

- [3] a) D. Peña, S. Escudero, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2804–2806; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2659–2661; b) D. Peña, D. Pérez, E. Guitián, L. Castedo, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 5827–5828; c) Y. Himeshima, T. Sonoda, H. Kobayashi, *Chem. Lett.* **1983**, 1211–1214.
- [4] a) Y. Yamamoto, M. Al-Masum, N. Asao, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6019–6020; b) M. M. Slater, V. Gevorgyan, S. Saito, Y. Yamamoto, *Chem. Commun.* **1996**, 17–18; c) N. Tsukada, Y. Yamamoto, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2588–2590; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2477–2479; d) I. Kadota, A. Shibuya, Y. S. Gyoung, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10262–10263; e) N. Tsukada, A. Shibuya, I. Nakamura, Y. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8123–8124.
- [5] a) „Transition Metal Allyl Complexes: Intermolecular Alkene and Alkyne Insertion“: W. Oppolzer in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12 (Hrsg.: E. W. Abel, F. G. A. Stone, G. Wilkinson), Pergamon, Oxford, **1995**, S. 905–921; b) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 39; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 38; c) R. Keese, R. Gridetti-Grept, B. Herzog, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 1207–1210; d) R. C. Larock, K. Takagi, J. P. Burkhardt, S. S. Hershberger, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3759–3762; e) Y. Inoue, K. Ohuchi, T. Kawamata, J. Ishiyama, S. Imaizumi, *Chem. Lett.* **1991**, 835–836.
- [6] Die Insertion von Alkinen in π -Allylnickelkomplexe ist bekannt: a) F. Camps, J. M. Moretó, L. Pagès, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 3147–3162; b) J. Montgomery, E. Oblinger, A. V. Savchenko, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4911–4920; c) G. G. Gómez, J. M. Moretó, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 878–879.
- [7] Beträchtliche Mengen Triphenylen (20–30 %) entstanden als Nebenprodukt nach der Methode B, während nach der Methode A nur Spuren davon erhalten wurden.
- [8] Eine nicht identifizierte Verbindung mit einem Molekülpunkt bei m/z 282 wurde erhalten. Diese relative Molekülmasse entspricht einem Molekül, das aus drei Einheiten Dehydrobenzol und einer $\text{H}_3\text{C}=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -Einheit besteht.
- [9] Eine Mischung von $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$ (5 Mol-%), dppf (10 Mol-%) und CsF (0.8 mmol) in CH_3CN (1 mL) und THF (1 mL) wurde mit **1** (0.4 mmol) 1 d bei 60°C umgesetzt. Danach wurde erneut CsF (0.8 mmol) zugegeben, und die Mischung wurde 1 d bei 60°C gerührt.

Geordnete zweidimensionale Monolagen von Au_{55} -Clustern**

Günter Schmid,* Monika Bäumle und Norbert Beyer

Hoch geordnete Strukturen von Nanopartikeln bieten attraktive physikalische Eigenschaften für den Einsatz in der Nanoelektronik.^[1–5] Metallteilchen mit einer Größe von 1–4 nm sind wegen ihrer speziellen physikalischen Eigenschaften, gekennzeichnet durch ihr Größenabhängiges Quantenverhalten, von besonderem Interesse.^[6] Die Elektronen nehmen nicht länger einen quasidelokalisierten dreidimensionalen Zustand ein, sondern sind in einem „nulldimensionalen Raum“ eingesperrt. Ligandenstabilisierte Metalcluster erwiesen sich als ideale Objekte zum Studium derartiger

[*] Prof. Dr. G. Schmid, Dipl.-Chem. M. Bäumle, Dipl.-Chem. N. Beyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
45117 Essen (Deutschland)
Fax: (+49) 201-193-4195
E-mail: guenter.schmid@uni-essen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 452), dem Fonds der Chemischen Industrie und dem MSWWF, Nordrhein-Westfalen, gefördert. Wir danken Prof. W. Heitz, Universität Marburg, für die Unterstützung mit Polymermaterialien.

