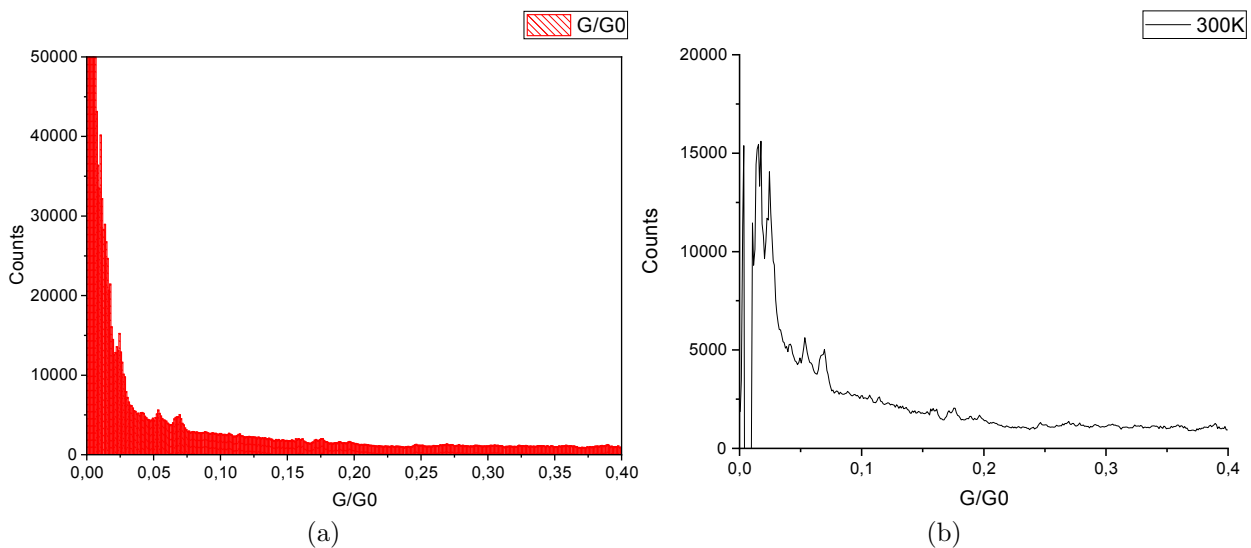


Abbildung 5.10: Raumtemperaturmessung. (a) Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . (b) Histogramm abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes. Es flossen etwa 6,5 Millionen Datenpunkte in das Histogramm ein.

Für die Zwischentemperatur von  $T=220K$  wurden vergleichsweise nur sehr wenige Daten

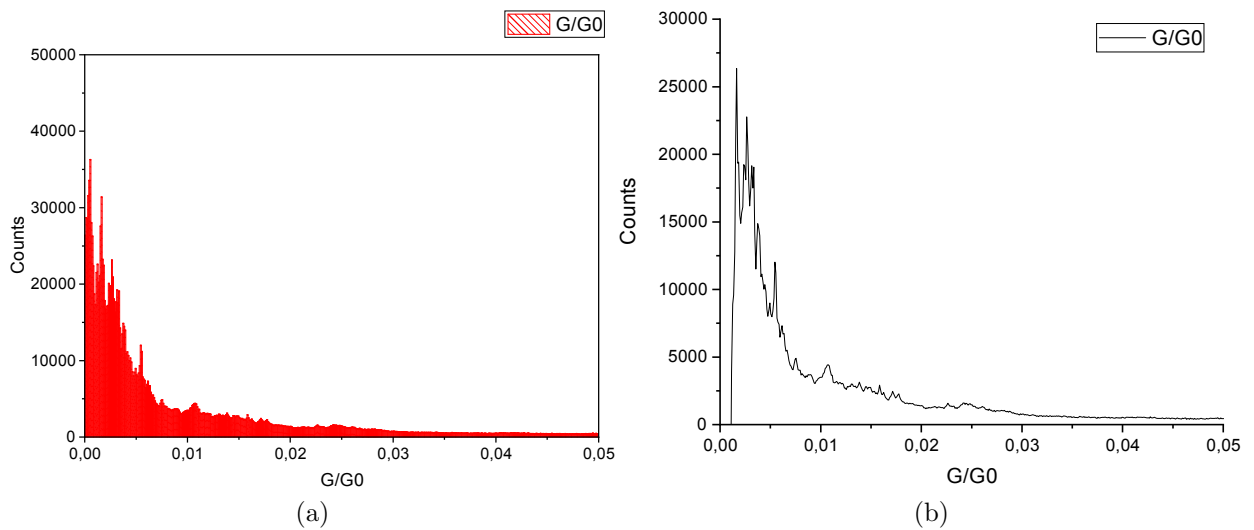


Abbildung 5.11: Raumtemperaturmessung. (a) Histogramm im Intervall von 0 bis 0,05  $G/G_0$ . Die Klassengröße beträgt 0,0001  $G/G_0$ . (b) Histogramm abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes. Es flossen etwa 6,5 Millionen Datenpunkte in das Histogramm ein.

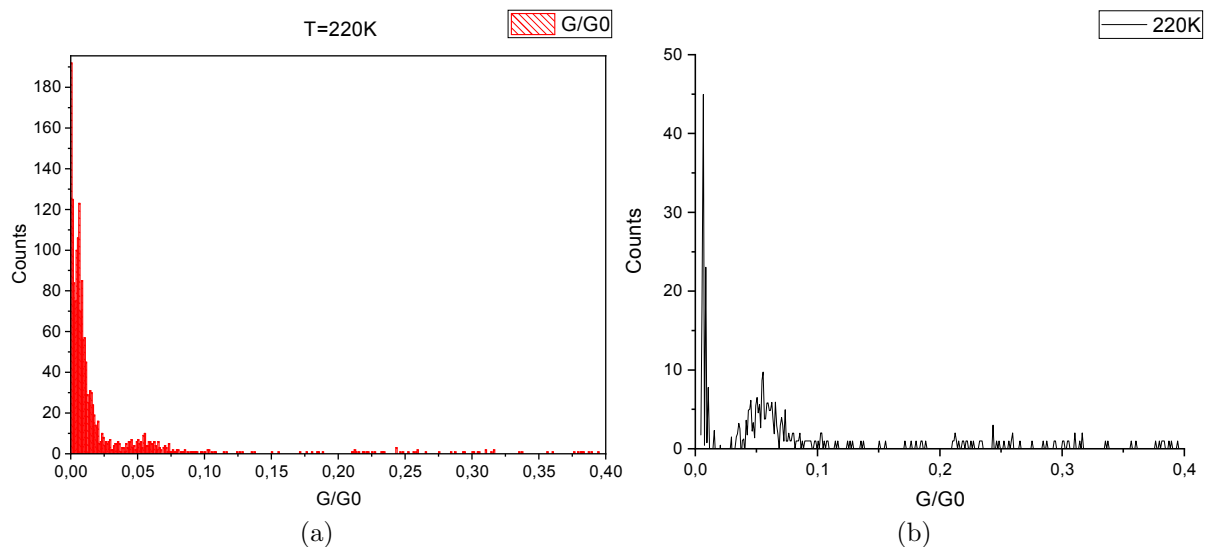


Abbildung 5.12: (a) Histogramm im Intervall von 0 bis 0,4  $G/G_0$  bei  $T=220K$ . Die Klassengröße beträgt 0,001  $G/G_0$ . Es flossen etwa 2800 Datenpunkte in das Histogramm ein. (b) Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes.

akquiriert. Trotz der geringen Anzahl von etwa 2.800 aufgenommenen Messwerten bei dieser Temperatur können einige wenige Peaks in dem dazugehörigen Histogramm, welches in Abbildung 5.12 gezeigt ist, lokalisiert werden. Der Hauptpeak, welcher ebenfalls sehr in der Konturdarstellung des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes hervorsticht, befindet sich bei 0,0075  $G/G_0$ . Bei genau dem doppelten Wert

liegt ein weiteres, deutlich kleineres Maximum. Auch dies kann wieder auf die Kontaktierung der doppelten Anzahl an Molekülen, die für das Hauptmaximum verantwortlich sind, zurückzuführen sein.

