

In dieser ersten Arbeit über ELF in Festkörpern wird die Diamantstruktur behandelt. Abbildung 1 zeigt die Elektronendichte und ELF in der Ebene (110). Diese Ebene enthält die direkt miteinander verbundenen Atome in Zickzackketten mit allen essentiellen Details der dreidimensionalen Struktur. In Abbildung 1a (Diamant) erkennt man auf den direkten Verbindungslinien zwischen den C-Atomen Regionen hoher Lokalisierung (weiß) – das Elektronenpaar der C-C-Bindung. Der eingerahmte Ausschnitt dient zur Darstellung der elektronischen Veränderungen beim Übergang zu Si, Ge und α -Sn (Abb. 1b–1d). In dieser Reihenfolge werden die der kovalenten Bindung zugeordneten weißen Regionen immer kleiner, und die grüne Einschnürung (Si, Abb. 1b) geht ins Braune über. Damit entstehen Kanäle gleichmäßiger, elektronengasähnlicher Lokalisierung. Es sei an dieser Stelle auch darauf hingewiesen, daß die geschwungene drei-dimensional periodische blaugrüne Region topologisch vollständig der raumteilenden periodischen Knotenfläche D^* entspricht, die ihrerseits allein durch die 3D-Symmetrie bestimmt wird^[11]. Es existieren also sowohl eine dreidimensional periodische Fläche gleicher Elektronendichte^[11] als auch eine entsprechende Fläche gleichen ELF-Wertes, die mit den Konturen der Atome nichts mehr zu tun haben, sondern allein durch die Symmetrie der Translationsgruppe bestimmt sind.

Die tetragonale Struktur des metallischen Zinns (β -Sn) ist mit der Diamantstruktur verwandt. Auch in ihr findet man die essentiellen Details in der Ebene (110). Die Zickzackketten der Diamantstruktur berühren sich jetzt in dieser Ebene. Abbildung 1e zeigt, daß im metallischen β -Sn die (weißen) Bereiche hoher Lokalisierung verschwunden sind. Dafür verbinden nun (gelbe) Regionen mittlerer, elektronengasähnlicher Lokalisierung die Ketten. Die Veränderung der Elektronenlokalisierungsfunktion in der Reihe von Kohlenstoff zu Zinn zeigt also im Ortsraum das Charakteristische des Übergangs von kovalenter zu metallischer Bindung.

Eingegangen am 12. August 1991 [Z 4864]

CAS-Registry-Nummern:

Si, 7440-21-3; Ge, 7440-56-4; Sn, 7440-31-5.

- [1] W. England, *Int. J. Quantum Chem.* **1971**, 5, 683.
- [2] A. D. Becke, K. E. Edgecombe, *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 5397.
- [3] Siehe zum Beispiel O. K. Andersen, O. Jepsen, M. Sob in *Electronic Band Structure and its Applications* (Hrsg.: M. Yussouff), Springer, Berlin, **1987**, S. 1. Elektronendichten für die Elemente mit Diamantstruktur sind in den folgenden Arbeiten zu finden: O. K. Andersen, Z. Pawłowska, O. Jepsen, *Phys. Rev. B* **1986**, 34, 5253; N. E. Christensen, S. Satpathy, Z. Pawłowska, *ibid.* **1987**, 36, 1032.
- [4] M. van Schilfgaarde, T. A. Paxton, O. Jepsen, O. K. Andersen, *Program TB-LMTO*. Das in dieser Arbeit verwendete Austauschkorrelationspotential ist aus U. von Barth, L. Hedin, *J. Phys. C* **1972**, 5, 1629. In den Rechnungen für die Diamantstruktur setzten wir die Kugeln in gleicher Größe auf die Atome und auf Zwischengitterplätze so, daß sie eine kubische raumzentrierte Struktur bilden.
- [5] J. F. Dobson, *J. Chem. Phys.* **1991**, 94, 4328; siehe auch W. L. Luken, J. C. Culberson, *Theoret. Chim. Acta* **1984**, 66, 279.
- [6] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, 140, 1133; siehe auch J. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* **1981**, 23, 5048.
- [7] Y. Tal, R. F. W. Bader, *Int. J. Quantum Chem. Quantum Chem. Symp.* **1978**, 12, 153.
- [8] $\int t(r) d^3r$ wird die kinetische Energie nach Pauli (Pauli kinetic energy) genannt, das daraus entstehende Potential Pauli-Potential (siehe N. H. March, *Phys. Lett. A* **1986**, 113, 476; M. Levy, H. Ou-Yang, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 625). Die Beziehung zwischen K und $t(r)$ wurde schon früher beschrieben (E. Ludena, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 3157). Sie gilt für die bisher [2, 9] für die Berechnung von ELF verwendete Hartree-Fock-Näherung.
- [9] A. Savin, A. D. Becke, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409.
- [10] J. Flad, F. X. Frascio, B. Miehl, *Programm GRAPA*, Institut für Theoretische Chemie der Universität Stuttgart, **1989**.
- [11] H. G. von Schnering, R. Nesper, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1097; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1059; *Z. Phys. B* **1991**, 83, 407.

