

Oberflächenchemie

DOI: 10.1002/ange.200502743

Submolekulare Adressierung der Metallzentren in einem $[2 \times 2]$ - Co^{II} -Gitterkomplex mittels STM/STS-Techniken***Mohammad Sahabul Alam, Stefan Strömsdörfer, Viacheslav Dremov, Paul Müller,* Jens Kortus, Mario Ruben* und Jean-Marie Lehn**

Die Adsorption von Molekülen auf Festkörperoberflächen wird zunehmend bedeutender für die Nanowissenschaften

[*] MSc M. S. Alam, Dipl.-Phys. S. Strömsdörfer, Dr. V. Dremov, Prof. Dr. P. Müller
Physikalisches Institut III
Universität Erlangen-Nürnberg
Erwin-Rommel-Straße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
Fax: (+49) 9131-15249
E-mail: phm@physik.uni-erlangen.de

Dr. M. Ruben
Institut für Nanotechnologie
Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
76021 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 724-782-6434
E-mail: mario.ruben@int.fzk.de

Dr. J. Kortus
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
23, rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg (Frankreich)
und
MPI für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, 70569 Stuttgart (Deutschland)

Prof. Dr. J.-M. Lehn
ISIS

Université Louis Pasteur
8, Allée Gaspard Monge, BP 70028
67083 Strasbourg cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 390-245-140
E-mail: lehn@isis.u-strasbg.fr

[**] Wir danken für die Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch den SFB 583 (P.M.) und durch das ESF-EURO-CORES-SONS-Projekt „FunSMARTs“ (M.R.). STM: Rastertunnelmikroskopie, STS: Rastertunnelspektroskopie

und die Entwicklung von Sensortechnologien. Die (supra)molekulare Elektronik, hier verstanden als die Integration von molekularen Strukturen in Schaltkreise, um spezifische Funktionen zu erreichen, ist eine vielversprechende Alternative für die Reduzierung von Chipgröße und Produktionskosten. Supramolekulare Systeme spielen hier wegen ihrer Präzision bei der Selbstorganisation im Nanometerbereich eine zentrale Rolle. Insbesondere Prozesse an der Festkörper-Luft-Grenzfläche, die die elektronischen Eigenschaften supramolekularer Nanostrukturen prinzipiell direkt steuern könnten, sind hochinteressant für mögliche Anwendungen.^[1]

Durch supramolekulare Koordinationschemie können viele gitterartige Übergangsmetallkomplexe aus einer zweidimensionalen, matritzenartigen Anordnung von organischen Liganden und Metall-Ionen gezielt hergestellt werden. Diese Art von Komplexen wurde als mögliche strukturelle Basis für alternative Systeme zur Informationsspeicherung und -verarbeitung diskutiert.^[2–5] In diesem Zusammenhang wurden bei Metallkomplexen vom $[n \times m]$ - M^{II} -Typ interessante strukturelle,^[3] optische,^[4] magnetische^[5] und, im Falle einiger $[2 \times 2]$ - Co^{II} -Spezies, elektronische Eigenschaften beobachtet.^[6] Synthese und Struktureigenschaften der von Polypyridin-Liganden abgeleiteten mehrkernigen Metallkomplexe vom $[2 \times 2]$ - Co^{II} -Gittertyp (Abbildung 1) sind aus vorhergehenden Arbeiten bekannt.^[7]

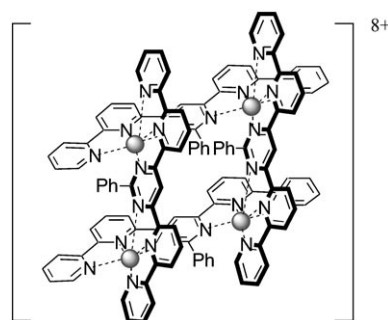


Abbildung 1. $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}(\text{BF}_4^-)_8$ -Gitterkomplex ($\text{L} = 4,6$ -Bis(2,2'-bipyrid-6-yl)-2-phenylpyrimidin). Jedes Cobalt(II)-Ion (graue Kugeln) ist von sechs N-Donoren umgeben.^[6,7]

