

Modifizierung von Nanoröhren

Chemie und Elektronik von Kohlenstoffnanoröhren gehen Hand in Hand

Ernesto Joselevich*

Stichwörter:

Chemische Reaktivität · Elektronische Struktur ·
Molekulare Elektronik · Nanoröhren ·
Nanotechnologie

Eine wesentliche Voraussetzung für die Anwendung von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren (single-wall carbon nanotubes, SWCNTs) ist die Kontrolle ihrer elektronischen Eigenschaften. In reiner Form können Kohlenstoffnanoröhren – abhängig von Durchmesser und Chiralität – entweder metallisch oder halbleitend sein.^[1] Da alle bekannten Präparationsmethoden Mischungen von metallischen und halbleitenden Nanoröhren hervorbringen, wurde intensiv daran geforscht, die Elektronenstruktur der Nanoröhren zu verändern und metallische und halbleitende Nanoröhren zu trennen. Jüngst gelang unter Ausnutzung der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten eine physikalische Trennung von metallischen und halbleitenden Nanoröhren durch elektrische Felder.^[2] Zwei Gruppen berichteten jetzt gleichzeitig, dass die Elektronenstruktur von einwandigen Kohlenstoffnanoröhren durch chemische Reaktionen an kovalenten Bindungen modifiziert werden kann.^[3] Die beobachtete hohe Selektivität für metallische gegenüber halbleitenden Nanoröhren^[4] öffnet einen Weg für eine vollständige Trennung durch chemische Manipulation. Diese bahnbrechende Erkenntnis eröffnet enorme praktische Einsatzmöglichkeiten für die Nanotechnologie und leistet darüber hinaus einen wichtigen Beitrag zur Entschlüsselung der fundamentalen

Beziehung zwischen Elektronenstruktur und chemischer Reaktivität.

Bislang wurden die elektronischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren durch Ionendotierung modifiziert.^[5] Jüngste Fortschritte machen es möglich, metallische und halbleitende Nanoröhren klar voneinander abzugrenzen, zum Beispiel bezüglich ihres dielektrischen Verhaltens und ihres elektrischen Durchschlags,^[2,6,7] oder auch durch ihre unterschiedliche Selektivität bei der Adsorption von oberflächenaktiven Substanzen und DNA.^[8-11] An den Arbeiten von Kamaras et al.^[2] und Strano et al.^[4] ist neu, dass sie direkt die Verbindung zwischen chemischer Reaktivität und Elektronenstruktur ausnutzen und dabei die metallischen und halbleitenden Kohlenstoffnanoröhren wie molekulare Spezies behandeln (das Fermi-Niveau beschreibt das chemische Potential der Elektronen: In Metallen ist es das höchste am Nullpunkt gefüllte Energieniveau, bei Halbleitern fällt es hingegen in die Bandlücke).

Der Effekt einer kovalenten Modifizierung auf die Elektronenstruktur von einwandigen Nanoröhren wird von Kamaras et al. deutlich gemacht.^[3] Durch die kovalente Seitenwandmodifizierung von Kohlenstoffnanoröhren mit Dichlorcarben wandelten sie metallische in halbleitende Nanoröhren um (Abbildung 1a). Dies zeigte sich an einem starken Intensitätsabfall der Absorption im fernen Infrarot, die einem Intraband-Übergang nahe dem Fermi-Niveau zugeordnet wird, bei gleichzeitigem Intensitätsanstieg der Absorption im sichtbaren Bereich. Mit dieser Modifizierung wird der entgegengesetzte Effekt erzielt wie bei der Ionendotie-

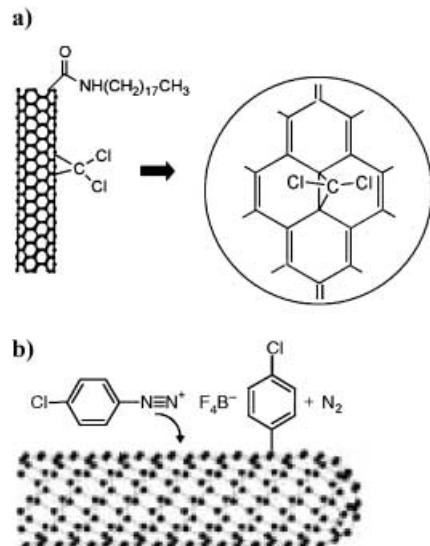


Abbildung 1. Zwei Reaktionen, in denen einwandige Kohlenstoffnanoröhren kovalente Bindungen bilden: a) Bei der Addition von Dichlorcarben wird eine nominelle Doppelbindung in einen Cyclopropanring umgewandelt (siehe Ausschnitt). b) Bei der Reaktion mit 4-Chlorbenzoldiazonium-tetrafluoroborat wird unter Abspaltung von N_2 eine 4-Chlorphenylgruppe an die Nanoröhre gebunden.