Abbildung von Alkanol-Monoschichten auf Graphit mit molekularer Auflösung**

Von Stefan Buchholz und Jürgen P. Rabe*

Das Adsorptionsverhalten langkettiger Alkane und Alkylverbindungen an der Basalfläche von Graphit ist aufgrund des Modellcharakters dieser Systeme von großem Interesse. So haben Messungen von Adsorptionsisothermen gezeigt, daß Alkane, Alkanole und Carbonsäuren aus unpolaren Lösungsmitteln sich in dicht gepackten Monoschichten anlagern, wobei sich die Moleküle parallel zur Graphitbasalfläche anordnen und die Monoschichten gegenüber einer weiteren Adsorption in einem weiten Konzentrationsbereich stabil sind^[1–3]. Mit der Rastertunnelmikroskopie (RTM) gelingt nun seit kurzem eine direkte strukturelle in-situ-Charakterisierung solcher^[4–8] und ähnlicher^[9–10] Monoschichten (allgemeine Übersicht über RTM-Untersuchungen an „molekularen“ Materialien siehe Lit.^[11]). Wir berichten hier über die Struktur und Dynamik monomolekularer Adsorbatschichten langkettiger Alkanole auf Graphit.

Abbildung 1 zeigt hochgeordnete Bereiche in Monoschichten von a) Octadecanol $C_{18}H_{37}OH$, b) Tetracosanol $C_{24}H_{49}OH$ sowie von c) 1,12-Dodecandiol $HOC_{12}H_{24}OH$. Die Moleküle sind parallel zueinander in Lamellen angeordnet und liegen, wie aus der Breite der Lamellen geschlossen werden kann, in all-trans-Konformation vor. An den Lamellengrenzen tritt jeweils ein Versatz um eine halbe Molekülbreite auf. Der Vergleich von RTM-Aufnahmen des Graphitsubstrates mit denen der Adsorbatschichten ergibt, daß sowohl die Moleküllängsachsen als auch die Lamellengrenzen parallel zu Basisvektoren des Graphitgitters verlaufen. Der Winkel von 60° zwischen Molekülachsen und Lamellengrenzen entspricht in sehr guter Näherung einem Versatz benachbarter Alkylketten um zwei Methyleinheiten. Da die Ebene des Kohlenstoffrückgrates annähernd senkrecht zum Substrat verläuft^[7], hat nur jede zweite Methyleinheit Kontakt mit der Graphitoberfläche. Die Wiederholungseinheit – zwei Methyleinheiten – ist 254 pm lang und damit in guter Übereinstimmung mit der tunnelmikroskopisch beobachteten Periodizität entlang der Alkylketten. Während in den Monoschichten von Octadecanol und Dodecandiol (Abb. 1a und 1c) überwiegend ein Fischgrätenmuster beobachtet wird, verlaufen bei den länger-kettigen Alkanolen Tetracosanol (Abb. 1b) und Triacontanol $C_{30}H_{61}OH$ (Abb. 4) die Längsachsen der Moleküle in benachbarten Lamellen parallel zueinander. Die Tatsache, daß gerade das kürzere Alkanol sowie das Alkandiol die Fischgrätenanordnung aufweisen, deutet darauf hin, daß diese gewinkelte Anordnung die Bildung starker Wasserstoffbrückenbindungen begünstigt, während eine parallele Anordnung eine stabilere Packung der Alkylketten ermöglicht. Auch geringe Unterschiede in der Wechselwirkungsenergie der Monoschichten mit dem Substrat können einen Einfluß haben.