Effekte. Mit seinen zwei frei beweglichen Elektronen repräsentiert $[\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6]$ so etwas wie das „letzte Metall“.^[7]

Geordnete Arrangements solcher Quantenpunkte erlauben korreliertes Tunneln einzelner Elektronen (SET) bei Raumtemperatur,^[8, 9] die eigentliche Grundlage der Nanoelektronik. Die Realisierung dieser neuartigen Systeme, was die wohldefinierte, planare Anordnung einheitlicher Cluster erfordert, könnte das Tor zu einer neuen Computergeneration mit Speicherkapazitäten öffnen, die um den Faktor 10^5 – 10^6 höher sind als die derzeitigen.

Zahlreiche Gruppen konzentrieren sich auf die Erreichung dieses Ziels.^[10–14] Andres et al. berichteten über perfekte Lagen Alkanthiol-stabilisierter Goldpartikel von 3.7 nm Durchmesser.^[15] Eine andere Methode zur Erzeugung zweidimensionaler Lagen wurde von Möller et al. beschrieben, die Goldkolloide in geordneten Micellen herstellten.^[16] In der Vergangenheit haben wir intensiv an der Erzeugung von Monolagen durch chemische Fixierung ligandenstabilisierter Cluster auf modifizierten Substraten gearbeitet,^[17–20] konnten jedoch allenfalls dicht gepackte Teilchen beobachten, die nicht nennenswert geordnet waren.

Nun berichten wir über die erste erfolgreiche Präparation zweidimensionaler hexagonal und kubisch geordneter Gitter aus Au_{55} -Clustern auf Polymerfilmen durch Selbstorganisation. Die Monolagen wurden durch Eintauchen eines Polyethylenimmin(PEI)-modifizierten, kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzes (für die Transmissionselektronenmikroskopie) in eine wässrige Lösung von $[\text{Au}_{55}(\text{Ph}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H})_{12}\text{Cl}_6]$ -Clustern erhalten (Abbildung 1). Wegen der NH-Funktionen von PEI kommt es zu klassischen Säure-Base-Reaktionen. Die starken Wechselwirkungen zwischen den Clustern und der Oberfläche verhindern ein mechanisches Verschieben z. B. durch Waschen.

Zur Charakterisierung der Clusterarrangements diente die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) bei 200 kV. Mit

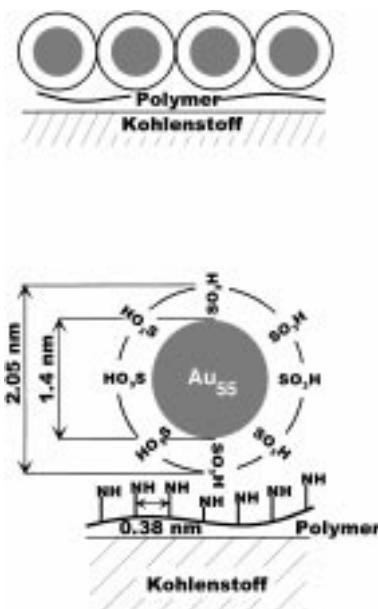


Abbildung 1. Schematischer Querschnitt durch eine Au_{55} -Monolage auf einem PEI-modifizierten, kohlenstoffbeschichteten Kupfernetz und eine Vergrößerung der Kontaktfläche mit charakteristischen Werten.

dieser Methode können größere Flächen untersucht werden als mit Rastersondenverfahren wie der Rastertunnelmikroskopie (STM) und der Rasterkraftmikroskopie (AFM). Der überwiegende Teil der Cluster wurde in geordneten Strukturen gefunden, deren Ausdehnung bis zu einigen μm^2 betrug und von denen zwei Arten nachgewiesen wurden (Abbildung 2).