Wir konzentrieren uns hier auf zwei zentrale Herausforderungen beim Aufbau funktionaler Festkörper-Molekül-Architekturen: die kontrollierte Abscheidung und Organisation von Supramolekülen auf Festkörperoberflächen und die submolekulare Adressierung von einzelnen Untereinheiten (hier Metall-Ionen) innerhalb der $[2 \times 2]$ - Co^{II} -Gitterkomplexstruktur. Dabei wurden freistehende ein- und zweidimensionale Ensembles sowie einzelne, isolierte Supramoleküle vom $[2 \times 2]$ - Co^{II} -Typ, die auf frisch gespaltenen pyrolytischen Graphit (HOPG) aufgebracht wurden, mit Rastertunnelmikroskopie (STM) und Rastertunnelspektroskopie (STS) untersucht. In vorhergehenden Arbeiten waren dicht gepackte Monolagen von $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Gitterkomplexen auf Graphit mittels STM untersucht worden.^[8,9] Durch spektroskopische Untersuchung isolierter, freistehender Gitterkomplexe wollten wir nun die spezifischen elektronischen Ei-

genschaften eines einzelnen Moleküls bestimmen. Arbeiten mit einem ähnlichen Ansatz zur Adressierung von Funktionalitäten in supramolekularen Nanostrukturen wurden kürzlich im Detail beschrieben.^[10,11]

Bei STM-Messungen ist die strukturelle Information eng mit der elektronischen verknüpft,^[12] weshalb die Interpretation von STM-Daten in Bezug auf Moleküleigenschaften teilweise sehr kompliziert ist. Auch würde die rein topographische Abbildung der Van-der-Waals-Oberfläche einer so komplexen Spezies wie der eines $[2 \times 2]$ -Gitterkomplexes sich als nicht sehr hilfreich erweisen, da die Oberflächenabtastung solch einer Vielzahl von Atomen (hier ungefähr 200) zu einem mehr oder weniger konturlosen „Fleck“ mit relativ wenig Aussagekraft führen würde. STS-Messungen können dagegen sehr wohl auf direktem Wege die Lage diskreter molekularer Energieniveaus, und im Besonderen die Lage derjenigen in der Nähe des Fermi-Niveaus, extrahieren. Vorausgesetzt, die zu betrachtenden Energieniveaus liegen nicht zu dicht beieinander, können durch das selektive Ausmessen bestimmter Energieregionen bestimmte Atomgruppen innerhalb eines Moleküls mit bestimmten Funktionalitäten in Verbindung gebracht werden. Um Umwelteinflüsse auf die Systeme zu minimieren, müssen STS-Experimente generell unter sehr spezifischen Bedingungen (atomar saubere Metalloberflächen, Ultrahochvakuum, sehr niedrige Temperaturen) durchgeführt werden.^[13] Es gibt jedoch einige Beispiele von STM-Experimenten, bei denen auch unter Raumtemperaturbedingungen der lokale Nachweis relativer Änderungen elektronischer Eigenschaften in Molekülen (z. B. herrührend von intramolekularen Donor-Acceptor-,^[14a] intermolekularen π - π -^[14b] oder Ladungstransferwechselwirkungen^[14c]) gelang.

Mithilfe eines unter Umgebungsbedingungen betriebenen STM (Eigenbau) ist es uns gelungen, an Einzelmolekülen auf Graphitoberflächen hochaufgelöste STM-Topographiebilder mit gleichzeitig durchgeführten STS-Messungen zu kombinieren und so submolekular aufgelöste Strom-Spannungskennlinien eines $[2 \times 2]$ - $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4$ -Gittermoleküls auf einer HOPG-Oberfläche zu erhalten. Die elektrische Leitfähigkeit von Molekülen ist von fundamentalem Interesse und auch für mögliche Anwendungen von Bedeutung.^[15]

Die Proben wurden durch Aufbringen eines Tropfens einer 10^{-9} M Acetonitrillösung von $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Molekülen auf eine HOPG-Graphitoberfläche hergestellt. Durch wiederholtes Messen unter relativ milden Tunnelbedingungen konnten verschiedene molekulare Anordnungen von $[2 \times 2]$ - $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4$ -Gitterkomplexen auf der Graphitoberfläche beobachtet werden (Abbildung 2). Bei niedriger Bedeckung ordneten sich die Gitterkomplexe entlang der Kristallstufen der HOPG-Oberfläche an. So konnten sogar durchgängige eindimensionale Ketten von einigen 100 nm Länge (Abbildung 2a) und zweidimensionale Anordnungen von dicht gepackten Gitterkomplexen (Abbildung 2b) erhalten werden. Die hochgeordneten zweidimensionalen Strukturen bildeten sich spontan, offensichtlich von einzelnen Nucleationszentren ausgehend, was als das zweidimensionale Äquivalent eines Kristallisationsprozesses angesehen werden kann. Bei noch höheren Verdünnungen wurden wohlgeordnete Verteilungen von isolierten Gitterkomplexen beobachtet, was beachtens-