Um  $0,05 G/G_0$  befindet sich ebenfalls ein Peak, der sich deutlich vom Hintergrundrauschen abhebt. Auf Grund der verhältnismäßig sehr geringen Datenlage war eine aussagekräftige Darstellung mit einer kleineren Klassengröße in einem geringeren Intervall nicht möglich.

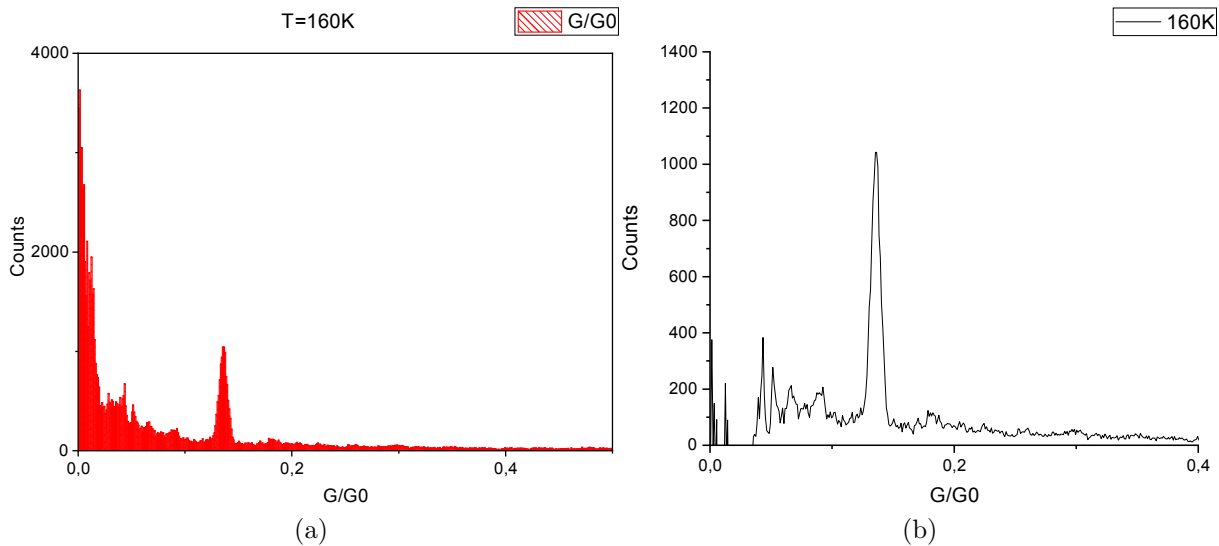


Abbildung 5.13: (a) Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,5 G/G_0$  bei  $T=160\text{K}$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 185.000 Datenpunkte in das Histogramm ein. (b) Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes.

Bei einer Temperatur von  $T=160\text{K}$  konnte während den Messungen ein bemerkenswert stabiler Leitwert bei  $0,13 G/G_0$  beobachtet werden. Trotz des zyklischen Öffnens und Schließens der Bruchkontakte, um gleiche Molekülkonfigurationen zu vermeiden, wurde dieser Wert immer wieder gemessen. In Abbildung 5.13 ist dieses Resultat veranschaulicht.

Bei der Menge an Messwerten für diese Temperatur bot es sich wieder an, ein verkürztes Intervall mit geringerer Klassengröße darzustellen. Eine Vielzahl an Peaks, in Abbildung 5.14 zu sehen, konnten so aufgelöst werden. Bei  $0,0086 G/G_0$  befindet sich ebenfalls ein sehr scharf definiertes Maximum.

Für die Messdaten, welche bei einer Temperatur von  $T=140\text{K}$  aufgenommen wurden, bot es sich wiederum nicht an, die Klassengröße weiter zu reduzieren, da sich auf Grund der wenigen vorhandenen Daten mögliche Peaks kaum vom Rauschen differenzieren ließen. Abbildung 5.15 stellt das Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$  dar. Einige wenige sind jedoch deutlich zu erkennen. Zwischen  $0,02$  und  $0,025 G/G_0$  befindet sich ein Doppelpeak, welches im Histogramm abzüglich des einfach exponentiellen Hintergrundes das Hauptmaximum bildet. Drei weitere Peaks lassen sich trotz der wenigen Daten bei etwa  $0,05$  sowie um  $0,1$  und  $0,165 G/G_0$  beobachten.

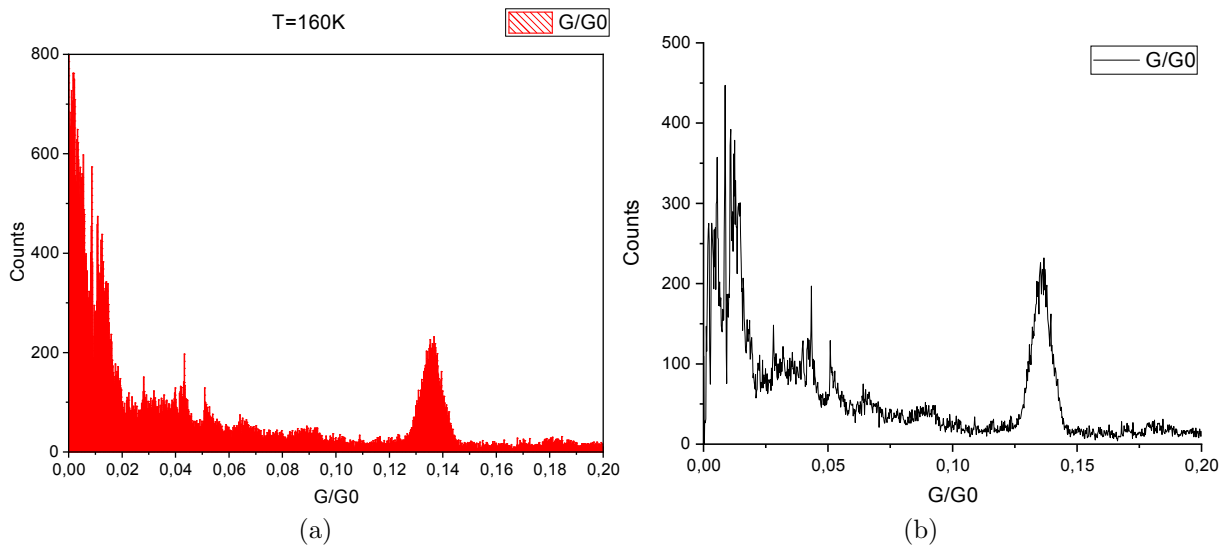


Abbildung 5.14: (a) Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,2 G/G_0$  bei  $T=160\text{K}$ . Die Klassengröße beträgt  $0,0002 G/G_0$ . (b) Darstellung des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes. Es flossen etwa 185.000 Datenpunkte in das Histogramm ein.