Insbesondere im Falle von Tetracosanol (Abb. 1b) ist deutlich zu erkennen, daß der Bildkontrast benachbarter Lamellengrenzen unterschiedlich ist, was auf eine Doppellamellenstruktur hinweist. Im Falle von Octadecanol ist dieser Unterschied weniger stark ausgeprägt, jedoch ist auch hier

[*] Dr. J. P. Rabe, Dr. S. Buchholz
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Postfach 3148, W-6500 Mainz

[**] Diese Arbeit wurde von der European Science Foundation (Additional Activity: „Chemistry and Physics of Polymer Surfaces and Interfaces“) und dem Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für S. Buchholz) gefördert.

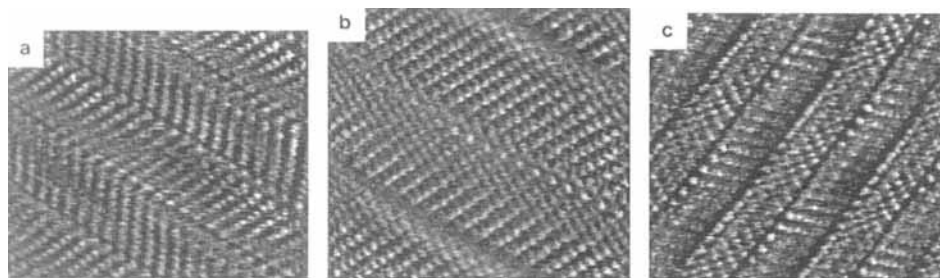


Abb. 1. RTM-Aufnahmen von Alkanol-Monoschichten auf Graphit: a) Octadecanol (Bildgröße 9,7 nm × 7,8 nm); b) Tetracosanol (Bildgröße 8,1 nm × 7,6 nm); c) 1,12-Dodecandiol (Bildgröße 8,8 nm × 7,4 nm).

eine Doppellamellenstruktur wahrscheinlich, da nur so alle Hydroxygruppen Wasserstoffbrücken bilden können. Generell rufen Hydroxygruppen, wie auch funktionelle Gruppen mit Sauerstoffatomen (z.B. Carboxygruppen^[7]), keinen deutlich anderen Bildkontrast hervor als Alkylketten.

Monoschichten monofunktionaler Alkanole weisen in der Regel zahlreiche Defekte auf; die in Abbildung 1 a, b gezeigten Bereiche gehören zu den größten defektfreien Domänen, die gefunden wurden. Ursache ist die geeignete Anordnung der Moleküle in den Lamellen, die eine dichte Packung auch an Domänengrenzen ermöglicht. Dementsprechend sind die Grenzlinienenergien ähnlich wie im Fall von 1,4-Didodecylbenzol^[6] relativ gering. Abbildung 2 a und 2 b zeigen je eine Domänengrenze einer Monoschicht von Tetracosanol und Octadecanol. Während sich im Falle

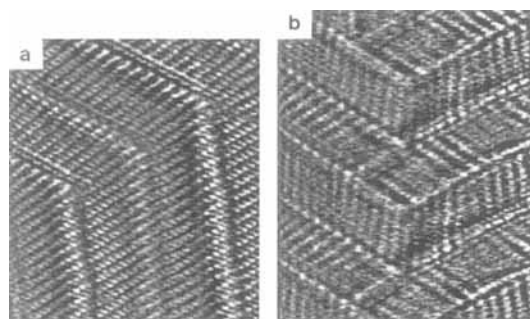


Abb. 2. RTM-Aufnahmen von Domänengrenzen in einer a) Tetracosanol- bzw. b) Octadecanol-Monoschicht (Bildgrößen: a) 10,4 nm × 7,8 nm; b) 10,6 nm × 12,9 nm).

von Tetracosanol an der Domänengrenze lediglich die Richtung des Versatzes benachbarter Moleküle umkehrt, trifft im Falle von Octadecanol aufgrund der Fischgrätenstruktur jede zweite Lamelle stumpf auf eine Lamelle der anderen Domäne. In Abbildung 3 wird anhand eines Kalottenmodelles