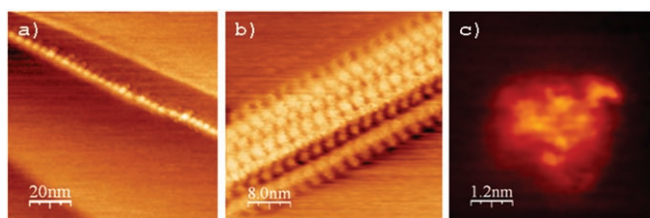


Abbildung 2. STM-Abbildungen von $[2 \times 2]$ - $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4$ -Gitterkomplexen auf HOPG-Graphitoberflächen. a) Bei hohen Verdünnungen ordnen sich die $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Komplexe entlang der Versetzungskanten des Graphits in eindimensionalen Ketten an (Set-Point-Stromstärke 5 pA, Set-Point-Spannung 100 mV). b) Zweidimensionaler Kristall aus $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Molekülen an einer Graphitstufe (Set-Point-Stromstärke 200 pA, Set-Point-Spannung 100 mV). c) Ein isoliertes Gitterkomplexmolekül mit submolekularer Auflösung (Set-Point-Stromstärke 200 pA, Set-Point-Spannung 500 mV).

wert ist, weil bei Raumtemperatur die thermische Beweglichkeit der Moleküle beträchtlich sein sollte; dies veranschaulicht die delicate Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung im vorliegenden System.^[16]

Abbildung 2c zeigt die hochaufgelöste STM-Abbildung eines einzelnen $[2 \times 2]$ - $\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4$ -Gitterkomplexes. Das Molekül erscheint als heller Fleck ($\varnothing \approx 1.7$ nm), umringt von einem weniger scharf konturierten Grenzbereich, der durch Beiträge von elektrostatisch gebundenen BF_4^- -Ionen oder von Lösungsmittelmolekülen erklärt werden kann. Die beobachtete Molekülgröße stimmt mit der röntgenographisch bestimmten Größe (1.65 nm) im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit der STM-Aufnahmen überein.^[7] Im Zentrum der Struktur lässt ein Ensemble von vier etwas helleren Flecken die relative Lage der Cobalt(II)-Metall-Ionen innerhalb des Moleküls erahnen. Eine weitergehende Interpretation der STM-Topographie hinsichtlich der Molekülstruktur ist erwartungsgemäß nicht möglich.

Current imaging tunneling spectroscopy (CITS) sollte weitere Informationen über die elektronischen Eigenschaften von auf Graphit abgeschiedenen $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4]^{8+}$ -Gitterkomplexen liefern. Bei CITS-Techniken, die für die Rastertunnelspektroskopie von Probenoberflächen entwickelt wurden, werden Strom-Spannungs(I-V)-Kennlinien unter Beibehaltung eines konstanten Spitzen-Oberflächen-Abstandes an allen Positionen der Topographieabbildung aufgenommen.^[17–19] Der I-V-Datensatz eines Moleküls kann dann so dargestellt werden, dass er sowohl ein Topographieabbild dieses Moleküls (aufgenommen bei konstantem Tunnelstrom) als auch eine Vielzahl von Abbildungen der an den einzelnen Positionen gemessenen Stromstärken (aufgenommen bei konstanter Spannung) liefert. Dabei ändert sich der Tunnelstromkontrast deutlich, wenn beim Überschreiten von bestimmten Spannungen die Energieniveaus neuer Molekülorbitale mit einbezogen werden. Diese Technik wurde zwar schon erfolgreich auf Halbleiteroberflächen angewendet, ihre Anwendung auf organische Moleküle erwies sich jedoch wegen deren Mobilität oder Instabilität als eher schwierig.^[20] Dennoch sollte ein selektives Abbilden bestimmter Molekülbestandteile möglich sein, wenn es Energiebereiche gibt, in denen Molekülniveaus ausschließlich oder hauptsächlich von Beiträgen bestimmter Atomsubgruppen herrühren.