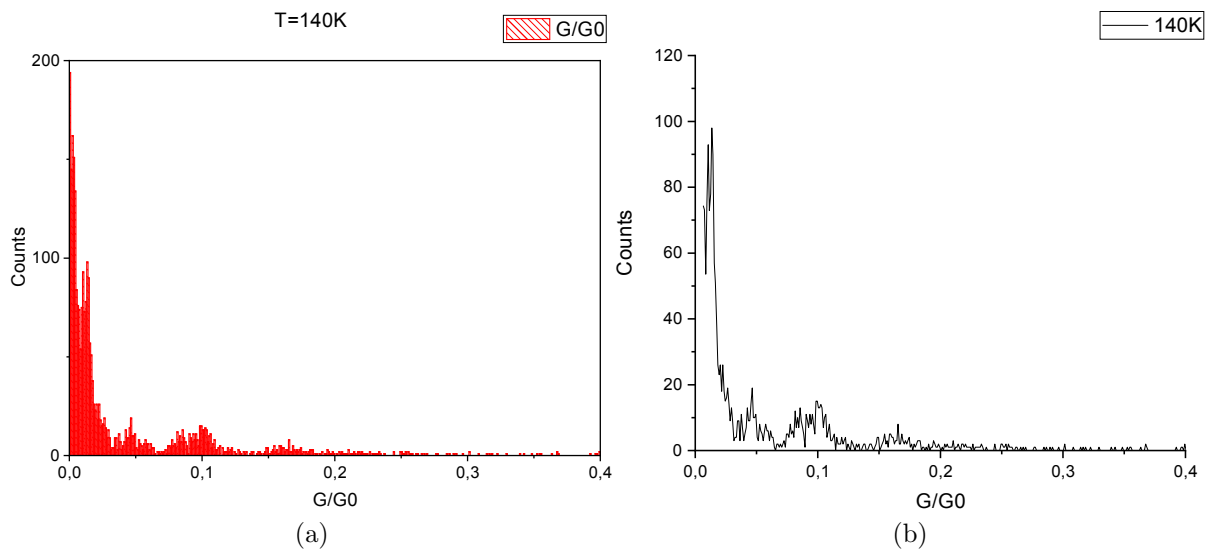


Abbildung 5.15: (a) Histogramm im Intervall von 0 bis  $0,4 G/G_0$  bei  $T=140\text{K}$ . Die Klassengröße beträgt  $0,001 G/G_0$ . Es flossen etwa 16.600 Datenpunkte in das Histogramm ein. (b) Kontur des Histogramms abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes.

### 5.2.3 Vergleich der Leitwerte

Es folgt ein direkter Vergleich der erworbenen Datensätze. Um die Vergleichbarkeit der Daten trotz der unterschiedlichen Anzahl an Messpunkten zu gewährleisten, wurde zunächst

jedes Histogramm auf den intensivsten Peak normiert. Die Gegenüberstellung der Histogramme für das Polyalaninderivat mit 16 Monomereinheiten ist in Abbildung 5.16 gezeigt.

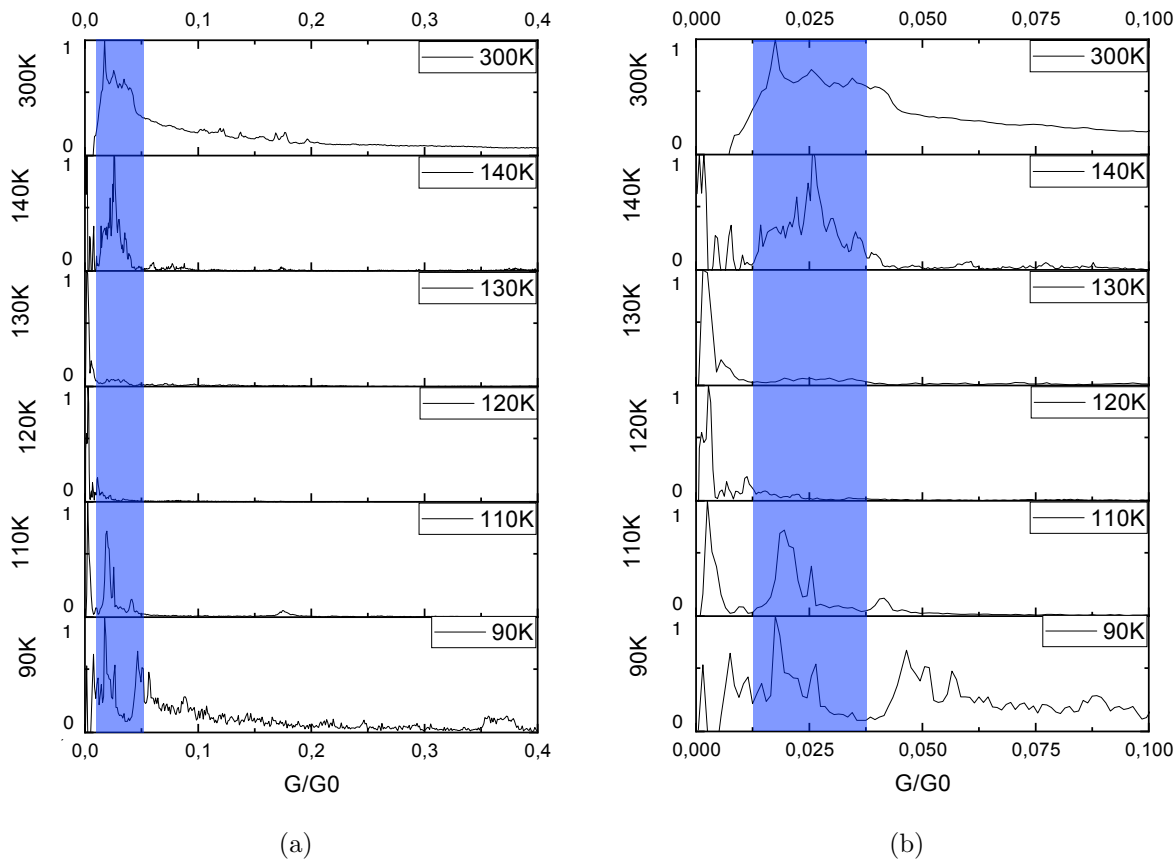


Abbildung 5.16: Polyalaninmolekül mit 16 Monomeren. (a) Vergleich der auf 1 normierten Histogramme im Temperaturintervall von 90K bis 300K. Der Wertebereich der Abszisse erstreckt sich von 0 bis 0,4  $G/G_0$ . (b) Vergleich der auf 1 normierten Histogramme. Aufgetragen sind die Werte von 0 bis 0,1  $G/G_0$ .

Ab einer Temperatur von  $T=140\text{K}$  ist das Erscheinen einer sehr niedrig leitenden Molekülkonfiguration zu erkennen. Bei niedrigeren Temperaturen wurde dieser Peak ebenfalls beobachtet, wohingegen bei Raumtemperatur gar kein Leitwert in dem Bereich beobachtet wurde. Weiterhin fällt auf, dass zwischen 0,02 und 0,025  $G/G_0$  für die Temperaturen  $T=120\text{K}$  sowie  $T=130\text{K}$  kein Maximum gemessen werden konnten, bei den restlichen Temperaturen jedoch zu sehen sind. Trotz der wenigen verwertbaren Datenpunkte für die Temperatur  $T=90\text{K}$  konnte ein Maximum bei rund 0,05  $G/G_0$  gemessen werden, welches bei keiner weiteren Temperatur auftrat.

Beim Vergleich der Datensätze für die Histogramme der Polyalaninmoleküle mit 36 Monomereinheiten fällt auf, dass bei jeder Temperatur um 0,05  $G/G_0$  Peaks zu beobachten sind. Dies ist in Abbildung 5.17 dargestellt. Der bemerkenswerte Leitwertpeak in den Messdaten für die Temperatur von  $T=160\text{K}$  ist bei keiner anderen Temperatur auffällig.



Die Diskrepanz der vorhandenen Datenmengen erschwert eine weitere Analyse deutlich, da kein klarer Trend der Leitwerte zu erkennen ist.