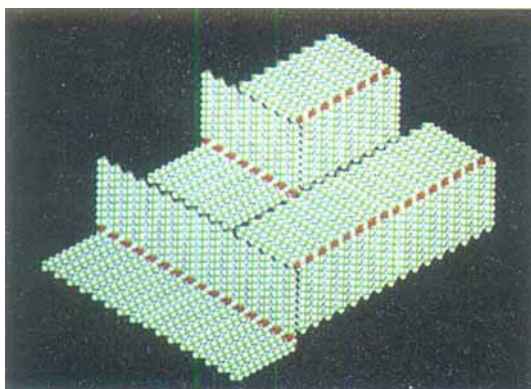


Abb. 3. Kalottenmodell der in Abbildung 2 b gezeigten Domänengrenze einer Octadecanol-Monoschicht.

gezeigt, wie die Moleküle auch hier dicht packen können, ohne daß Wasserstoffbrückenbindungen gebrochen werden müssen. Im Falle von 1,12-Dodecandiol, das ebenfalls eine Fischgrätenstruktur bildet, wäre eine solche Domänengrenze hingegen zwangsläufig mit dem Bruch von Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. Daher wären derartige Defekte sehr energiereich und sollten, sofern die Defektbildung nicht rein kinetischer Natur ist, erheblich seltener auftreten. Tatsächlich wurde beim Diol, dessen Packung durch die Wasserstoffbrücken wesentlich stabilisiert wird, auf einer Fläche von mehreren μm^2 nicht eine einzige Domänengrenze gefunden.

Ein anderer Typ von Domänengrenze, der häufig beobachtet wurde, ist in der RTM-Aufnahme einer Triacontanol-Monoschicht (Abb. 4a) gezeigt. An diesen Domänengrenzen enden die Lamellen einer Domäne stumpf an denen einer anderen. Auch hier sind die Moleküle dicht gepackt. Jeweils auf der Höhe von Lamellengrenzen in der linken Domäne sind die Moleküle in der rechten Domäne um einen Graphitabstand versetzt und schmiegen sich so der Kontur der linken Domäne an. Dieser Versatz ist in der rechten Domäne über mehrere Lamellen ausgedehnt. Abbildung 5 zeigt einen solchen Versatz innerhalb der Domäne in einer Ausschnittsvergrößerung. Etwas unterhalb der Stelle, an der die in Abbildung 4a gezeigte RTM-Aufnahme aufgenommen wurde, konnte ein Eckpunkt der linken Domäne abgebildet werden (Abb. 4b).

Häufig treten die zuvor beschriebenen Domänengrenzen in Kombination auf, woraus äußerst komplexe Defektmu-

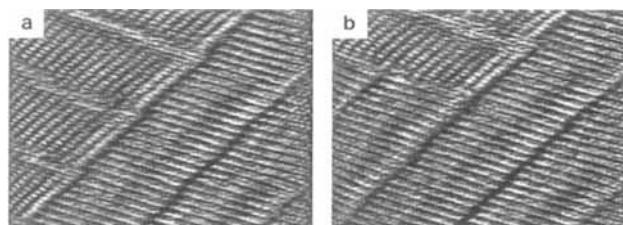


Abb. 4. RTM-Aufnahmen von Domänengrenzen in einer Triacontanol-Monoschicht (Bildgröße 13,9 nm × 10,3 nm).

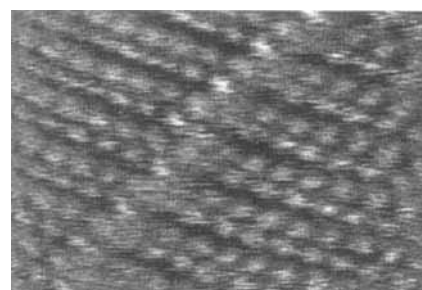


Abb. 5. RTM-Aufnahme eines Versatzes an einer Lamellengrenze in einer Triacontanol-Monoschicht. Das Bild wurde in der Nähe der in Abbildung 4a gezeigten Domänengrenze aufgenommen (Bildgröße 2,9 nm × 2,3 nm).

ster resultieren können. Abbildung 6a zeigt exemplarisch eine Aufnahme einer Tetracosanol-Monoschicht mit einer Domäne, die nur zwei Lamellen in der einen und vermutlich sieben Moleküle in der anderen Richtung breit ist. An derartigen defektreichen Stellen der Monoschichten treten häufig Umlagerungen auf, die zu verrauschten Bildern führen können. Gelegentlich gelingt es jedoch, auch die metastabilen Zustände vor (Abb. 6a) und wenige Sekunden nach der Umlagerung (Abb. 6b) mit hoher Auflösung abzubilden (vgl. hierzu auch Lit. [6, 7]). Derartige Reorganisationen der Mo-