Wir haben mit CITS die besetzten Energieniveaus eines $[2 \times 2]\text{-Co}^{\text{II}}_4$ -Gitterkomplexes untersucht (d.h., das Potential der Probe relativ zur Tunnelspitze war immer negativ). In Abbildung 3a sieht man eine topographische (d.h. bei kon-

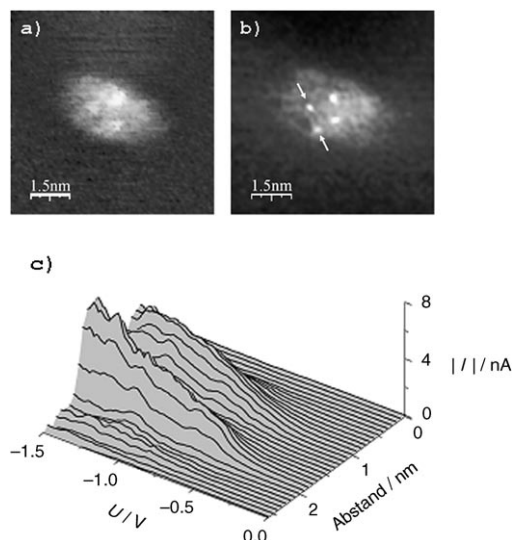


Abbildung 3. a) Topographische Abbildung eines $[2 \times 2]\text{-Co}^{\text{II}}_4$ -Gitterkomplexes. b) Simultan aufgenommene CITS-Abbildung bei -0.942 V : Eine quadratische Anordnung von hellen Punkten mit Punkt-zu-Punkt-Abständen von 0.7 nm ist zu sehen. c) Serie von I-V-Kennlinien, aufgenommen entlang der Linie zwischen den beiden Pfeilspitzen in Abbildung 3b.

stantem Tunnelstrom gemessene) Aufnahme des Gittermoleküls und in Abbildung 3b simultan aufgenommene, lokal aufgelöste Stromstärkewerte bei konstanter Spannung. Der Tunnelwiderstand wurde dabei auf $1\text{ G}\Omega$ eingestellt. Während die topographische Abbildung 3a kaum strukturiert ist, lässt die CITS-Abbildung 3b eine Substruktur von vier quadratisch angeordneten hellen Flecken als Resultat eines lokal stark erhöhten Tunnelstroms erkennen. Abbildung 3c zeigt die Serie der I-V-Kennlinien, die an den 32 äquidistanten Positionen entlang der Linie zwischen den zwei Pfeilen in Abbildung 3b gemessen wurden; der Beitrag des von der Graphitoberfläche stammenden Untergrundstroms wurde korrigiert. Es ergeben sich klar zwei Grate erhöhten Tunnelstroms mit einem Abstand von ungefähr 0.7 nm , was genau der Entfernung zweier benachbarter Cobalt(II)-Ionen im Gittermolekül entspricht.^[7]

Da die Abstände der lokalen Maxima des Tunnelstroms in den CITS-Aufnahmen mit den Co-Co-Abständen im Gittermolekül übereinstimmen, schlussfolgern wir, dass die lokalen Maxima der elektronischen Zustandsdichte an den Positionen der Cobalt(II)-Ionen, d.h. an den Kreuzungspunkten des quadratischen molekularen Gitters, liegen. Es ist zu bemerken, dass trotz der erreichten hohen Auflösung keinerlei Hinweise auf Beiträge der Bis(bipyridyl)pyrimidin-Liganden beobachtet wurden. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die elektronischen Zustände dieses Ligandentyps so weit vom Fermi-Niveau E_F entfernt liegen, dass keine wesentlichen Beiträge zum Tunnelstrom bei Spannungen oberhalb des

Grenzwerts unserer Messungen von -1.5 V zu erwarten sind.^[19,21–24] DFT-Rechnungen bestätigen diese Annahme (siehe unten).

Abbildung 3c zeigt, dass der Tunnelstrom an den Positionen der Cobalt(II)-Ionen unterhalb eines Schwellenwerts von ungefähr -0.6 V relativ abrupt einsetzt. Dies ist in der dreidimensionalen Darstellung der lokal aufgelösten Tunnelströme bei unterschiedlichen Tunnelspannungen noch klarer zu sehen (Abbildung 4).

