

■ Nanofußbälle auf dem Silbertablett

Die Beugung langsamer Elektronen erlaubt es, die Struktur von Fullerenen, die auf einer Silberoberfläche adsorbiert sind, aufzuklären.

Seit ihrer Entdeckung im Jahre 1985 faszinieren die sog. Fullere-ne (C_{60}) gleichermaßen Physiker wie Chemiker. Die Moleküle ähneln Fußbällen, denn sie bestehen aus 20 Sechsecken und 12 Fünfecken, an deren Ecken jeweils eins der 60 Kohlenstoffatome sitzt [1]. Ähnlich wie in Graphit oder Graphen (einer einzelnen Graphitlage) sind die Atome durch alternierende Einfach- und Doppelbindungen verbunden. Als Folge dieser hohen Symmetrie und der konjugierten Bindungen zeigt C_{60} außergewöhnliche elektronische Eigenschaften. Kein Wunder also, dass es massive Forschungsanstrengungen gibt, um dieses Molekül in elektronische Bauteile zu integrieren [2].

Dabei stellt sich die Frage, wie dieses Molekül Bindungen mit einem metallischen Substrat ausbildet, z. B. mit Silber, das häufig als Elektrode dient. Die Art und Weise, wie sich Silber- und Kohlenstoffatome an einer solchen Grenzfläche lokal anordnen, beeinflusst sowohl die Stärke und Stabilität der Metall-Molekül-Bindung als auch die elektronische Struktur des C_{60} -Moleküls selbst. Silber gilt als relativ reaktionsträges Metall, das nur mit sehr elektronegativen Atomen wie Sauerstoff, Schwefel oder Halogenen starke Bindungen eingeht.¹⁾

Auf der dicht gepackten {111}-Oberfläche von Silber bilden C_{60} -Moleküle eine geordnete Struktur, die mit Rastertunnelmikroskopie

oder Röntgen-Photoelektronen-beugung sowie Modellrechnungen untersucht wurde, bislang aber mit widersprüchlichen Ergebnissen. Weder Theorie noch Experimente haben eindeutig gezeigt, ob es die Fünf- oder die Sechsecke der Fullerenmoleküle sind, die der Silberoberfläche gegenüber liegen. Ebenso blieb unklar, auf welchem Adsorptionsplatz das Molekül sitzt – direkt über einem Silberatom oder über der Mulde zwischen drei Atomen. Einem internationalen Forscherteam ist es nun gelungen, diese Fragen mithilfe der Beugung langsamer Elektronen (Low-Energy Electron Diffraction, LEED) zu klären [3]. LEED verwendet Elektronen mit einer kinetischen Energie zwischen 50 und einigen 100 eV. Die zugehörige Wellenlänge von rund 0,1 nm entspricht den zwischenatomaren Abständen in Molekülen und den meisten Festkörpern. Die Beugungsbilder, die entstehen, wenn ein kollimierter Strahl langsamer Elektronen auf eine geordnete Atom- oder Molekülstruktur fällt, ähneln den Laue-Diagrammen bei der Röntgenbeugung (Abb. 1). Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen wechselwirken die Elektronen dieser Energie allerdings sehr stark mit Atomen und dringen daher nur wenige Nanometer in feste Materie ein. Da adsorbierte Atome oder Moleküle meist nur die ersten Atomlagen einer Oberfläche beeinflussen, ist LEED eine ideale Metho-

de für Strukturuntersuchungen an Kristalloberflächen.

In einem LEED-Experiment wird die Intensität der Beugungsmaxima als Funktion der Elektronenenergie aufgezeichnet. Die Geometrie der Oberfläche ergibt sich aus dem Vergleich mit berechneten Kurven von Modellgeometrien, die so lange optimiert werden, bis experimentelle und berechnete Daten gut übereinstimmen [4, 5]. Diese Strategie ähnelt derjenigen der Strukturaufklärung in der Röntgenkristallographie. Allerdings sind die Modellrechnungen aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen Elektronen und Festkörper wesentlich aufwändiger. Daher war es bislang nur gelungen, mit LEED die Adsorptionsgeometrien von relativ kleinen Molekülen bis zur Größe von Benzol zu bestimmen. Die Arbeit von Li et al. bedeutet einen wichtigen Fortschritt im Hinblick auf die Komplexität der Strukturen, die sich mit LEED aufklären lassen.

Auf den ersten Blick überrascht die dabei gefundene Struktur. Man würde erwarten, dass die Bindungen zwischen den Kohlenstoff- und den Silberatomen der Oberfläche überwiegend ionischer Natur sind und schwach verglichen mit den Silber-Silber-Bindungen in der Oberfläche oder den kovalenten Bindungen innerhalb des sehr stabilen C_{60} -Moleküls. Daher sollten sich Molekül und Silberoberfläche in Kontakt miteinander nicht sehr

1) Die Bindungsenergie seiner d-Elektronen ist zu hoch für einen starken Überlapp mit den Valenzelektronen der meisten organischen Molekülen. Deshalb formen diese gewöhnlich keine starken Adsorptionsbindungen mit Silberoberflächen.