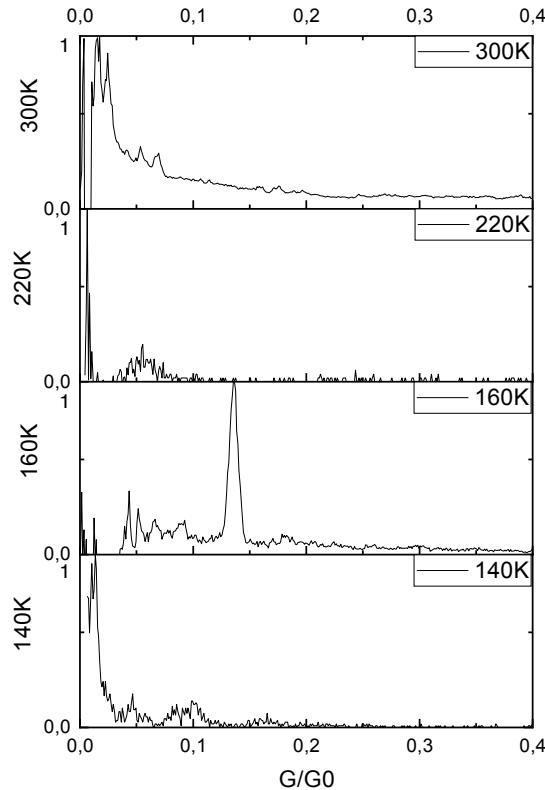


Abbildung 5.17: Gegenüberstellung der normierten Histogramme abzüglich eines einfach exponentiellen Hintergrundes im Temperaturbereich von 140K bis 300K für Polyalaninmoleküle mit 36 Monomeren.

Die Hauptpeaks für die beiden Polyalaninmoleküle bei Raumtemperatur befinden sich bei  $G = 0,0175G_0$  für das Molekül mit 16 Monomeren sowie bei  $G = 0,001627G_0$  für das Molekül mit 36 gebundenen Monomeren. Für das Erscheinen der Nebenpeaks gibt es hauptsächlich zwei verschiedene Ursachen, welche im Folgenden erläutert werden.

#### Möglichkeit 1:

Die Bruchkontakte sind so weit gegeneinander verschoben, sodass es vorkommt, dass mehrere Moleküle gleichzeitig kontaktiert werden. Es ist weiterhin möglich, dass sich beim Aufbrechen der Kontakte individuelle Moleküle ineinander verzweigen und so die elektronischen Eigenschaften beeinflussen.

#### Möglichkeit 2:

Die sich in der Lösung befindlichen Moleküle weisen eine Längenverteilung auf.

Um herauszufinden, welcher Transportmechanismus durch die Moleküle stattfindet, wurde

für beide Annahmen jeweils ein exponentieller Fit der Gleichung (2.17) durchgeführt. Der Kontaktleitwert  $G_C$  ist abhängig von der Art der Endgruppen, die eine Bindung mit Gold eingehen. Für die beidseitige Bindung an Gold eines Moleküls mit Thiolgruppen beträgt der Kontaktleitwert nach CHEN et. al [43]  $G_C = 0,22(\pm 0,36)G_0$ [sic!] sowie im Falle einer beidseitigen Bindung mit Carboxygruppen  $G_C = 0,0006(\pm 0,00002)G_0$ . Jedoch haben die für diese Arbeit verwendeten Polyalaninmoleküle jeweils eine Thiol- und Carboxygruppe, die eine Bindung mit Gold eingehen. Daher war der Kontaktleitwert zunächst nicht bekannt. Unter Annahme der Möglichkeit 1 konnten lediglich die Hauptpeaks der beiden Moleküle zur weiteren Analyse verwendet werden. Der resultierende Graph ist in Abbildung 5.18 gezeigt.

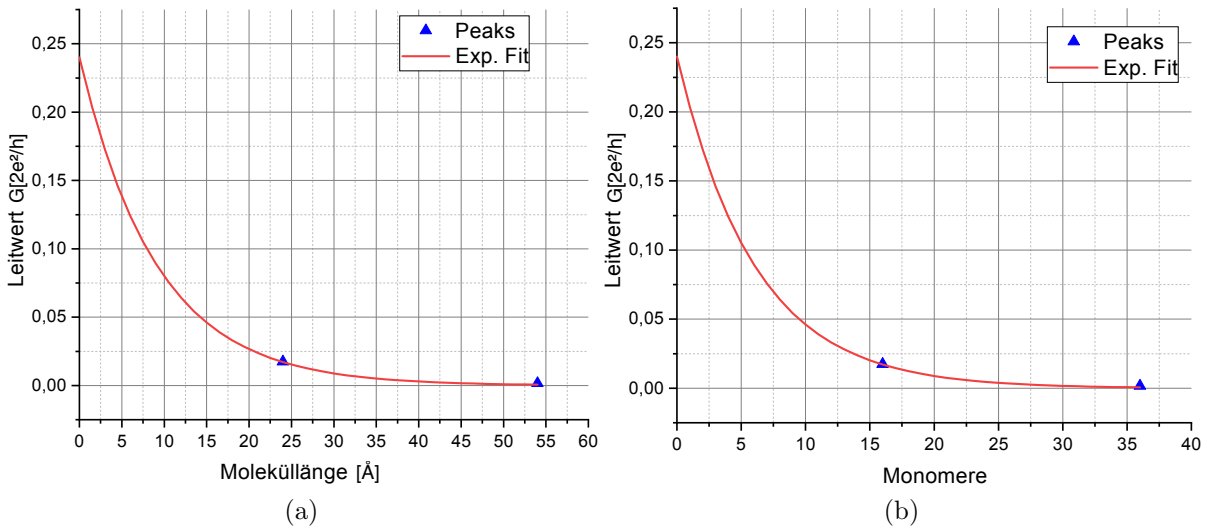


Abbildung 5.18: Exponentieller Fit des Leitwertes gegen (a) der Moleküllänge, (b) der Anzahl der Monomere unter der Annahme, dass nur Moleküle mit 16 beziehungsweise 36 Monomeren vorliegen.

Gezeigt sind der exponentielle Fit über die Moleküllänge und der exponentielle Fit über die Anzahl der im Polyalaninmolekül gebundenen Monomereinheiten. Die Gleichung für den Fit in Abbildung 5.18 (a) lautet

$$G = 0,24G_0 \cdot \exp(-0,11\text{\AA}^{-1} \cdot l) \quad (5.1)$$

mit dem Leitwert  $G$  sowie der Moleküllänge  $l$ . Der extrapolierte Kontaktleitwert  $G_C = 0,24G_0$  ist im Fehlerbereich des in [43] aufgelisteten Kontaktleitwertes für die Gold-Thiol Bindung trotz des Vorhandenseins von zwei unterschiedlichen Bindungstypen. Unter Annahme der Möglichkeit 2 wurde dieser Fit ebenfalls durchgeführt. Das Ergebnis dessen ist in Abbildung 5.19 präsentiert.

Auch unter der Annahme, dass die Moleküle längenverteilt in Lösung vorliegen, konnte eine sehr deutliche exponentielle Abhängigkeit des Leitwertes zur Länge des Moleküls nachgewiesen werden. Der exponentielle Fit wird in diesem Fall durch die Gleichung

$$G = 0,24117G_0 \cdot \exp(-0,1057\text{\AA}^{-1} \cdot l) \quad (5.2)$$

beschrieben und stimmt in guter Näherung mit Gl. (5.1) überein. Die arithmetischen Mittelwerte für den Kontaktwiderstand und der Abklingkonstanten betragen  $G_C = (0,240585 \pm 0,000585)G_0$  sowie  $\beta = (0,10785 \pm 0,00215)\text{\AA}^{-1}$ . Dieses exponentielle Verhalten ist ein Indikator für *kohärentes, nichtresonantes* Tunneln der Elektronen durch das gesamte Molekül[50],[43]. Die Abklingkonstante ist in beiden Fällen erheblich geringer als die für andere Polyalaninketten berichteten Werte im Bereich von  $\beta = 0,5\text{\AA}^{-1} - 0,7\text{\AA}^{-1}$  [17],[18] [Vgl. Kapitel 2.7.1], was für eine effizientere Elektronentransferrate spricht.