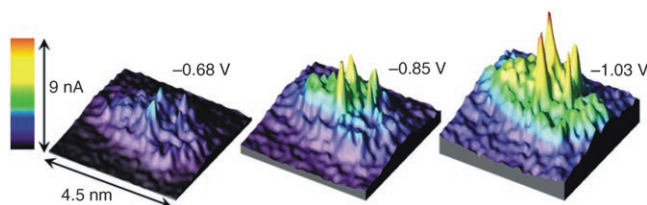


Abbildung 4. Eine Reihe von 3D-Tunnelstrom-CITS-Aufnahmen des zentralen Bereichs von Abbildung 3b bei verschiedenen Tunnelspannungen.

Die DFT-Rechnungen zeigen, dass die HOMOs von Co-d-Zuständen gebildet werden. Die Energielücke zwischen HOMO und LUMO wurde in diesen Rechnungen zu 0.53 eV bestimmt. Das Gitterkomplexmolekül mit seinen acht positiven Ladungen ist stark elektronegat, daher ist es sinnvoll anzunehmen, dass das Fermi-Niveau des Moleküls sich energetisch in der Nähe des LUMOs befindet. Dies würde den experimentell beobachteten, starken Anstieg des Tunnelstroms bei -0.6 eV erklären, da bei dieser Spannung das HOMO am Tunnelprozess teilnimmt. Im Folgenden beziehen sich alle Energien auf das Fermi-Niveau. Die höchsten drei besetzten Molekülorbitale sind quasi-entartet, da sie nur wenige meV voneinander entfernt sind. Ihnen folgen zwei Zustände bei -0.55 und -0.60 eV sowie einige Gruppen von Zuständen bei ungefähr -0.62 und -0.67 eV . Unterhalb von -0.7 eV tritt eine Energielücke von über 0.3 eV auf, bis die verbleibenden Zustände mit d-Charakter bei -1 eV wieder einsetzen. Wie in Abbildung 5a zu sehen, sind all diese Zustände um die kristallographischen Positionen der Cobalt(II)-Ionen herum lokalisiert. Die Abbildung zeigt die Überlagerung der Molekülstruktur mit den oben genannten Molekülorbitalen in einem Energieintervall zwischen Fermi-Niveau und -0.7 eV (in rot) und einen farbkodierten Konturplot der Elektronendichte in diesen Orbitalen in der Ebene parallel zu den Cobalt(II)-Ionen als weißes Halo. Eine dreidimensionale Version der Elektronendichteabbildung in derselben Farbkodierung ist in der oberen Reihe von Abbildung 5b dargestellt. Dabei werden zwei unterschiedliche Energiefenster gezeigt: Das erste deckt den Bereich zwischen E_F und dem HOMO (-0.55 eV) ab, das zweite den der Zustände zwischen E_F und allen Zuständen mit d-Charakter (-1.0 eV). Da DFT-Rechnungen Energielücken systematisch unterschätzen, fällt auch in unseren Berechnungen die HOMO-LUMO-Lücke verglichen mit dem experimentell erhaltenen Wert um 150 meV zu klein aus. Nimmt man die Tersoff-Hamann-Näherung als gültig an, dann sollte die theoretische Verteilung im Bereich von E_F bis -0.55 eV der CITS-Aufnahme bei