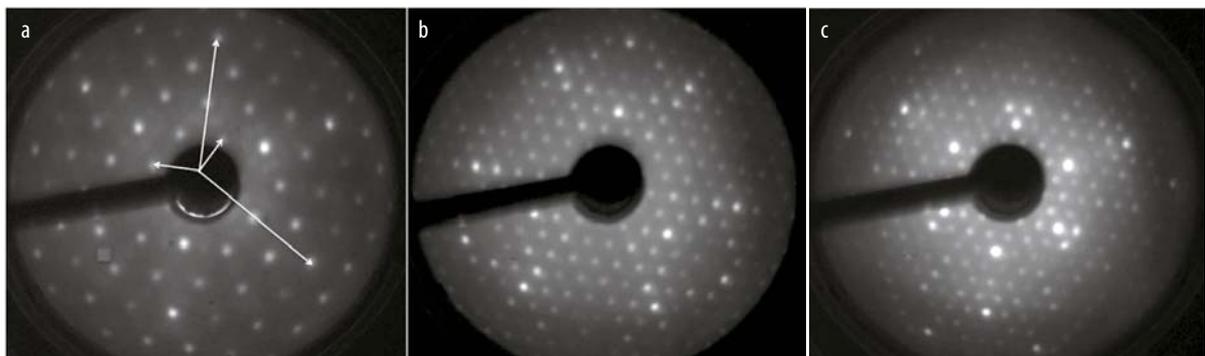
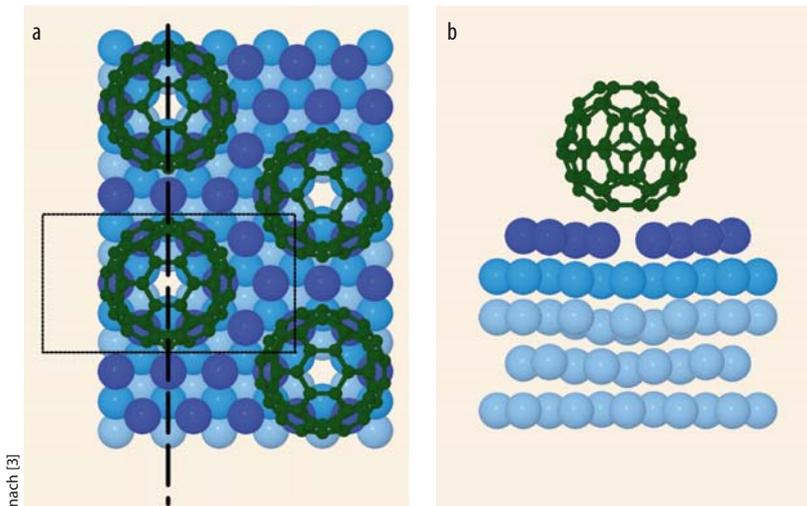


Abb. 1 Mithilfe von Strahlen langsamer Elektronen unterschiedlicher Energie (a: 101 eV, b: 365 eV, c: 504 eV) lassen sich

aufschlussreiche Beugungsmuster der Silberoberfläche gewinnen, auf der die Fullerenmoleküle adsorbiert sind. In a)

sind die reziproken Einheitszellen für das Substrat (lange Pfeile) und der obersten Schicht (kurze Pfeile) eingezeichnet.



nach [3]

Abb. 2 Die Adsorptionsgeometrie von Fulleren-Molekülen, einmal von oben (a) und im Querschnitt, der den durch das Rechteck gekennzeichneten Ausschnitt in

stark ändern, und die Adsorptionsgeometrie sollte im Wesentlichen die dichte Packung von „molekularen Fußbällen“ optimieren. Das Beugungsexperiment zeigt jedoch, dass dies nicht der Fall ist. Die Moleküle bleiben zwar im Wesentlichen unverändert, sie graben aber gewissermaßen ein „Nanoloch“, indem sie das Silberatom unterhalb ihres Adsorptionsplatzes verdrängen (Abb. 2). Die Positionen der anderen Substratome ändern sich nur sehr wenig. Da alle früheren Experimente nur die Eigenschaften der Moleküle untersucht haben, nicht aber die Geometrie des darunter liegenden Substrats, gab es bislang keine Hinweise auf eine solche „Leerstellen-Rekonstruktion“.

Um diese Ergebnisse zu erklären, hat die Gruppe mithilfe der Dichtefunktionaltheorie die Adsorptionsenergie für diese Leerstellenstruktur sowie einige andere mögliche Geometrien ohne diese Rekonstruktion berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass die Leerstellenstruktur in der Tat zur stärksten Oberflächenbindung führt, trotz der „Kosten“ von 0,67 eV, um die Leerstelle zu erzeugen. Es zeigt sich, dass die sechs Silberatome geringerer Koordination, die um die Leerstelle liegen, in der Lage sind, wesentlich stärkere Bindungen mit dem Molekül auszubilden (jedem liegt ein Kohlenstoffatom gegenüber) als Silberatome mit der maximal möglichen Zahl an Nachbarn.