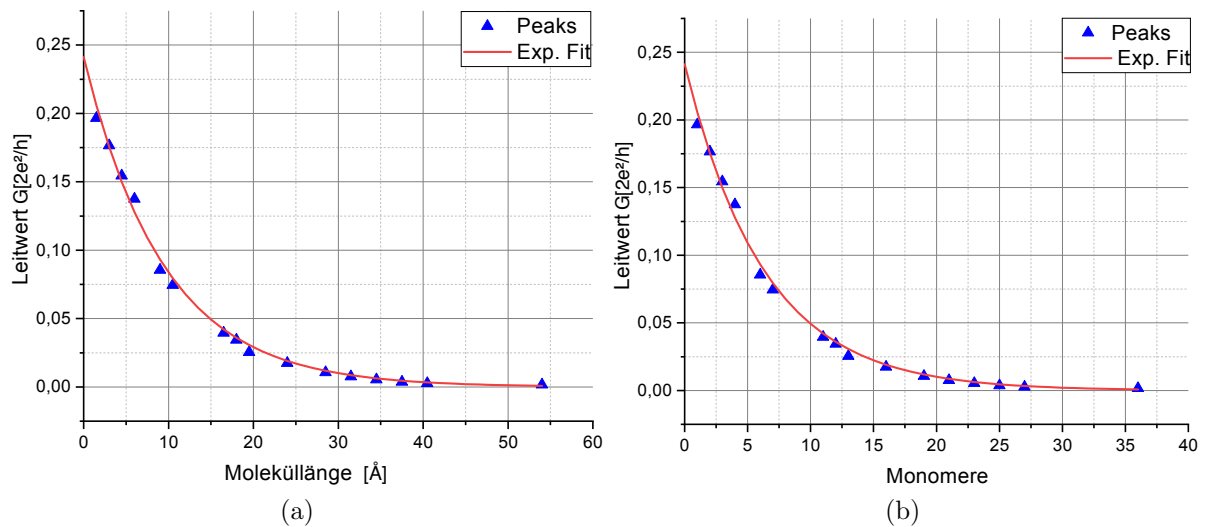


Abbildung 5.19: Exponentieller Fit des Leitwertes gegen (a) der Moleküllänge, (b) der Anzahl der Monomere unter der Annahme, dass die Moleküle längenverteilt in der Lösung vorkommen.

Allerdings muss hervorgehoben werden, dass die Leitwerte  $\alpha$ -Helices vergleichbarer chemischer Strukturen in der Literatur als sehr viel niedriger gemessen wurden. So beträgt für die Aminosäuresequenz  $\text{Cys(S-Acm)} - \text{Ala}_3 - \text{Lys} - (\text{Glu} - \text{Ala}_3 - \text{Lys})_2 - \text{Ala} - \text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{SH}$  nach [18] der Leitwert eines Moleküls  $G \approx 2,4 \cdot 10^{-7}G_0$ . Des Weiteren wurden für die Aminosäuresequenz  $\text{HS} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH} - \text{Ala} - (\text{Lys} - \text{Ala}_3 - \text{Glu})_2 - \text{Lys} - \text{Ala} - \text{Cys(S-Acm)} - \text{NH}_2$  Leitwerte im Bereich von  $G \approx 8,6 \cdot 10^{-7}G_0$  berichtet[28]. Auf Grund der Anzahl der vorhandenen Aminosäureresiduen der vorangegangenen Beispiele kann ein direkter Vergleich mit den in dieser Arbeit verwendeten Moleküle mit 16 Monomeren erfolgen. Der gemessene Hauptpeak befindet sich bei  $0,0175G_0$  und ist somit fünf Größenordnungen größer als die in [28] und [18] berichteten Leitwerte. Damit besteht Grund zur Annahme, dass in den Messungen fortlaufend mehr als nur ein Molekül kontaktiert wurde, welches zum elektrischen Transport beitrug. Es ist weiterhin anzumerken, dass Leitwerte, die kleiner als  $10^{-4}G_0$  bei einer Spannung von 1mV nicht richtig gemessen werden können, da die Auflösung des Messsystems dies nicht zulässt.

### 5.3 I-V Kurven

Es folgt die Präsentation und Analyse der Strom-Spannungs-Charakteristika der Polyalaninderivate. In Abbildung 5.20 sind exemplarisch zwei Strom-Spannungs Kennlinien des gleichen Spannungsmessbereiches bei Raumtemperatur für die Polyalaninmoleküle mit 16 Monomereinheiten gezeigt. Es wurden insgesamt 14 I-V Kurven bei unterschiedlichen Temperaturen und Molekülkonfigurationen sowie Spannungsbereichen aufgenommen. Dabei ist eine deutliche S-Form der Kennlinien zu erkennen.

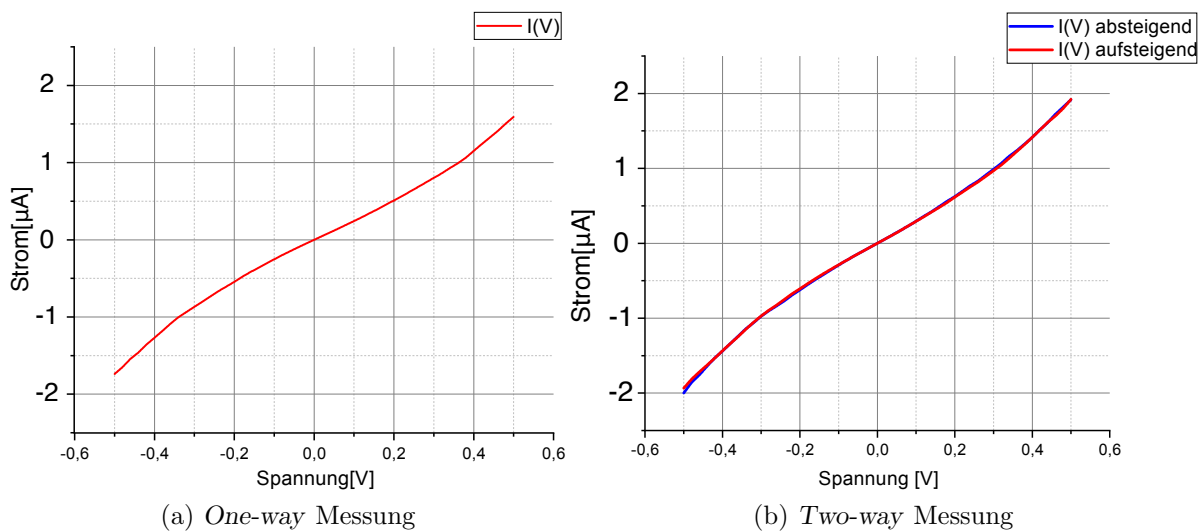


Abbildung 5.20: I-V Kurven der Polyalaninmoleküle mit 16 Monomeren bei Raumtemperatur. Bei der Spannung von 1mV betragen die Leitwerte etwa (a) 0,03 (b) 0,03  $G/G_0$ .