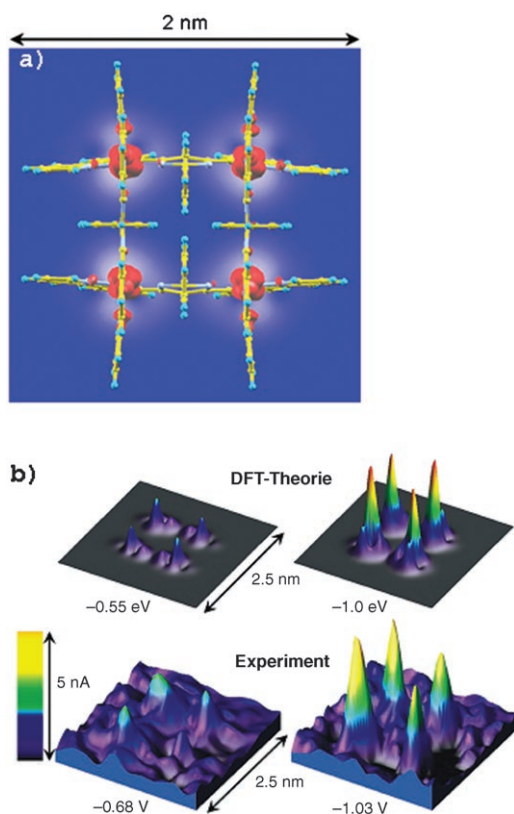


Abbildung 5. a) DFT-Rechnungen der besetzten Orbitale im Energiebereich zwischen E_F und -0.7 eV sowie die Elektronendichteverteilung in Überlagerung mit den Einkristallröntgenstrukturdaten. b) Dreidimensionale Abbildung der mittels DFT errechneten Elektronendichteverteilung zwischen E_F und -0.55 eV sowie zwischen E_F und -1 eV (obere Reihe). Unten: Zentraler Bereich der CITS-Aufnahmen aus Abbildung 4.

-0.7 eV entsprechen. Die untere Reihe der Abbildung 5b zeigt den zentralen Bereich der CITS-Aufnahmen aus Abbildung 4 mit subtrahiertem Untergrund. Die Übereinstimmung mit den Elektronendichteverteilungen aus den DFT-Rechnungen ist sehr überzeugend. Natürlich war es uns in diesem Stadium noch nicht möglich, die Molekül-Substrat-Wechselwirkung quantitativ mit einzubeziehen, was eine zusätzliche Erklärung für die Abweichungen der Theorie von den experimentellen Daten sein kann.

Die chemische Intuition lässt vermuten, dass die schwächsten Bindungen im Molekül, d.h. die Metallkoordinationsbindungen, die Molekülorbitale um die Fermi-Kante herum dominieren sollten, was durch einen Vergleich der Messungen mit den DFT-Rechnungen bestätigt wird. Damit sollte es nun generell möglich sein, mit STS-Messungen Metallzentren innerhalb komplexer (supra)molekularer Einheiten – sogar wenn sie durch viel umgebendes organisches Material eingeschlossen und damit verdeckt sind – spektroskopisch herauszufiltern und direkt zu adressieren.

Wir konnten $[2 \times 2]\text{-Co}^{\text{II}}_4$ -Gitterkomplexe auf Graphitoberflächen abscheiden und mittels STM- und STS-Techniken in submolekularer Auflösung abbilden. Bei hohen Verdünnungen ordnen sich die Moleküle bevorzugt entlang der Kristallstufen der Graphitoberfläche an. Die experimentell

beobachteten Abmessungen einzelner, isolierter Moleküle stimmen mit den Werten aus Einkristallröntgendiffraktionsstudien überein. STS-Messungen bei Raumtemperatur ermöglichten eine direkte Adressierung der Metallzentren an den erwarteten Positionen innerhalb der supramolekularen Architektur. Die Lage dieser Positionen wurde durch DFT-Rechnungen bestätigt. Es ist zu erwarten, dass spektroskopische Einzelmolekültechniken wie CITS, gemeinsam mit Techniken wie mechanisch kontrollierten Bruchkontakten^[25] oder spinpolarisierten STM-Messungen,^[26] in Zukunft wichtige Werkzeuge zum erfolgreichen Aufbau und zur kontrollierten Manipulation von elektronisch aktiven Architekturen auf molekularer Basis sein werden.

Experimentelles

STM-Messungen: Alle Messungen wurden bei Umgebungsbedingungen mit einem selbstgebauten STM-Kopf durchgeführt, der auf niedrige Drift optimiert war. Die Ansteuerung erfolgte mit einer kommerziellen Regelelektronik (RHK Technology). Zunächst wurde ein HOPG-Substrat frisch gespalten und mit dem Tunnelmikroskop abgebildet, um die Auflösung der Spitze zu charakterisieren. Abstände wurden durch die Atomabstände der HOPG-Oberfläche geeicht. Nach der Charakterisierung der Graphitoberfläche wurde ein Tropfen einer ca. 10^{-9} M Lösung der Moleküle aufgebracht und nach kurzer Reaktionszeit wieder entfernt. Bei den STM-Topographiemessungen wurden Tunnelströme zwischen 5 und 200 pA und Vorspannungen zwischen ± 50 und ± 500 mV verwendet. Die Rasterfrequenz wurde zwischen 2 und 5 Hz variiert, die Pixelauflösungen betrugen 256×256 Punkte für die Topographie und 128×128 Punkte für die STS-Messungen. Im STS-Modus wurden Strom-Spannungskurven simultan mit einer Konstantstrom-STM-Abbildung mithilfe der Methode der unterbrochenen Regelschleife (interrupted-feedback loop) aufgenommen. Der Spannungsbereich lag hier typischerweise zwischen -1.5 und 0.1 V relativ zum Potential der Tunnelspitze. Tunnelwiderstände in der Größenordnung von 1 G Ω wurden eingestellt. Die Tunnelspitzen waren mechanisch geschnittene Pt-Ir (90:10)-Drähte mit einem Durchmesser von 0.25 mm. Die Abbildungen 2, 3a, b, 4 und 5 wurden mithilfe des Programms WSxM (Nanotec Electrónica, Madrid) hergestellt. Das $[\text{Co}^{\text{II}}_4\text{L}_4](\text{BF}_4)_8$ -Molekül wurde wie bereits beschrieben synthetisiert.^[7]

