

- Plättchen, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 13.750(4)$, $b = 12.456(2)$, $c = 15.646(2)$ Å, $\beta = 102.91(1)^\circ$, $V = 2612.0(8)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{gem.}} = 1.49$ g cm⁻³, Flotationsverfahren in Benzol/Tetrachlormethan, $\rho_{\text{ber.}} = 1.475$ g cm⁻³, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 8.97$ cm⁻¹, Zahl der Reflexe = 3221, Kristallgröße $0.5 \times 0.3 \times 0.1$ mm³, $R = 0.049$, $R_w = 0.050$, $R = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$; $R_w = \{ \sum [w(F_o - F_c)^2] / \sum [w(F_o)^2] \}^{1/2}$, $w = 1/\sigma(F_o)^2$ [10].
- [6] *Synthetic Multidentate Macrocyclic Compounds* (Hrsg.: R. M. Izatt, J. J. Christensen), Academic Press, New York, 1978.
- [7] Eine Einheit des zweidimensionalen Netzwerks besteht aus einer cyclischen achternkernigen Einheit $(\cdots \text{Mn-NC-Fe-CN} \cdots)_4$, die eine Sandwichstruktur umfaßt. In dieser cyclischen Einheit gibt es zwei Arten magnetischer Pfade zwischen Mn^{III}- und Fe^{III}-Ionen über eine CN⁻-Gruppe, d. h. Pfade innerhalb einer dreikernigen Einheit und solche zwischen verschiedenen dreikernigen Einheiten, die beide ferromagnetische Wechselwirkung zeigen. Die magnetische Wechselwirkung zwischen zwei Mangan-Ionen über das K⁺-Ion ist vernachlässigbar [8].
- [8] J. A. Bonadies, M. L. Kirk, M. S. Lah, D. P. Kessissoglou, W. E. Hatfield, V. L. Pecoraro, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2037.
- [9] R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer, Berlin, 1986.
- [10] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-58932 angefordert werden.

Erste Schritte zu geordneten Monolagen ligandenstabilisierter Goldcluster**

Stefanie Peschel und Günter Schmid*

Professor Peter Paetzold zum 60. Geburtstag gewidmet

Der gezielten Anordnung chemisch erzeugter Quantenpunkte wird im Hinblick auf künftige Anwendungen in der Nanotechnologie große Bedeutung zugemessen. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet sind dem Einsatz von Halbleiterquantenpunkten gewidmet, da man sich vom Übergang aus dem Bulk-Zustand eines Halbleiters in den Nanobereich neuartige physikalische Eigenschaften, insbesondere auf elektrooptischem Gebiet verspricht^[1]. Außer der Schwierigkeit, Halbleitercluster möglichst einheitlicher Größe und definierter Struktur zu synthetisieren, besteht ein wesentliches Problem darin, die Teilchen zwar geordnet, jedoch berührungsfrei zwei- oder dreidimensional zu arrangieren. In zahlreichen Arbeiten wurde versucht, Zeolithe oder poröse Materialien als Wirtgitter zu verwenden^[2]. Auch Polymere werden eingesetzt, um eine Koaleszenz zwischen den Halbleiterteilchen zu vermeiden. Ein entscheidender Durchbruch in der praktischen Nutzbarkeit derartiger Systeme kann bis heute noch nicht erkannt werden.

Mit der Synthese ligandenstabilisierter Übergangsmetallcluster ist ein andersartiger Zugang zu Quantenpunkten möglich geworden, der Vorteile gegenüber herkömmlichen Systemen aufweist: 1. Einheitliche Teilchengrößen, 2. die Stabilisierung durch weitgehend inerte Ligandenhüllen, 3. die äquidistante Anordnung durch definierte Ligandenhüllen, 4. die Vermeidung von Koaleszenzvorgängen, 5. die Variationsmöglichkeiten für die Abstände zwischen den Clustern durch chemische Modifizierung der Ligandenhülle. Abbildung 1 verdeutlicht diese für die Nutzung von Quanteneigenschaften entscheidenden Möglichkeiten.