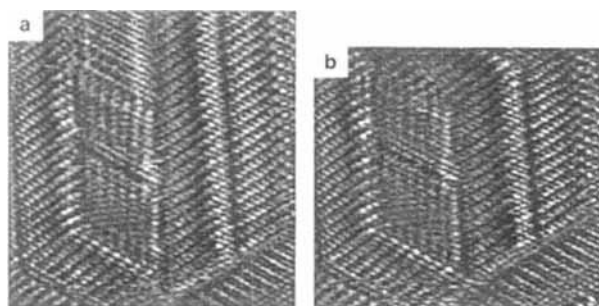


Abb. 6. RTM-Aufnahmen einer defektreichen Stelle in einer Tetracosanol-Monoschicht. Bild b) wurde wenige Sekunden später als a) aufgenommen. Im oberen Bereich der Aufnahme hat sich in der Zwischenzeit die Monoschicht reorganisiert (Bildgrößen: a) 11.5 nm × 12.3 nm; b) 11.5 nm × 10.9 nm).

noschichten sind wahrscheinlich mit einer Desorption wenigstens eines Teiles der betroffenen Moleküle verbunden. Die Umlagerungen laufen aber so schnell ab, daß sich ihr genauer Ablauf nicht im Detail verfolgen läßt.

Langkettige Alkylverbindungen sind, sofern keine besonderen Vorkehrungen getroffen werden, immer durch Spuren von Homologen verunreinigt. Wie in Abbildung 7 zu sehen, können derartige Verunreinigungen in die Monoschicht mit eingebaut werden. Oberhalb einer Lamelle (A) von Triacon-

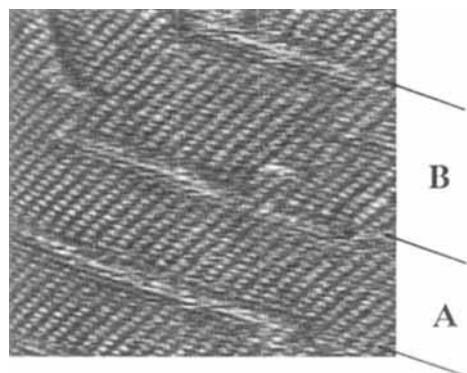


Abb. 7. RTM-Aufnahme einer Triacontanol-Monoschicht, in die eine länger-kettige Alkylverbindung als Verunreinigung eingebaut ist. Während Lamelle A die für Triacontanol zu erwartende Breite hat, ist die obere Lamelle B deutlich breiter. Die Moleküle in Lamelle B sind ca. 40 Methyleneinheiten lang. Auch in Lamelle A sind zwei längere Moleküle eingebaut. In ihrer Verlängerung sind in B zwei kürzere Moleküle eingebaut, so daß trotz des Defektes eine dichte Packung möglich ist (Bildgröße 10.5 nm × 9.3 nm).

tanol-Molekülen befindet sich eine breitere Lamelle (B), in der die Verunreinigung angereichert ist. Während entlang der Moleküle in Lamelle (A) entsprechend der Länge der Triacontanol-Moleküle etwa 15 Wiederholungseinheiten zu erkennen sind, sind die Moleküle in Lamelle (B) etwa 20

Wiederholungseinheiten, d.h. 40 Methyleneinheiten lang. Ferner ist zu erkennen, daß zwei Moleküle der länger-kettigen Verunreinigung in Lamelle (A) eingebaut sind. In ihrer Verlängerung befinden sich in Lamelle (B) zwei Triacontanol-Moleküle, so daß an der darauf folgenden Lamellengrenze bereits wieder eine regelmäßige Packung möglich ist.