Die Kurven weisen nur eine sehr geringe Asymmetrie auf. Im Schnitt betrug das Verhältnis zwischen Strömen bei positiv angelegter Spannung und Strömen bei negativ angelegter Spannung etwa 1,0079. Messungen von SEK et. al [17] haben für ein vergleichbares Derivat der Struktur  $H-(Ala)_{14}NH-(CH_2)_2-SH$  ein Verhältnis im Bereich von 2-3 hervorgebracht. Der Unterschied kann auf das von der  $\alpha$ -Helix erzeugte elektrische Feld zurückzuführen sein. Je nach relativer Ausrichtung zum durch die angelegte Spannung erzeugten elektrischen Feld kann der Ladungstransport begünstigt oder aber gedämpft sein. Dies lässt vermuten, dass in den dieser Arbeit zu Grunde liegenden I-V-Messungen mindestens zwei Polyalaninmoleküle zum Transport beigetragen haben, die entgegengesetzt ausgerichtet waren. Abbildung 5.21 veranschaulicht dieses Szenario. Hystereseeffekte wurden, wie in Abbildung 5.20 zu sehen, nicht beobachtet.

Bei tiefen Temperaturen konnten auf Grund der verringerten Stabilität einzelner Leitwertplateaus nur wenige I-V Kurven aufgenommen werden. Die I-V Charakteristika bei den Temperaturen  $T=115K$  und  $T=190K$  sind in Abbildung 5.22 gezeigt. Die für die Polyalaninmoleküle charakteristische S-Form bleibt trotz der Temperaturdifferenz erhalten. Dies untermauert ebenfalls das Auftreten kohärenten Tunnelns [Vgl. Kapitel 2.7.1].

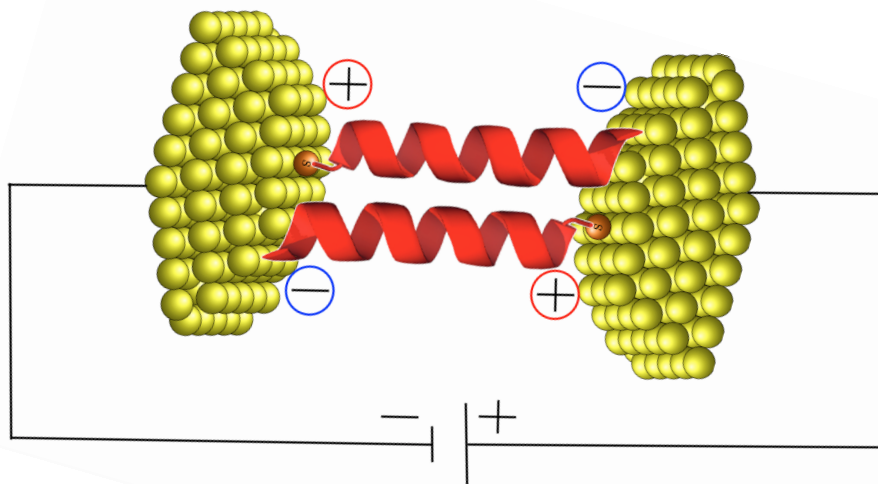


Abbildung 5.21: Mögliche Molekülkonfiguration zur Verursachung von symmetrischen Strömen. Die Dipole sind entgegengesetzt ausgerichtet und eliminieren sich gegenseitig.

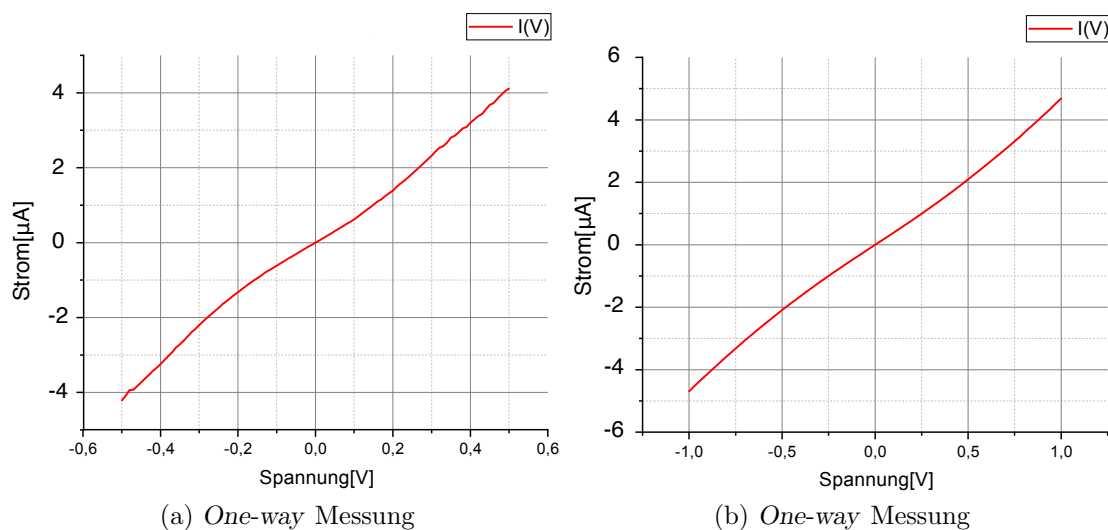


Abbildung 5.22: I-V Kurven für Polyalaninmoleküle mit 16 Monomereinheiten bei tiefen Temperaturen für verschiedene Spannungsbereiche. Bei der Spannung von 1mV betragen die Leitwerte etwa (a) 0,03 (b) 0,02  $G/G_0$ .

In Abbildung 5.23 sind exemplarisch zwei Strom-Spannungs Kennlinien für die Moleküle mit 36 gebundenen Monomeren für unterschiedliche Messbereiche gezeigt. Die Leitwerte für die Messspannung von 1mV liegen sehr nah an dem in Abbildung 5.10 befindlichen Hauptmaximum von  $0,001627 G/G_0$ . Es wurden insgesamt 12 I-V Kurven bei Raumtemperatur für verschiedene Molekülkonfigurationen aufgenommen. Die S-Form ist für die längeren Moleküle deutlich ausgeprägter. Dies ist dem stärkeren molekularen Dipol zuzurechnen, der auf Grund der Anzahl der vorhandenen intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen mehr als doppelt so groß wie der für die Moleküle mit 16 Monomeren ist. Infolge dessen ist ebenfalls die Asymmetrie der Kurven erhöht. So beträgt das Verhältnis von Strömen bei positiver Spannung und Strömen bei negativer Spannung in etwa 1,1. Dieser Faktor ist fast 10% höher als bei den vorangegangenen Messergebnissen mit kürzeren Molekülen. Nichtsdestotrotz ist dieser Wert im Vergleich zu den in [17] berichteten Werten drastisch geringer. Auch dies lässt vermuten, dass mehr als nur ein Molekül kontaktiert wurde.

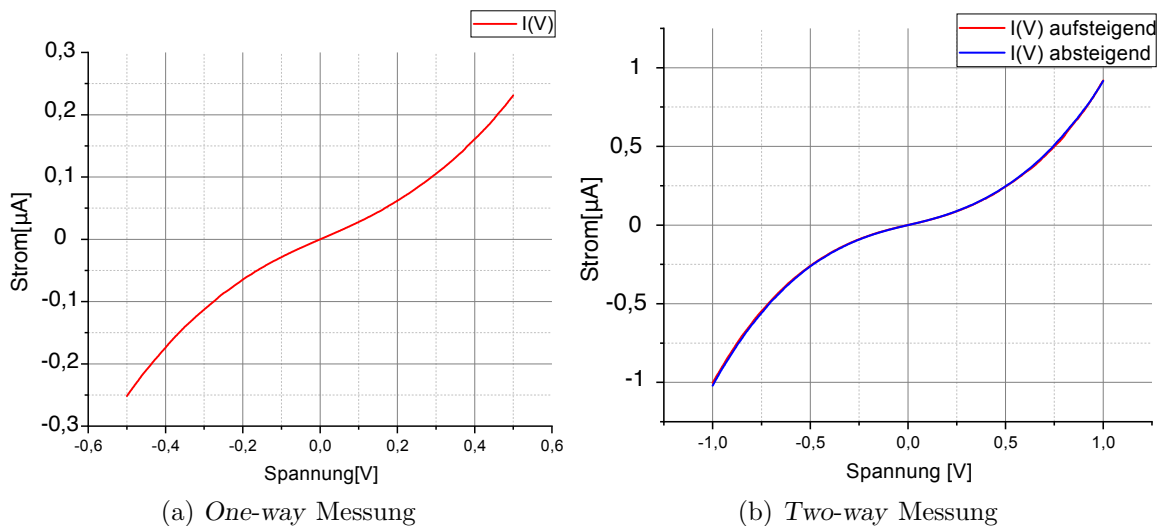


Abbildung 5.23: Exemplarische I-V Kurven der Polyalaninmoleküle mit 36 gebundenen Monomeren bei Raumtemperatur für verschiedene Spannungsbereiche. Bei der Spannung von 1mV betragen die Leitwerte (a)  $0,001927$  (b)  $0,001935 G/G_0$ .