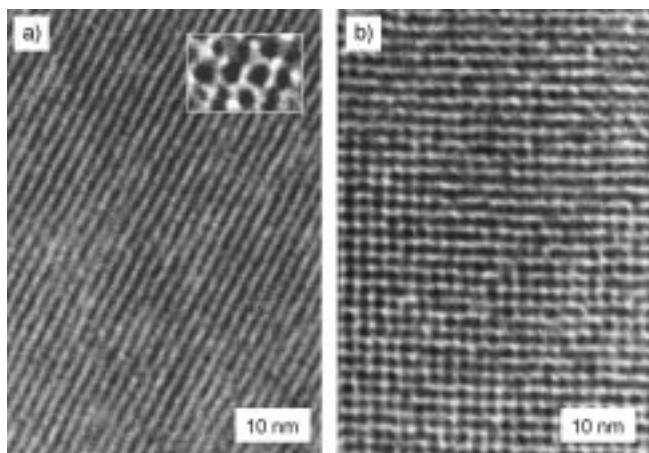


Abbildung 2. TEM-Aufnahmen von Au_{55} -Monolagen mit hexagonaler (a) und kubischer Struktur (b). Der vergrößerte Ausschnitt in (a) zeigt einzelne Cluster in der hexagonalen Form.

Die hexagonale Ordnung war am ehesten zu erwarten. Im vorliegenden Fall beträgt der Reihenabstand in der hexagonalen Struktur (Abbildung 2a) 1.83 nm in der (111)-Richtung. Die Bildung hexagonaler Anordnungen ist von größeren Kolloiden bereits bekannt.^[15] Ohne Beispiel dagegen ist die kubische Orientierung mit Reihen im Abstand von 2.05 nm (Abbildung 2b). Diese Schicht vermittelt eine Vorstellung von den Möglichkeiten künftiger Quantenpunktanordnungen, wenn eine routinemäßige Herstellung entwickelt sein wird. In Abbildung 3a und 3b sind die jeweiligen Ordnungen

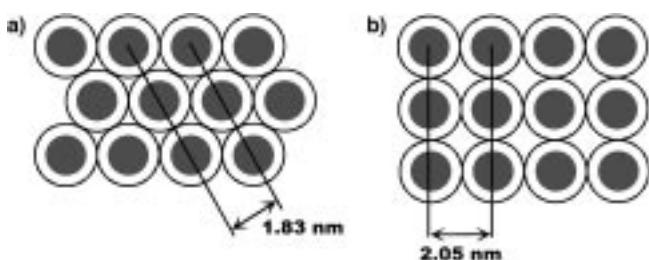


Abbildung 3. Skizze der beiden in den Au_{55} -Monolagen beobachteten Überstrukturen: hexagonal (a) und kubisch (b).

illustriert. Beide Reihenabstände entsprechen, wie erwartet, sehr gut der wirklichen Clustergröße von 2.1 nm.^[21] Dabei ist zu beachten, dass die Au_{55} -Cluster aus einem Metallkern mit 1.4 nm Durchmesser und einer Ligandenhülle von etwa 2×0.35 nm Dicke bestehen. Daraus folgt, dass beide Gitter aus Au_{55} -Clustern mit intakten Ligandenhüllen gebildet werden.

Obgleich wir in den vergangenen Jahren viele Versuche zur zweidimensionalen Anordnung von Clustern auf PEI-modifizierten Substraten unternommen haben, konnten wir nie-

mals solche perfekten Strukturen beobachten.^[18] STM- wie auch AFM-Bilder zeigten lediglich Bereiche mit Metallpartikeln, welche zwar teilweise dicht gepackt, nicht aber gut geordnet waren. Das Fehlen perfekter Anordnungen führten wir auf die starken chemischen Bindungen zwischen der funktionalisierten Oberfläche und den Clustern zurück. Man geht davon aus, dass ein zweidimensionaler Ordnungsprozess nur stattfindet, wenn die Teilchen wenigstens einigermaßen auf der Oberfläche beweglich sind, um sich arrangieren zu können. Andres et al. konnten zeigen, dass nicht fixierte Kolloide anders als chemisch an die Oberfläche gebundene in der Lage sind, perfekte zweidimensionale Strukturen zu bilden.^[15] Aus diesen Beobachtungen ergeben sich zwei Fragen: Warum erfolgt im vorliegenden Fall trotz starker chemischer Fixierung eine zweidimensionale Kristallisation, und warum bilden die Partikel sowohl hexagonale als auch kubische Anordnungen?