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. S. Peschel
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-45117 Essen
Telefax: Int. + 201/183-2402

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Dem Förderverein der Stadt Essen danken wir für großzügige Sachmittelspenden. Bei Herrn Prof. H. Ringsdorf bedanken wir uns für wertvolle Hinweise.

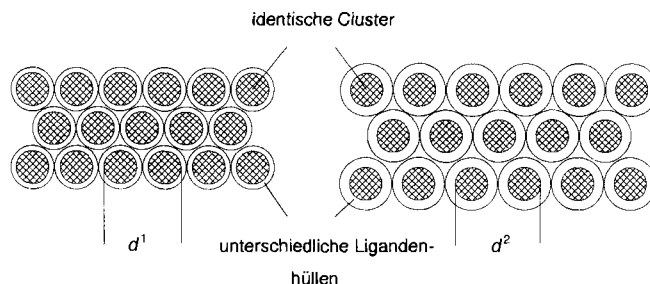


Abb. 1. Die intermolekularen Clusterabstände und damit die Coulomb-Barrieren zwischen Clustern können durch Variation der Ligandenhüllen modifiziert werden.

Die Frage, ob außer Halbleiterclustern auch Metallcluster als Quantenpunkte Verwendung finden können, konnten wir kürzlich eindeutig beantworten. Goldcluster der Zusammensetzung $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ bestehen aus einem Clusterkern von ca. 1.4 nm Durchmesser und einer 0.35 nm dicken Ligandenhülle, so daß für die weitgehend sphärischen Teilchen ein Gesamtdurchmesser von etwa 2.1 nm resultiert. In dicht gepackter dreidimensionaler Anordnung zeigen diese Cluster ein Leitfähigkeitsverhalten, das durch Single-Electron-Tunneling (SET)-Prozesse zwischen den durch die Ligandenhüllen getrennten Clusterkernen charakterisiert ist^[3]. Untersuchungen von Clustern an Oberflächen von Presslingen mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und -spektroskopie (STS) ermöglichen einerseits die Abbildung der sich über die Ligandenhüllen berührenden individuellen Cluster und zeigen in den Strom/Spannungs-Kennlinien neben der zu erwartenden Coulomb-Barriere^[4] auch erstmals Energiefeinaufspaltungen der elektronischen Zustände im einzelnen Cluster bei Raumtemperatur^[5]. Somit scheinen die Voraussetzungen zur Verwendung ligandenstabilisierter Metallcluster im Nanometerbereich gegeben.

Im Gegensatz zu der zwar leicht realisierbaren, jedoch komplex arbeitenden, dreidimensionalen Clusteranordnung in Kristallen und Presslingen sollten geordnete Monolagen auf geeigneten Substraten elektronische Untersuchungen erleichtern. Dies gilt in noch verstärktem Maße für eindimensionale Clusteranordnungen (Quantendrähte), an deren Realisierung wir arbeiten.

Weitgehend geordnete Monolagen ligandenstabilisierter Au_{55} -Cluster konnten von uns nun erstmals erzeugt werden. Wir benutzten dazu das bewährte Prinzip der Selbstorganisation mit Hilfe von Polyelektrolyten^[6]. Dazu konnten wir nicht den $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ -Cluster selbst verwenden, sondern mußten ein Derivat herstellen, in dem die PPh_3 - durch $\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})$ -Liganden ersetzt wurden. Zu diesem Zweck haben wir das bereits früher beschriebene Natrium-Salz $[\text{Au}_{55}\{\text{PPh}_2(m\text{-C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})_{12}\}\text{Cl}_6]$ ^[7] durch Ionenaustausch in die freie Säure überführt. Eine auf einer frischen Glimmeroberfläche aufgetragene dünne Schicht aus Poly(ethylenimin) (PEI) bewirkt beim Eintauchen in eine Lösung des Clusters eine starke attraktive Wechselwirkung zwischen den Sulfonsäuregruppen und den Iminogruppen.