rung, die durch Zufuhr von Elektronen ins Leitungsband oder Erzeugen von Löchern im Valenzband halbleitende Nanoröhren in leitfähige (metallische) umwandelt. Die Bildung kovalenter Bindungen führt dagegen gesättigte sp^3 -Kohlenstoffatome in das Rückgrat der Nanoröhren ein, sodass das konjugierte System zugunsten einer Reihe von kleineren kondensierten aromatischen Systemen aufgebrochen wird. Durch Elektronenlokalisierung und gleichzeitigen Verlust an Translationssymmetrie öffnet sich am Fermi-Niveau der metallischen Kohlenstoffnanoröh-

[*] Dr. E. Joselevich
Department of Materials and Interfaces
Weizmann Institute of Science
Rehovot 76100 (Israel)
Fax: (+972) 8-934-2350
E-mail: ernesto.joselevich@weizmann.ac.il

ren eine Energietücke, und die Nanoröhren werden halbleitend.

Welchen Effekt die Elektronenstruktur auf die chemische Reaktivität hat, wird von Strano et al.^[4] dargestellt. Sie beobachteten die Umsetzungen einwandler Kohlenstoffnanoröhren mit Diazoniumreagentien spektroskopisch (Abbildung 1b): UV/Vis-NIR-Spektren zeigen, dass das 4-Chorbenzoldiazonium bevorzugt mit metallischen Nanoröhren reagiert, und die Raman-Spektren machen Details der Elektronenstruktur bestimmter Nanoröhren sichtbar. Mithilfe von Raman-Spektroskopie mit niedrigen Wellenzahlen zur Charakterisierung von radialen Atmungsmoden (radial breathing modes) konnten die Strukturen einiger metallischer und halbleitender Nanoröhren vollständig zugeordnet werden. So wurde zudem bestätigt, dass die Reaktion vollkommen selektiv für metallische Nanoröhren ist und halbleitende intakt lässt. Die Intensität von Raman-Signalen, die tangentialen Stretschwingungen entsprechen, nimmt dabei stark ab, da durch die Reaktion die Resonanz unterbrochen wird, die die Raman-Streuung verstärkt. Dagegen nimmt die Intensität der Signale eines symmetrieverbotenen Übergangs stark zu, weil als Folge der Reaktion die Translationssymmetrie aufgebrochen wird, die zum Symmetrieverbot des Übergangs führte. Anschließend verlieren diese Signale, analog zu den Signalen der tangentialen Stretschwingung, wegen der Verringerung der Resonanz wieder an Intensität. Zusätzlich zur Unterscheidung zwischen metallischen und halbleitenden Nanoröhren beobachtet man, dass zwischen der Reaktivität der metallischen Nanoröhren und ihrem Durchmesser eine inverse Beziehung besteht.

Obwohl die elektronische Bandstruktur der Kohlenstoffnanoröhren seit ihrer Entdeckung bekannt war, konzentrierten sich die Diskussionen um die chemische Reaktivität der Nanoröhren bisher auf die lokale Spannung, die sich als Folge der biegungsinduzierten Pyramidalisierung und der schlechten gegenseitigen Ausrichtung der π -Orbitale ergibt.^[11] Dieser Formalismus sagt die von Strano et al. entdeckte Durchmesserselektivität richtig voraus. Durch die Selektivität für metallische gegenüber

halbleitenden Nanoröhren wird jedoch hervorgehoben, wie wichtig die elektronische Bandstruktur für die chemische Reaktivität einwandler Nanoröhren ist. Diese Selektivität erklären Strano et al. mit einem Reaktionsmechanismus, bei dem das Diazoniumreagens auf der Nanoröhrenoberfläche einen Charge-Transfer-Komplex bildet. Durch Elektronenabgabe wird ein Übergangszustand stabilisiert, der zur Zersetzung der Diazoniumgruppe und zur kovalenten Verknüpfung der Arylgruppe mit der Nanoröhre führt. Das Ausmaß der Elektronenabgabe korreliert mit der bei metallischen Nanoröhren höheren Zustandsdichte am Fermi-Niveau.