Richtung der gestrichelten Linie zeigt (b). Das Fulleren-Molekül verdrängt ein Silberatom direkt unter dem Adsorptionsplatz und verursacht so ein „Nanoloch“.

Diese Antikorrelation zwischen Bindungsstärke und Koordination ist ein bekanntes Phänomen in der Adsorption von Molekülen auf Metalloberflächen und -clustern [6].

Li et al. sagen ähnliche C_{60} -induzierte Leerstellenstrukturen auch auf dicht gepackten Oberflächen von Gold und Aluminium vorher. Ein früheres Röntgenbeugungsexperiment für C_{60} auf Pt{111} kam zum gleichen Ergebnis, allerdings mit weniger Details zur Oberflächengeometrie [7]. Der Trend in all diesen Fällen zeigt, dass sogar Moleküle mit relativ schwachen individuellen Oberflächenbindungen zwischen einzelnen Atomen in der Lage sind, beträchtliche Substrat-rekonstruktionen zu induzieren,

sodass günstige Adsorptionsplätze entstehen. Eine solche „Nanostrukturierung“ von Substraten ist essenziell für die Stabilität von geordneten Strukturen solcher Moleküle und kann deren elektronischen Aufbau entscheidend beeinflussen. Dies ist ein wichtiger Aspekt, um Bauteile der Molekülelektronik zu entwerfen. Da diese Effekte in den Schichten unterhalb der Moleküle stattfinden, lassen sie sich nicht mit Techniken wie dem Rastertunnelmikroskop nachweisen, aber mit Beugungstechniken, welche die dreidimensionale Struktur aufklären. Li et al. haben gezeigt, dass dies mit Molekülen aus bis zu 60 Atomen gelingt. Das öffnet die Tür, um eine größere Klasse von technologisch und biologisch wichtigen Schichtstrukturen zu untersuchen.²⁾

Georg Held

Dr. Georg Held,
Department of
Chemistry, Univer-
sity of Reading,
Whiteknights
Reading RG6 6AD,
Großbritannien

- [1] H. W. Kroto et al., *Nature* **318**, 162 (1985); R. F. Curl und R. E. Smalley, *Science* **242**, 1017 (1988); H. W. Kroto, *Angew. Chem.* **31**, 111 (1992)
- [2] E. Ösawa (Hrsg.), *Perspectives in Fulleren Nanotechnology*, Kluwer Academic, New York (2002)
- [3] H. I. Li et al., *Phys. Rev. Lett* **103**, 056101 (2009)
- [4] J. B. Pendry, *Low Energy Electron Diffraction*, Academic, London (1974)
- [5] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg und C.-M. Chan, *Low-Energy Electron Diffraction*, Springer, Berlin (1986)
- [6] G. A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces*, Cornell University Press, Ithaca (NY) (1981)
- [7] R. Felici et al., *Nature Mater.* **4**, 688 (2005)

²⁾ Dieser Text ist eine bearbeitete Übersetzung von „Nanospheres on a silver plate“, *Physics* **2**, 64 (2009)

KURZGEFASST

■ Der kleinste Tropfen der Welt

Einem internationalen Forscherteam ist es mittels höchstauflösender IR-Laserspektroskopie gelungen, in einem Heliumcluster bei 0,37 K den bislang kleinsten Tropfen Säure zu detektieren. Er besteht aus einem dissoziierten HCl-Molekül und vier Wassermolekülen, wobei eines mit H^+ ein H_3O^+ -Ion bildet. Unklar war aber, wie diese Dissoziation bei so tiefen Temperaturen möglich ist. Simulationen konnten zeigen, dass bei Zugabe des vierten Wassermoleküls in den bereits entstandenen (undissoziierten) $HCl(H_2O)_3$ -Cluster das HCl-Molekül spontan dissoziiert. Dies könnte z. B. auch erklären, wie Moleküle im interstellaren Raum entstehen.

A. Gutberlet et al., *Science* **324**, 1545 (2009)

■ Schwache Kraft ganz stark

Elektronen und Nukleonen wechselwirken im Atom hauptsächlich elektromagnetisch, zu einem winzigen Teil aber auch über die schwache Wechselwirkung (durch Z^0 -Bosonen). Dadurch ist es möglich, in Atomen die Paritätsverletzung dieser Wechselwirkung (gebrochene Spiegelsymmetrie) zu untersuchen. Forscher aus Berkeley haben nun in Ytterbium eine Symmetrieverletzung gefunden. Dazu regten sie einen bei perfekter Symmetrie verbotenen Übergang an und nutzten einen Interferenzeffekt aus, der das schwache Signal verstärkt. In Ytterbium ist die P-Verletzung rund 100-mal stärker als in dem bislang untersuchten Cäsium. K. Tsigutkin et al., *Phys. Rev. Lett.* **103**, 071601 (2009)