Der Grund für dieses Verhalten muss im Einfluss des Polymers gesucht werden, da zahlreiche Clusterproben auf Substraten ohne dieses Polymer schon früher mittels TEM untersucht wurden, derart große geordnete Domänen aber nie beobachtet wurden. Im Unterschied zu früheren Experimenten verwendeten wir dieses Mal PEI mit einem Molekulargewicht von 60000 anstelle von 600000, um ein Verknäueln der Polymere auf der Oberfläche zu vermeiden.

Obwohl Polymermonolagen üblicherweise ungeordnet sind, ist bekannt, dass unter bestimmten Bedingungen einige Polymere teilweise kristallin sind. Decher et al. hatten in Röntgenstreuexperimenten gezeigt,^[22] dass nach dem Trocknen von Polymermultischichten bis zu vier Bragg-Reflexe beobachtet werden konnten, was auf kristalline Bereiche zurückgeführt wird. Röntgenstrukturuntersuchungen von Chatani et al. von linearem PEI mit niedrigem Molekulargewicht (3000)^[23] bestätigten ebenfalls die Existenz kristalliner Strukturen. Von diesem PEI gibt es zwei definierte kristalline Phasen, abhängig vom Wassergehalt. In beiden Hydraten liegen planare Zickzakketten vor. Wasserstoffbrückenbindungen scheinen dabei für die Stabilisierung des Kristallgitters wichtig zu sein. Die wasserreichere Phase (zwölf Wasserstoffmoleküle pro Elementarzelle) hat eine offenere Struktur mit wechselnden Positionen der NH-Gruppen. Unter der Annahme kristalliner Inseln in einer PEI-Monolage ist die Vermutung berechtigt, dass die beiden Phasen als Template dienen, welche die Cluster in bestimmte Anordnungen dirigieren. Derartige Effekte werden durch Epitaxie-Experimente bestätigt.^[24–26] Van Blaaderen et al. haben gezeigt, dass Templat-dirigierte Kristallisation von Kolloiden zu einem epitaktischen Wachstum dünner kristalliner Schichten führt.^[27]

Eine weitere Beobachtung stützt die Annahme, dass Polymere als strukturbestimmende Template dienen können: Bei Untersuchungen zur Wechselwirkung zwischen stäbchenförmigen Polymeren wie Poly(1,4-phenylenethinylen)-Derivaten und PPh_3 -stabilisierten Palladiumclustern fanden wir kleinere geordnete Bereiche von Pd_{55} -Clustern. Obwohl 80 % des verwendeten Clustermaterials aus größeren Partikeln bestand, lieferte nur die 1.2-nm-Fraktion aus sehr verdünnten Lösungen hexagonal geordnete Strukturen.^[28] Geht man davon aus, dass das Polymer lamellare Aggregate bildet, was

als konzentrationsabhängige Eigenschaft beschrieben wird,^[29] zwingen offensichtlich diese Prästrukturen die Cluster zur Kristallisation.

Zusammenfassend können die Resultate als erfolgreicher erster Schritt zur zweidimensionalen Anordnung von metallischen Quantenpunkten durch chemische Fixierung ligandenstabilisierter Au₅₅-Cluster auf Polymer-modifizierten Oberflächen betrachtet werden. Obgleich weitere Untersuchungen zur Optimierung der Prozesse notwendig sind, um gut definierte Systeme über große Bereiche zu erzeugen, so sind die vorliegenden Ergebnisse doch vielversprechend im Hinblick auf Anwendungen in der Nanoelektronik. Die Untersuchung der elektronischen Eigenschaften der neuartigen Monolagen ist sehr aufwendig und hat erst begonnen.

Experimentelles

[Au₅₅(Ph₂PC₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆]-Monolagen: Die Synthese von [Au₅₅(Ph₂PC₆H₄SO₃Na)₁₂Cl₆] wurde an anderer Stelle beschrieben.^[30] Um die Na⁺-Ionen durch Protonen zu ersetzen, wurden die stabilisierten Cluster in destilliertem Wasser gelöst und 30 min mit einem Ionenaustrauscher behandelt. Die Polymermonolage wurde durch einständiges Eintauchen eines kohlenstoffbeschichteten Kupfernetzes (Plano) in eine 10⁻⁵ M Lösung von PEI (60 000 g mol⁻¹) in Wasser hergestellt. Nach dem Waschen mit 10 mL destilliertem Wasser und dem Trocknen an Luft wurde das Netz 24 h in eine 2.6 × 10⁻⁶ M Lösung von [Au₅₅(Ph₂PC₆H₄SO₃H)₁₂Cl₆] in Wasser getaucht. Vorsichtiges Waschen mit 10 mL destilliertem Wasser und Trocknen an Luft ergab die Au₅₅-Monolage. Zur Charakterisierung der Proben diente die Transmissionselektronenmikroskopie (Philips CM200FEG) bei 200 kV.