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit war das Studium der elektrischen Transporteigenschaften von  $\alpha$ -Polyalanin.

Dazu wurden Metall-Molekül-Metall Kontakte erzeugt und der Einfluss der Temperatur auf die Leitfähigkeit der Moleküle untersucht. Hierbei zeigte sich in den Strom-Spannungs Charakteristika keine Temperaturabhängigkeit, was ein Indikator für *kohärenten* elektrischen Transport ist. Des Weiteren konnte in den längenabhängigen Strom-Spannungs Kurven der Einfluss des durch die  $\alpha$ -Helix generierten statischen elektrischen Feldes beobachtet werden, was bei einer Erhöhung der Länge und somit einhergehend mit der Erzeugung eines stärkeren molekularen Dipols in ausgeprägteren S-Formen der Kennlinien resultiert.

Aus der Beobachtung, dass die Leitwerte und somit die elektrische Stromdichte exponentiell mit der Moleküllänge fallen, kann der Schluss gezogen werden, dass der Elektronentransport in den Molekülen durch *kohärentes, nichtresonantes* Tunneln stattfindet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den Resultaten vergangener Untersuchungen an Polyalaninderivaten ähnlicher Aminosäuresequenzen[17],[18]. Allerdings ist die in dieser Arbeit ermittelte Abklingkonstante  $\beta = (0,10785 \pm 0,00215) \text{Å}^{-1}$  signifikant geringer. Hieraus lässt sich schließen, dass die vorliegende Primärstruktur des untersuchten Polyalanins das Tunneln begünstigt. Jedoch basiert das Modell dieses Tunnelprozesses auf der vereinfachten Annahme eines einfachen kastenförmigen Potentials. Die Abklingkonstante ist in diesem Modell proportional zur Wurzel der Höhe des konstanten Potentials[51]. Es ist möglich, dass das durch die  $\alpha$ -Helix hervorgerufene helizitäre Potential nicht ausreichend durch solch ein vereinfachtes Modell beschrieben werden kann. Zusätzlich können die zu den Seiten des Moleküls abstehenden Lysinmoleküle eine Verminderung der Symmetrie und der Homogenität des Potentials verursachen. Weiterhin werden in diesem Modell keine möglichen Tunnelprozesse höherer Ordnung berücksichtigt.

Zur weiteren Beschreibung des elektrischen Transportes kann außerdem das Modell des *Superexchange Tunnelns* herangezogen werden. Dieses Modell basiert auf der Annahme, dass die molekularen Orbitale mit denen der Elektroden gekoppelt sind. Es wird angenommen, dass so ein virtueller Zustand entsteht, über den die Elektronen durch das gesamte Molekül tunneln[52].

Es konnte weiter gezeigt werden, dass der Kontaktleitwert, welcher von den Bindungsarten und -stärken der Endgruppen an den Goldkontakten abhängt,  $G_C = (0,240585 \pm 0,000585)G_0$  beträgt und damit geringfügig größer als tabellierte Werte für reine Au-Thiolbindungen ist[43].

Für weitere Untersuchungen bietet es sich an, die Messspannung zu variieren und den Einfluss dessen auf die Abklingkonstante zu untersuchen, um somit ebenfalls Rückschlüsse auf die Höhe der Tunnelbarriere zu schließen. Jedoch bedarf dies eines Umbaus des elektronischen Messsystems, da bei höheren Spannungen tendenziell niedrigere Ströme gemessen werden, was eine niedrigere Auflösungsgrenze voraussetzt. Ebenfalls interessant wären zu-

dem weitere Messungen bei tiefen Temperaturen, für die momentan vermutlich auf Grund der durch die unterschiedlichen Temperatúrausdehnungskoeffizienten von Edelstahl und Chrom beziehungsweise Gold verringerten Stabilität noch recht wenige Daten vorliegen.



## Literaturverzeichnis

- [1] Ron Naaman David H. Waldeck Karen Michaeli, Nirit Kantor-Uriel. The electron's spin and molecular chirality – how are they related and how do they affect life processes? *Chem. Soc. Rev.*, 45:6478–6487, 2016.
- [2] David H. Waldeck Ron Naaman. Spintronics and chirality: Spin selectivity in electron transport through chiral molecules. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 66:263–281, 2015.
- [3] Shinto P. Mathew Ron Naaman Yossi Paltiel Oren Ben Dor, Shira Yochelis. A chiral-based magnetic memory device without a permanent magnet. *Nature Communications*, 2013.
- [4] Yiming Huai. Spin-transfer torque mram (stt-mram): Challenges and prospects. *AAPPS Bulletin*, 18(6):33–40, 2008.
- [5] Sidney R. Cohen Zeev Vager Rafael Gutierrez Ron Naaman Zouti Xie, Tal Z. Markus. Spin specific electron conduction through dna oligomers. *Nano Letters*, 11:4652–4655, 2011.
- [6] Laurent Bouffier David G. Fernig Simon J. Higgins Donald Bethell Lisa Scullion, Thomas Doneux and Richard J. Nichols. Large conductance changes in peptide single molecule junctions controlled by ph. *J. Phys. Chem. C*, 115:8361–8368, 2011.
- [7] Siegfried Hunklinger. *Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. Oldenbourg, 2009.
- [8] Charles Kittel. *Einführung in die Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. Oldenbourg, 2013.
- [9] Achim Marx Rudolf Gross. *Festkörperphysik*. Lehrbuch Physik. De Gruyter, 2014.
- [10] A. Mayer-Gindner H. v. Löhneysen E. Scheer T. Böhler, J. Grebing. Mechanically controllable break-junctions for use as electrodes for molecular electronics. *Nanotechnology*, 15:465–471, 2004.
- [11] J.M. van Ruitenbeek. Atomic-size metallic conductors. *Naturwissenschaften*, 88:59–66, Februar 2001.
- [12] Fabian Teichert. Elektronischer transport in defektbehafteten quasi-eindimensionalen systemen am beispiel von kohlenstoffnanoröhrchen. Master's thesis, Technische Universität Chemnitz, Januar 2014.
- [13] Kanthasamy Karthiga. *Charge transport through Biphenyl and Ferrocene based Single- Molecule Junctions*. PhD thesis, Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [14] David R. Lide; ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Internet Version. CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [15] Michael L. Chabinyc Rustem F. Ismagilov Adam E. Cohen Andreas Terfort Maria Anita Rampi George M. Whitesides R. Erik Holmlin, Rainer Haag. Electron