Die Beschichtung erfolgt durch Eintauchen eines Glimmerplättchens für 24 Stunden in eine 10^{-4} molare wäßrige Lösung von PEI. Nach intensivem Spülen mit destilliertem Wasser und Trocknen im Vakuum wird das so beschichtete Plättchen 24 Stunden in eine 3×10^{-6} molare wäßrige Lösung des Au-Clusters getaucht. Um eventuell zusätzlich anhaftende Cluster-moleküle zu entfernen, spült man die Oberfläche mit insgesamt 0.5 L destilliertem Wasser und trocknet erneut im Vakuum. Wegen der guten Wasserlöslichkeit der Cluster wird so sichergestellt, daß nur die durch die Säure-Base-Wechselwirkung ge-

bildete und fest haftende Monolage erhalten bleibt. In Abbildung 2 ist das Prinzip der Cluster/PEI-Wechselwirkung vereinfacht dargestellt.

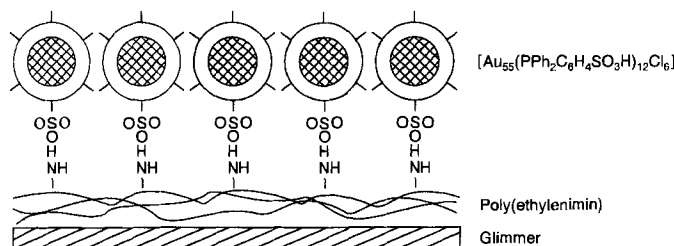


Abb. 2. Formale Darstellung der Wechselwirkung zwischen Clustermolekülen und Poly(ethylenimin). Ein mit PEI beschichtetes Glimmerplättchen (ca. 1 cm²) wird 24 h lang in eine 3 × 10⁻⁶ M wässrige Clusterlösung eingetaucht, wobei die Sulfongruppen der Clusterliganden mit den Iminogruppen des Polymers wechselwirken.

Abbildung 3 oben zeigt eine Rasterkraftmikroskopie(AFM)-Aufnahme^[8] eines Ausschnitts einer so erzeugten Clustermonolage in dreidimensionaler Darstellung. Ausschnitte vergleichbarer Qualität können aus allen Bereichen der ca. 1 cm² großen Oberfläche erhalten werden. Kürzere Reaktionszeiten zwischen der PEI-Oberfläche und der Clusterlösung, beispielsweise sechs und zwölf Stunden, führen zwar schon zu relativ dichten Belegungen, jedoch stellt sich der in Abbildung 3 oben gezeigte Zustand erst nach 24 Stunden ein. Zahlreiche Querprofile zeigen, daß ungeordnete oder unbedeckte Bereiche hier weniger als 5 % der Fläche ausmachen.

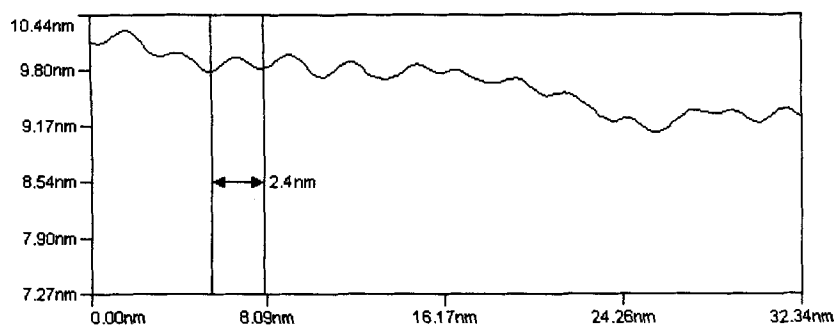
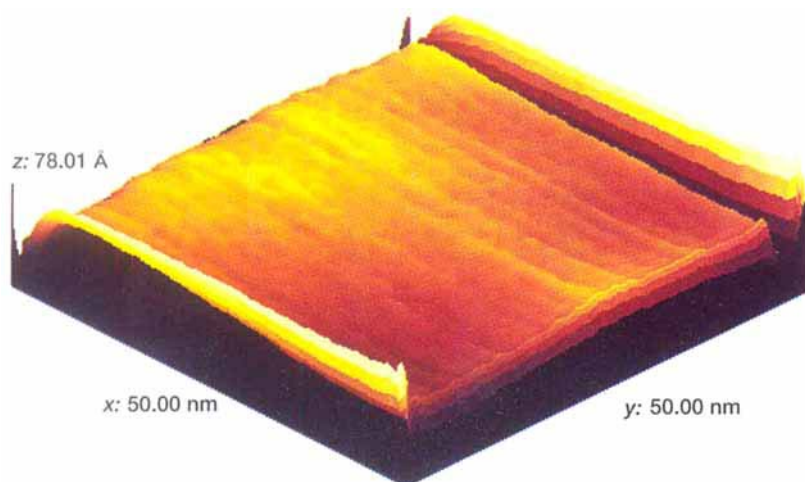