Eingegangen am 12. Juli 1999 [Z13710]

- [1] U. Kreibig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, **1995**.
- [2] *Clusters and Colloids—From Theory to Application* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, **1994**.
- [3] U. Simon, G. Schön, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 264; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 250.
- [4] G. Schmid, M. Bäumle, M. Geerkens, I. Heim, C. Osemann, T. Sawitowski, *Chem. Soc. Rev.* **1999**, *28*, 179.

- [5] G. Schmid, M. Bäumle, I. Heim, F. Müller, M. Kröll, T. Sawitowski, *J. Cluster Sci.* **1999**, *10*, 223.
- [6] *Physics and Chemistry of Metal Cluster Compounds. Model Systems for Small Metal Particles. Series on Physics and Chemistry of Material with low-dimensional Structures* (Hrsg.: J. de Jongh), Reidel, Dordrecht, **1994**.
- [7] G. Schön, U. Simon, *Coll. Polym. Sci.* **1995**, *273*, 101; G. Schön, U. Simon, *Coll. Polym. Sci.* **1995**, *273*, 202.
- [8] D. V. Averin, A. N. Korotkov, K. K. Likharev, *Phys. Rev. B* **1991**, *44*, 199.
- [9] A. N. Korotkov, R. H. Chem, K. K. Likharev, *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 2520.
- [10] Z. L. Wang, A. Harfenist, I. Vezmar, R. L. Whetten, J. Bentley, N. D. Evans, K. B. Alexander, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 808.
- [11] L. F. Chi, S. Rakkers, M. Hartig, H. Fuchs, G. Schmid, *Thin Solid Films* **1998**, *327–329*, 520.
- [12] R. L. Whetten, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428.
- [13] Z. L. Wang, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 13.
- [14] L. Motte, F. Billoudet, M. P. Pilani, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 16425.
- [15] R. P. Andres, J. D. Bielefeld, J. I. Henderson, D. B. Janes, V. R. Kolagunta, C. P. Kubiak, W. J. Mahoney, R. G. Osifchin, *Science* **1996**, *273*, 1690.
- [16] S. T. Selvan, J. P. Spatz, H. A. Klok, M. Möller, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 132.
- [17] S. Peschel, G. Schmid, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1568; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1442.
- [18] G. Schmid, S. Peschel, *New J. Chem.* **1998**, 669.
- [19] G. Schmid, S. Peschel, T. Sawitowski, Z. Anorg. Allg. Chem. **1997**, *623*, 719.
- [20] S. Peschel, Dissertation, Universität Essen, **1997**.
- [21] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709.
- [22] G. Decher, Y. Lvov, J. Schmitt, *Thin Solid Films* **1994**, *244*, 772.
- [23] Y. Chatani, H. Tadokoro, T. Saegusa, H. Ikeda, *Macromolecules* **1981**, *14*, 315.
- [24] F. Burmeister, C. Schäfle, B. Keilhofer, C. Bechinger, J. Boneberg, P. Leiderer, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 495.
- [25] E. Kim, Y. Xia, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 245.
- [26] H. W. Deckman, J. H. Dunsmuir, S. Garoff, J. A. McHenry, D. G. Peiffer, *J. Vacuum Sci. Technol. B* **1988**, *6*, 333.
- [27] A. van Blaaderen, R. Ruel, P. Wiltzius, *Nature* **1997**, *385*, 321.
- [28] G. Schmid, N. Beyer, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [29] W. Heitz, persönliche Mitteilung.
- [30] G. Schmid, R. Boese, R. Pfeil, F. Bandermann, S. Meyer, G. H. Calis, J. W. van der Velden, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 3634.