DFT-Rechnungen: Die First-Principles-Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Naval Research Laboratory Molecular Orbital Library (NRLMOL), das eine All-Electron-Implementierung der DFT ist, durchgeführt. NRLMOL kombiniert große Gauß-Orbital-Basissätze, numerisch präzise Variationsintegration und eine analytische Lösung der Poisson-Gleichung, um in selbstkonsistenter Weise Potentiale, Säkularmatrizen, Gesamtenergien und Hellmann-Feynman-Pulay-Kräfte präzise zu bestimmen.^[27] Ausgehend von der Röntgenstruktur haben wir ein einzelnes $\text{Co-[}2 \times 2\text{]-Gittermolekül}$ ohne Gegenionen für die Berechnung erzeugt. Dies ergab einen Cluster von 228 Atomen, der für die DFT-Rechnung verwendet wurde. Um den Rechenaufwand zu reduzieren, verwendeten wir eine D_{2h} -Symmetrie des isolierten Clusters. Der Basissatz für jedes Co-Atom enthielt elf s-artige, fünf p-artige und vier d-artige kontrahierte Gauß-Orbitale mit 20 Exponenten im Bereich von 0.048 bis 4.2×10^6 . Stickstoff und Kohlenstoff hatten die gleiche Zahl von kontrahierten Orbitalen (acht s-, vier p- und drei d-Orbitale), mit 13 nackten Gauß-Orbitalen zwischen 0.094 und 5.17×10^4 für N und 12 nackten Gauß-Orbitalen zwischen 0.077 und 2.22×10^4 für C. Schließlich hatte der Wasserstoff sechs s-artige, drei p-artige und ein d-artiges Orbital mit sechs Exponenten zwischen 0.074 und 77.84 . Für alle Orbitale, die keinem Atomorbital entsprachen, verwendeten wir die weitestreichenden einfachen Gauß-Orbitale. Dieser Basissatz ergab eine Gesamtzahl von 3372 Orbitalen für jede Sym-

metriedarstellung des vollständigen Clusters. Die Berechnungen wurden mithilfe der verallgemeinerten Gradientennäherung von Perdew, Burke und Ernzerhof^[28] für das Austausch- und Korrelationsfunktional für den geladenen 8⁺-Zustand durchgeführt. Die selbstkonsistente Ladungsdichte wurde aus einer spinpolarisierten Rechnung mit antiferromagnetischer Ordnung der Co-Atome auf einem dichten Gitter im realen Raum bestimmt. Die Abbildung entspricht einer Schnittebene parallel zu den Co-Atomen in einem Abstand von 7 Å.

Eingegangen am 4. August 2005

Online veröffentlicht am 28. November 2005

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Oberflächenchemie · Rastersondenverfahren · Selbstorganisation · Supramolekulare Chemie