Wenn für Reaktionsmechanismen in der Organischen Chemie die chemische Reaktivität von Molekülen ermittelt wird, spielt die elektronische Struktur die zentrale Rolle. Will man die chemischen Eigenschaften von Kohlenstoffnanoröhren mithilfe ihrer Elektronenstruktur erklären, so stößt man auf die Schwierigkeit, dass die Elektronenstruktur normalerweise durch Bandstrukturdigramme dargestellt wird, die sich besser für die Beschreibung von Materialeigenschaften als von Molekülreaktionen eignen. Erst kürzlich haben wir ausgeführt, wie man zu einem chemischen Verständnis von Kohlenstoffnanoröhren gelangen kann, indem man die festkörperphysikalische Beschreibung mit dem Molekülorbitalmodell für chemische Reaktionen kombiniert. Dabei stützten wir uns auf traditionelle Konzepte der Organischen Chemie wie Aromatizität, Orbitalsymmetrie und Grenzorbitale.^[12] Betrachtet man die gesamte Resonanzenergie, so sind metallische Nanoröhren

nur geringfügig weniger aromatisch als halbleitende.^[13] Im Sinne einer Grenzorbital-Betrachtung hingegen wird die kinetische Stabilität von polycyclischen aromatischen Verbindungen vorrangig durch ihre HOMO-LUMO-Energietücke bestimmt,^[14] und nicht durch ihre Resonanzenergie, die die thermodynamische Stabilität bedingt. Die von Strano et al. beobachtete Additionsselektivität unterstreicht die Bedeutung der HOMO-LUMO-Energietücke für die Reaktivität einwandler Kohlenstoffnanoröhren.

Eine detaillierte und für die Beschreibung der Reaktivität der π -Bindungen nützliche Perspektive gibt das Grenzorbitalmodell zur Chemisorption von Roald Hoffmann.^[15] Zwei-Orbital-Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und Molekül werden nach der Zahl von Elektronen in den beiden Orbitalen klassifiziert. Diese Wechselwirkungen schließen HOMO-LUMO- und LUMO-HOMO-Zwei-Elektronen-Wechselwirkungen ein, die normalerweise die Gesamtwechselwirkung zwischen zwei Molekülen dominieren. Sie berücksichtigen aber auch Wechselwirkungen zwischen zwei besetzten Orbitalen (Vier-Elektronen-Wechselwirkungen) oder zwischen zwei leeren Orbitalen (Null-Elektronen-Wechselwirkungen), die zwar normalerweise abstoßend oder ineffektiv sind, aber anziehend werden, wenn eine Ladungsübertragung auf die Oberfläche oder von ihr weg erfolgt. Die Ladungsübertragung hängt von der Energie des Fermi-Niveaus relativ zum Molekül-Oberflächen-LUMO ab. Abbildung 2 zeigt die Anwendung dieses Modells auf Kohlenstoffnanoröhren ei-

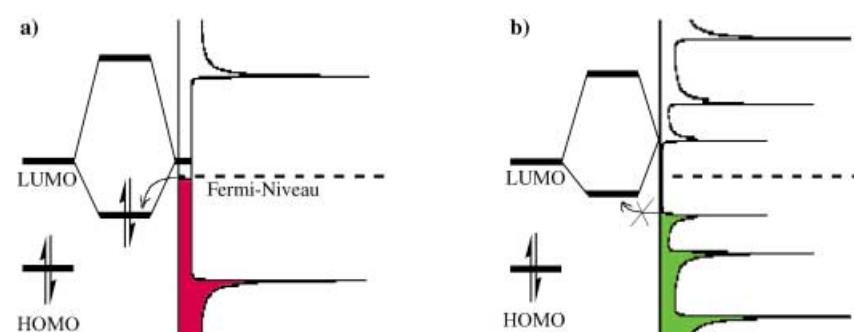


Abbildung 2. Grenzorbital-Betrachtung von Null-Elektronen-Zwei-Orbital-Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und einer metallischen (a) oder halbleitenden (b) einwandler Kohlenstoffnanoröhre. Die Molekül-Grenzorbitale sind als HOMO und LUMO ausgewiesen, die Nanoröhren-Orbitale werden in Form eines Zustandsdichtediagramms dargestellt.