Abb. 3. Oben: Dreidimensionale Darstellung einer weitgehend geordneten Monolage aus [Au₅₅(PPh₂(m-C₆H₄SO₃H)₁₂)Cl₆] auf Poly(ethylenimin). Unten: Querprofil einer einzelnen Clusterreihe. Die Clusterabstände betragen 2.4 nm, in Übereinstimmung mit der berechneten Clustergröße.

Die Äquidistanz der Cluster in einer Reihe und die daraus resultierende Ordnung geht aus Abbildung 3 unten hervor, in der ein typisches Querprofil gezeigt ist. Mit 2.4 ± 0.2 nm entsprechen die durchschnittlichen Abstände sehr gut den Erwartungen für SO₃H-substituierte Cluster. Derartige einfach herzustellende Clustermonolagen können nunmehr genutzt werden, um Elektronenübergänge in zweidimensionalen Arrangements aus räumlich durch die Ligandenhülle getrennten 1.4 nm Quantenpunkten (Clusterkerne) zu studieren, einer Größe, die bislang weder in der herkömmlichen Halbleitertechnik noch mit den eingangs beschriebenen Halbleiterclustern erreicht werden kann. Ferner kann dieses Prinzip zum Aufbau von Sandwich-Strukturen genutzt werden, da die Clustermonolage wieder mit PEI beschichtet werden kann. Da sich entsprechende Clustermonolagen auch mit Clustern aus anderen Metallen herstellen lassen sollten, eröffnen sich ferner Möglichkeiten zur Generierung von Multischichtsystemen mit unterschiedlichen Metallen.

Eingegangen am 30. November 1994,
veränderte Fassung am 2. Februar 1995 [Z 7513]

Stichworte: Cluster · Goldverbindungen · Monoschichten · Nanostrukturen

- [1] H. Weller, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 43; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 41; *Adv. Mater.* **1993**, 5, 88; J. N. Fendler, *Chem. Rev.* **1987**, 87, 877; A. Henglein, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 143, 115; M. C. Steigerwald, L. E. Brus, *Ann. Rev. Mater. Sci.* **1989**, 19, 471; O. V. Salata, P. J. Dobson, P. J. Hull, J. L. Hutchison, *Adv. Mater.* **1994**, 6, 772; J. E. B. Katari, V. L. Colvin, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4109.
- [2] Y. Wang, N. Herron, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4988; *ibid.* **1987**, 91, 257; G. A. Oszin, S. Özkaz, *Adv. Mater.* **1992**, 4, 111; J. Kuczyński, J. K. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, 89, 2720.
- [3] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 250; U. Simon, G. Schmid, G. Schön, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1992**, 272, 167; G. Schmid in *Clusters and Colloids – From Theory to Applications* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [4] R. Houbertz, T. Feigenspan, F. Mielke, U. Memmert, U. Hartmann, U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Europhys. Lett.* **1994**, 28, 641.
- [5] U. Hartmann, unveröffentlicht.
- [6] G. Mao, Y. Tsao, M. Tirrell, H. T. Davis, V. Hessel, H. Ringsdorf, *Langmuir* **1993**, 9, 3461; L. F. Chi, R. R. Johnston, H. Ringsdorf, N. Kimizuka, T. Kunitake, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 111; G. Decher, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1993**, 41, 793; G. Decher, J. D. Hong, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831; G. Decher, J. D. Hong, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, 95, 1430.
- [7] G. Schmid, N. Klein, L. Korste, U. Kreibitz, D. Schöner, *Polyhedron* **1988**, 7, 605.
- [8] ARIS 3300, Burleigh Instruments.