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry. Concepts and Perspectives*, VHC, Weinheim, **1995**, Kap. 9 und S. 200; b) J.-M. Lehn, *Science* **2002**, 295, 2400; J.-M. Lehn, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2002**, 99, 4763.
- [2] M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3644; M. Ruben, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 1620; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 1594.
- [3] Strukturelle Eigenschaften: P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, J. Fischer, M.-T. Youinou, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2284; P. N. W. Baxter, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1978; M. Barbiou, J.-M. Lehn, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 10257.
- [4] Optische Eigenschaften: M. Ruben, J.-M. Lehn, G. Vaughan, *Chem. Commun.* **2003**, 1338.
- [5] Magnetische Eigenschaften: O. Waldmann, J. Hassmann, P. Müller, G. S. Hanan, D. Volkmer, U. S. Schubert, J.-M. Lehn, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 3390; E. Breuning, M. Ruben, J.-M. Lehn, F. Renz, Y. Garcia, V. Ksenofontov, P. Gütllich, E. Wegelius, K. Rissanen, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 2563; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 2504; M. Ruben, E. Breuning, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, F. Renz, P. Gütllich, G. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 4422; M. Ruben, U. Ziener, J.-M. Lehn, V. Ksenofontov, P. Gütllich, G. B. M. Vaughan, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 94.
- [6] Elektronische Eigenschaften: a) M. Ruben, E. Breuning, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4312; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4139; b) M. Ruben, E. Breuning, M. Barboiu, J.-P. Gisselbrecht, J.-M. Lehn, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 291; D. M. Bassani, J.-M. Lehn, S. Serroni, F. Puntoriero, S. Campagna, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 5936.
- [7] J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 1421.
- [8] A. Semenov, J. P. Spatz, J.-M. Lehn, C. H. Weidl, U. S. Schubert, M. Möller, *Appl. Surf. Sci.* **1999**, 144–145, 456; A. Semenov, J. P. Spatz, M. Möller, J.-M. Lehn, B. Sell, D. Schubert, C. H. Weidl, U. S. Schubert, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2701; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2547.
- [9] U. Ziener, J.-M. Lehn, A. Mourran, M. Möller, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 951.
- [10] S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Chem. Soc. Rev.* **2003**, 32, 139.
- [11] P. Samorí, *Chem. Soc. Rev.* **2005**, 34, 551.
- [12] Ó. Paz, I. Brihuega, J. M. Gómez-Rodríguez, J. M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 056103.
- [13] a) W. Ho, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 11033; b) P. Wahl, L. Diekhöner, M. A. Schneider, L. Vitali, G. Wittich, K. Kern, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 93, 176603.
- [14] a) A. Miura, Z. Chen, H. Uji-i, S. De Feyter, M. Sdanowska, P. Jonkhejm, A. P. H. J. Schenning, B. Mejer, F. Würthner, F. C. De Schryver, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14968; b) A. Gesquiere, S. De Feyter, F. C. De Schryver, *Nano Lett.* **2001**, 1, 201; c) F. Jäckel, M. D. Watson, K. Müllen, J. P. Rabe, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 188303.
- [15] S. Datta, W. Tian, S. Hong, R. Reifenberger, J. I. Henderson, C. P. Kubiak, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 79, 2530; R. E. Palmer, Q. Guo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 4275.
- [16] J. V. Barth, J. Weckesser, C. Cai, P. Günter, L. Bürgi, O. Jeandupeux, K. Kern, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1285; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1230.
- [17] R. J. Hamers, R. M. Tromp, J. E. Demuth, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 1974.
- [18] S. Novokmet, M. S. Alam, V. Dremov, F. W. Heinemann, P. Müller, R. Alsasser, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 813; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 803.
- [19] A. M. Ako, H. Maid, S. Sperner, S. H. H. Zaidi, R. W. Saalfrank, M. S. Alam, P. Müller, F. W. Heinemann, *Supramol. Chem.* **2005**, 17, 315.
- [20] M. Rivera, R. L. Williamson, M. J. Miles, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1996**, 14, 1472.
- [21] Z. Klusek, W. Kozłowski, *J. Electr. Spect. Relat. Phenom.* **2000**, 107, 63.
- [22] D. P. E. Smith, *J. Vac. Sci. Technol. B* **1991**, 9, 1119.
- [23] H. Nejoh, *Appl. Phys. Lett.* **1990**, 57, 2907.
- [24] M. Shigeno, M. Ohmi, M. Sugino, W. Mizutani, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, 199, 141.
- [25] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **1997**, 278, 252.
- [26] M. Bode, *Rep. Prog. Phys.* **2003**, 66, 523; A. R. Smith, R. Yang, W. R. L. Lambrecht, A. Dick, J. Neugebauer, *Surf. Sci.* **2004**, 561, 154.
- [27] M. R. Pederson, K. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **1990**, 41, 7453; K. A. Jackson, M. R. Pederson, *Phys. Rev. B* **1990**, 42, 3276; D. V. Porezag, M. R. Pederson, *Phys. Rev. A* **1999**, 60, 2840; M. R. Pederson, D. V. Porezag, J. Kortus, D. C. Patton, *Phys. Status Solidi B* **2000**, 217, 197.
- [28] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.