nes Systems ähnlich dem von Strano et al. (Abbildung 1b). In diesem Fall kommt es zwischen einem Molekül und einer metallischen Nanoröhre zu einer anziehenden Wechselwirkung (Abbildung 2a), mit einer halbleitenden hingegen nicht (Abbildung 2b). Wie bei der heterogenen Katalyse schwächt die Chemisorption die übrigen Bindungen im Molekül und aktiviert sie für chemische Reaktionen.

Als Schlussfolgerung fassen wir die Ergebnisse von Strano et al.^[3] und Kamaras et al.^[4] in der vertrauten Terminologie der Organischen Chemie zusammen: Die höhere Reaktivität der Kohlenstoffnanoröhren mit kleineren Durchmessern in Additionsreaktionen wird auf die stärkere sterische Spannung zurückgeführt. Dagegen beruht die höhere Reaktivität für metallische gegenüber halbleitenden Nanoröhren auf den großen Unterschieden in ihren HOMO-LUMO-Energielücken. Außerdem können metallische Nanoröhren als Redox-Katalysatoren dienen, da sie ein Reservoir an Elektronen zur Verfügung stellen. Während der Reaktion zerbricht das konjugierte System jeder metallischen Nanoröhre in kleinere polycyclische aromatische Systeme mit größerer

HOMO-LUMO-Lücke. Somit können Kohlenstoffnanoröhren manipuliert und durch chemische Strategien in funktionelle Bausteine integriert werden. Neue theoretische Modelle für das chemische Verhalten von Kohlenstoffnanoröhren müssen in Zukunft sowohl lokalisierte als auch delokalisierte Elektronenstrukturen einbeziehen, um das gebündelte Wissen der Festkörperphysik und den reichen Erfahrungsschatz der Organischen Chemie zu verschmelzen.

Online veröffentlicht am 30. April 2004

- [1] P. Avouris, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1026–1034.
- [2] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, M. M. Kappes, *Science* **2003**, *301*, 344–347.
- [3] K. Kamaras, M. E. Itkis, H. Hu, B. Zhao, R. C. Haddon, *Science* **2003**, *301*, 1501.
- [4] M. S. Strano, C. A. Dyke, M. L. Usrey, P. W. Barone, M. J. Allen, H. Shan, C. Kittrell, R. H. Hauge, J. M. Tour, R. E. Smalley, *Science* **2003**, *301*, 1519–1522.
- [5] R. S. Lee, H. J. Kim, J. E. Fischer, A. Thess, R. E. Smalley, *Nature* **1997**, *388*, 255–257.
- [6] E. Joselevich, C. M. Lieber, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1137–1141.
- [7] P. C. Collins, M. S. Arnold, P. Avouris, *Science* **2001**, *292*, 706–709.
- [8] D. Chattopadhyay, L. Galeska, F. Papadimitrakopoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3370–3375.
- [9] M. Zheng, A. Jagota, E. D. Semke, B. A. Diner, R. S. McLean, S. R. Lustig, R. E. Richardson, N. G. Tassi, *Nat. Mater.* **2003**, *2*, 338–342.
- [10] M. Zheng, A. Jagota, M. S. Strano, A. P. Santos, P. Barone, S. G. Chou, B. A. Diner, M. S. Dresselhaus, R. S. McLean, G. B. Onoa, G. G. Samsonidze, L. D. Semke, M. Usrey, D. J. Walls, *Science* **2003**, *302*, 1545–1548.
- [11] S. Niyogi, M. A. Hamon, H. Hu, B. Zhao, P. Bhowmik, R. Sen, M. E. Itkis, R. C. Haddon, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1105–1113.
- [12] E. Joselevich, *ChemPhysChem*, **2004**, *5*, 619–624.
- [13] J. Aihara, T. Yamabe, H. Hosoya, *Synth. Met.* **1994**, *64*, 309–313.
- [14] J. Aihara, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 7487–7495.
- [15] a) R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**. Der Inhalt dieses Buchs wurde in zwei Artikeln veröffentlicht: b) R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 871–906; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 846–878; c) R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 601–628.