Diese Untersuchung hat gezeigt, welche detaillierte Informationen über die Struktur und Dynamik monomolekularer Alkanol-Adsorbatschichten mit der Rastertunnelmikroskopie erhalten werden können. Die Packungsmuster in Monodomänen wie an Domänengrenzen belegen die wesentliche Rolle der Hydroxygruppen für die Packung primärer Alkan-diole mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen. Insbesondere sind die zeitlich invarianten Strukturen an den vielfach auftretenden Domänengrenzen damit vereinbar, daß alle möglichen Wasserstoffbrücken auch tatsächlich gebildet werden. Reorganisationen der Domänenstruktur konnten auf Millisekunden-Skala verfolgt werden, und schließlich wurde erstmalig der Einbau einzelner Moleküle als Verunreinigung in eine Monoschicht beobachtet.

Experimentelles

Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie siehe Lit. [11–13]; technische Einzelheiten des verwendeten Gerätes siehe Lit. [14]. Alle gezeigten Bilder wurden im Strommodus (variable current mode) bei einem Tunnelstrom von 1 nA und einer Tunnelspannung von 1 +/– 0.5 V (Potential der Tunnelspitze positiv) aufgenommen. Eine ausgeprägte Abhängigkeit des Bildkontrastes von der Tunnelspannung wurde im angegebenen Bereich nicht beobachtet. Höhere Tunnelströme als 1 nA führten in der Regel zu stärker verrauschten Bildern, während bei niedrigeren Strömen geringere Bildkontraste beobachtet wurden. Die Rasterfrequenzen in x- und y-Richtung betrugen 200 bzw. 0.3 Hz, so daß etwa alle 1.5 s ein komplettes Bild mit einer Auflösung von ca. 200 × 200 Pixeln überschrieben wurde. Die Daten wurden mit Hilfe eines Videorecorders kontinuierlich aufgezeichnet [14]. Als Tunnelspitzen wurden mechanisch hergestellte Platin/Iridium-Spitzen verwendet. Nur diejenigen, die auf Graphit eine atomare Auflösung lieferten, wurden zur Untersuchung der Monoschichten eingesetzt.

Die Abbildung der Monoschichten erfolgte an der internen Grenzfläche des Graphits mit einer Lösung des betreffenden Alkanols in 1-Phenyl-octan. Die verwendeten Alkanollösungen wurden hergestellt, indem die konzentrierten Lösungen durch Filtration von ungelöstem Material getrennt und anschließend mit 10% des reinen Lösungsmittels verdünnt wurden.

1-Octadecanol (99%), 1-Tetracosanol (99%), 1-Triacontanol (96%), 1,12-Dodecandiol (99%) und 1-Phenyl-octan (99%) wurden von Aldrich bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Eingegangen am 16. Juli 1991 [Z 4797]

CAS-Registry-Nummern:

C₁₈H₃₇OH, 112-92-5; C₂₄H₄₉OH, 506-51-4; HOC₁₂H₂₄OH, 5675-51-4; C₃₀H₆₁OH, 593-50-0; Graphit, 7782-42-5.

- [1] A. J. Groszek, *Nature* **1962**, 196, 531–533; *ibid.* **1964**, 204, 680; *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1970**, 314, 473–498.
- [2] G. H. Findenegg, M. Liphard, *Carbon* **1987**, 25, 119–128.
- [3] U. Bien-Vogelsang, G. H. Findenegg, *Colloids Surf.* **1986**, 21, 569–481.
- [4] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, D. J. Thomson, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 28–30.
- [5] G. C. McGonigal, R. H. Bernhardt, Y. H. Yeo, D. J. Thomson, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1107–1110.
- [6] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2096–2099.
- [7] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Science* **1991**, 253, 424–427.
- [8] J. P. Rabe, S. Buchholz, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 50, 261–268.
- [9] D. P. E. Smith, J. K. H. Hörber, G. Binnig, H. Nejoh, *Nature* **1990**, 344, 641–644.
- [10] R. Kuroda, E. Kishi, A. Yamano, K. Hatanaka, H. Matsuda, K. Egushi, T. Nakagiri, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1180–1183.
- [11] J. P. Rabe, *Ultramicroscopy* **1992**, im Druck.
- [12] G. Binnig, H. Rohrer, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 622–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 606–615.
- [13] H. Rohrer, *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (Hrsg.: R. J. Behm, N. Garcia, H. Rohrer), *NATO ASI Ser., Ser. E: Appl. Sci., Vol. 184*, Dordrecht, **1990**, S. 1–25.
- [14] J. P. Rabe, M. Sano, D. Batchelder, A. A. Kalatchev, *J. Microsc. (Oxford)*, **1988**, 152, 573–583.