- transport through thin organic films in metal-insulator-metal junctions based on self-assembled monolayers. *J. Am. Chem. Soc.*, 123:5075–5085, 2001.
- [16] S. Rigaut. *Dalton Transactions*, 42:15859–15863, 2013.
- [17] Aleksandra Misicka Barbara Palys Renata Bilewicz Slawomir Sek, Anna Tolak. Asymmetry of electron transmission through monolayers of helical polyalanine adsorbed on gold surfaces. *J. Phys. Chem. B*, (109):18433–18438, 2005.
- [18] Karolina Swiatek Elwira Maicka Slawomir Sek, Aleksandra Misicka. Conductance of alpha-helical peptides trapped within molecular junctions. *J. Phys. Chem. B*, (110):19671–19677, 2006.
- [19] Tomoyuki Morita Shunsaku Kimura Yoko Arikuma, Hidenori Nakayama. Electron hopping over 100 angström along an alpha-helix. *Angew. Chem. Int. Ed*, 49:1800–1804, 2010.
- [20] Tomoyuki Morita Shinsaku Kimura Minako Kai, Kazuki Takeda. Distance dependence of long-range electron transfer through helical peptides. *J. Pept. Sci*, 14:192–202, 2008.
- [21] James F. Wishart Stephan S. Isied Rouba Abdel Malak, Zhinong Gao. Long-range electron transfer across peptide bridges: The transition from electron superexchange to hopping. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:13888–13889, 2004.
- [22] S. Schuler. *Transporteigenschaften und Defekte in polykristallinen CuGaSe<sub>2</sub>-Schichten und Heterostrukturen*. PhD thesis, FU Berlin, 2002.
- [23] E.A. Davis N.F. Mott. *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd. Ed. Oxford University, 1979.
- [24] C. Godet. Variable range hopping revisited: the case of an exponential distribution of localized states. *Journal of Non-Crystalline Solids*, pages 333–338, 2002.
- [25] Takhee Lee Hyunwook Song, Mark A. Reed. Single molecule electronic devices. *Advanced Materials*, 23:1583–1608, 2011.
- [26] in: M.A. Kastner G.A. Thomas S.R. Ovshinsky A.D. Yoffe, R.T. Phillips. Disordered semiconductors. *Plenum, New York*, page 499, 1987.
- [27] Bernd Giese. Electron transfer through dna and peptides. *ScienceDirect*, pages 6139–6143, 2006.
- [28] Aleksandra Misicka Slawomir Sek, Anna Tolak. Electrical behavior of molecular junctions incorporating alpha-helical peptide. *J. Phys. Chem. B*, (109):23121–23124, 2005.
- [29] T.Lee D. Mayer D. Xiang, H. Jeong. Mechanically controllable break junctions for molecular electronics. *Advanced Materials*, 25:4845–4867, 2013.
- [30] Christian A Martin et. al. Lithographic mechanical break junctions for single molecule measurements in vacuum: possibilities and limitations. *New J. Phys.*, 10(065008), 2008.
- [31] Wenjing Hong Thomas Wandlowski Cancan Huang, Alexander V. Rudnev. Break

- junction under electrochemical gating: testbed for single-molecule electronics. *Chem. Soc. Rev.*, 44:889–901, 2015.
- [32] C. J. Muller T. P. Burgin J. M. Tour M. A. Reed, C. Zhou. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278:252–253, Oktober 1997.
- [33] M. R. Deshpande J. W. Sleight M. A. Reed C. Zhou, C. J. Muller. Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 67:1160–1162, 1995.
- [34] Martin CA Shaikh AJ Eelkema R Van Esch JH Dulic D Perrin ML, Verzijl CJO. Large tunable image-charge effects in single-molecule junctions. *Nat. Nanotechnol.*, 8(4):282–287, 2013.
- [35] Elke Scheer Heiko B. Weber, Jan van Ruitenbeek. Contacting individual molecules using mechanically controllable break junctions. 2005.
- [36] Elke Scheer Juan Carlos Cuevas. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*, volume 1. World Scientific, 2010.
- [37] Manabu Kiguchi. *Single-Molecule Electronics: An Introduction to Synthesis, Measurement and Theory*. Springer, 2016.
- [38] Christian Schirm. Internet. <https://de.wikipedia.org/wiki/Elektronenstrahlithografie> Stand: 15.03.2019.
- [39] Neil. E. Schore K. Peter C. Vollhardt. *Organische Chemie*. Lehrbuch Chemie. VCH, 1995.
- [40] O. Selyshchev P. Vogt D. R. T. Zahn S. Yochelis; Y. Paltiel C. Tegenkamp T. N. Ha Nguyen, D. Solonenko. Helical ordering of alpha-l-polyalanine molecular layers by interdigitation. *J. Phys. Chem. C*, 123:612–617, 2019.
- [41] G. Benitez P. Carro R.C. Salvarezza C. Vericat, M. E. Vela. Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system. *Chem. Soc. Rev.*, (39):1805–1834, Oktober 2010.
- [42] Ralph G. Nuzzo Lawrence H. Dubois. Synthesis, structure, and properties of model organic surfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, (437-463), 1992.
- [43] Joshua Hihath Zhifeng Huang Nongjian Tao Fang Chen, Xiulan Li. Effect of anchoring groups on single-molecule conductance: Comparative study of thiol-, amine-, and carboxylic-acid-terminated molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:15874–15882, 2006.
- [44] Tyoko Imae Zhijun Zhang. Hydrogen-bonding stabilized self-assembled monolayer film of a functionalized diacid, protoporphyrin ix zinc(ii), onto a gold surface. *Nano Letters*, 1(5):241–243, 2001.
- [45] Fritz Vögtle Kurt P. Meurer. *Helical Molecules in Organic Chemistry*. 1985.
- [46] Abhaya M. Dandekar Sandeep Chakraborty, Basuthkar J. Rao. Pagal - properties and corresponding graphics of alpha helical structures in proteins. *F1000 Research*, 3, September 2014.
- [47] Wim G. J. Hol. The role of the alpha-helix dipole in protein function and structure.

*Prog. Biophys. molec. Biol.*, 45:149–195, 1985.

- [48] M.R. Sorensen P. Stoltze K. W. Jacobsen J. K. Norskov M. Brandbyge, J. Schiøtz. Quantized conductance in atom-sized wires between two metals. *Phys. Rev. B.*, 52(11):8499 – 8515, September 1995.
- [49] Mark A. Ratner Stuart M. Lindsay. Molecular transport junctions: Clearing mists. *Advanced Materials*, (19):23–31, 2007.
- [50] Slawomir Sek Joanna Juhaniewicz. Peptide molecular junctions: Distance dependent electron transmission through oligoprolines. *Bioelectrochemistry*, 87:21–27, 2012.
- [51] Vladislav Snitsarev Victor V. Gorbach Andrey V. Ragulya Svetlana Lyubchik Elmar G. Petrov, Yevgen V. Shevchenko. Superexchange tunneling conductance in molecular wires. *Chem. Phys. (submitted preprint)*, 2018.
- [52] Alexander A. Voityuk Notker Rösch Joshua Jortner, M. Bixon. Superexchange mediated charge hopping in dna. *J. Phys. Chem. A*, 106:7599–7606, 2002.

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich herzlich bei Prof. Dr. Tegenkamp, Diana Slawig und allen weiteren Mitgliedern der Abteilung *Atomare und Molekulare Strukturen* für die freundliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe bedanken.

Der größte Dank gilt meinem Schwager und sehr guten Freund Jascha Bahlmann, mit dem ich mein gesamtes Studium lang anregende Diskussionen über physikalische und mathematische Problemstellungen führen konnte und besonders in Zeiten von Krankheit eine Inspiration für mich war und meine Faszination und Liebe für die Physik aufrecht erhielt.

Des Weiteren danke ich meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung.



Ich versichere, dass ich die eingereichte Bachelorarbeit selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Anderer als der von mir angegebenen Hilfsmittel und Schriften habe ich mich nicht bedient. Alle wörtlich oder sinngemäß den Schriften anderer Autoren entnommenen Stellen habe ich kenntlich gemacht.

Hannover, 30. April 2019

---

Constantin Schmidt