



# Klein, aber oho: was die Nanowissenschaft von der Chemie lernen kann\*\*

Roald Hoffmann\*

Cluster · Nanoschichten · Nanowissenschaften · Oberflächen

**N**anostrukturen, angesiedelt irgendwo zwischen Modescheinung und revolutionärem Material, bevölkern inzwischen die populäre, die wissenschaftliche, die Science-Fiction- und die Patentliteratur. Das Forschungsgebiet ist hinreichend interdisziplinär, und Materialien, Prozesse und Know-how auf der Nanoskala sind durch Physik, Chemie und alle möglichen Ingenieursrichtungen beeinflusst. Der Hype ist außergewöhnlich, aber die Substanz ist da: Die Mesoskala in Struktur und Dynamik der Materie, die so lange von der Chemie vernachlässigt war, wird nun Stück für Stück aufgefüllt.

Ich habe das Forschungsgebiet viel zu spät betreten (so-wohl vom Alter als auch vom Antrieb her) – zu spät, um den Hype zu genießen, und auch, das muss gesagt sein, zu spät, um nennenswert beizutragen. Ich bin hier ein Außenseiter, so wie es mein Schicksal zu sein scheint, so wie es in der organischen, der anorganischen und der Festkörperchemie war, und auch in der Oberflächen- und der Hochdruckwissenschaft. Der Außenseiter hat immer Schwierigkeiten – er oder sie verfügt nicht über dieses „implizite Wissen“ des Gebiets, wie es Michael Polanyi formulierte,<sup>[1]</sup> jene subtilen Annahmen, Beschränkungen und Konventionen, die es dem Insider, dem Experten, erlauben, in einem Vortrag eine flüchtig skizzierte Folie hinzuzuwerfen, die nur ein paar technische Begriffe erwähnt, aber sicherstellt, dass alle Zuhörer wissen, worum es geht. Aber der Außenseiter kann auch im Vorteil sein, denn er wird quasi zwangsläufig Verbindungen zu anderen Richtungen herstellen, im Versuch zu verstehen, was denn nun in jenem neuen Gebiet vor sich geht. Es geht gar nicht darum, des Kaisers neue Kleider zu enthüllen, sondern (zumeist zu Beginn und fast verzweifelt) Verbindungen zum eigenen Er-

fahrungsschatz zu knüpfen, um hoffentlich etwas Interessantes zu sagen zu haben. Und um sich nicht zum Narren zu machen.

Erkenntnis ist ein wunderbares Konstrukt, wahrlich ein Haus mit vielen Wohnungen.<sup>[2]</sup> In der Tat, ein modernes verlinktes Haus, in dem jede Wohnung mit jeder anderen verbunden ist. In diesem Essay werde ich einige solcher Verbindungen zwischen Chemie und Nanowissenschaft anreißen, so wie sie sich für mich darstellten, als ich mit eigenständiger Forschung auf diesem Gebiet begann. Dies ist kein professioneller Aufsatz, sondern eine inoffizielle Besinnung. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass ich grobe Vereinfachungen gemacht habe. Und was ich sage, sage ich in einfacher Sprache und provokativ. Die *Angewandte Chemie* hat es eingerichtet, dass Sie mich und die Community, anonym oder kenntlich, berichtigen können.<sup>[3]</sup>

## Die meisten Nanopartikel sind nicht nackt

Es hat eine Weile gedauert, bis mir bewusst wurde, dass wenn Leute von CdSe-Nanoschichten und -Nanoclustern sprechen (dies nur einer meiner persönlichen Zugänge zu Nanostrukturen; und ich bin Taeghwon Hyeon sehr dankbar für seine Hilfestellungen), sie in Wirklichkeit meinen, dass solche Lagen und Cluster durch geeignete „surfactants“, Tenside, stabilisiert sind.

Ich hätte es wissen müssen, dass diese Nanoobjekte in nackter Form viel zu reaktionsfreudig wären, um zu überdauern. Aber ich hatte nie Nanopartikel hergestellt, noch nicht einmal kolloidales Gold. Und so hatte ich die Reaktionsschritte und -partner übersehen, die jene bestimmte Morphologie erzeugten und nicht eine andere. Ohne das implizite Wissen fiel ich auf die hübschen Cartoons herein. Wäre ich mit der Originalliteratur aufgewachsen, hätte ich gewusst, dass es darin viel über die absolute Notwendigkeit von Liganden gibt, nicht nur für die Synthese, sondern auch für das Überdauern der Nanopartikel.<sup>[4–7]</sup> Wir wissen viel; es gibt direkte NMR-<sup>[8,9]</sup> und IR-Untersuchungen<sup>[10]</sup> von Liganden, die an Nanopartikel gebunden sind, die einer Untersuchung der Bindung und Loslösung der Liganden in Echtzeit ermöglichen.<sup>[11]</sup> Und Leute finden kreative chemische Wege, Liganden von den Oberflächen von Nanokristallen zu entfernen.<sup>[12]</sup>

Der Grund für die Einschränkung „meiste“ in der Überschrift dieses Abschnitts ist natürlich, dass es in unserem

[\*] Prof. R. Hoffmann  
Department of Chemistry and Chemical Biology  
Cornell University, Baker Laboratory  
Ithaca, NY 14853 (USA)  
E-Mail: rh34@cornell.edu  
Homepage: <http://www.roaldhoffmann.com>

[\*\*] Ich danke der National Science Foundation für die jahrelange Unterstützung meiner Arbeit (CHE-0910623). Xiao-Dong Wen aus meiner Gruppe danke ich für seine exzellente Forschung zur Rolle der Dimensionalität in der Chemie und Physik. Taegwhon Hyeon hat uns in die wunderbare Welt der CdSe-Nanostrukturen eingeführt, und ich bin ihm dankbar für Diskussionen, Kommentare und Literaturverweise. Richard Dronskowski, Neil Ashcroft, Prasad Dasari, Chris Henley, Andreas Hermann, Will Dichtel, Lars Kloo und Ji Feng trugen äußerst nützliche Kommentare zu diesem Essay bei.

Universum sehr wohl sehr viele kinetisch stabile Nanoobjekte gibt. Zum einen gehören die meisten der etwa 70 Millionen synthetisierten organischen Verbindungen in diese Kategorie, nämlich jene, die molekulare Kristalle bilden. Einige  $(CH)_n$ - und  $(BH)_n^{q-}$ -Cluster sind recht stabil, genauso wie Übergangsmetalcluster (gebunden an Carbonyl- und Cyclopentadienylgruppen) und die Familie nackter Hauptgruppencluster, die als Zintl-Ionen bekannt ist (mehr davon später). Aber die Community in den Nanowissenschaften, in ihrem Glauben an den Kult des Neuen, bevorzugt es, „normale“ Moleküle nicht als Nanoobjekte anzusehen. Gut denn, auch unter den mehr herkömmlichen Nanostrukturen finden wir in Fullerenen, Nanoröhren und Graphen einigermaßen stabile „nackte“ Objekte. Das gleiche trifft auf abgeschälte Einzellagen von intrinsischen Sandwichstrukturen zu, so wie etwa die  $MS_2$ -Systeme (wobei M ein Übergangsmetall ist).

Eine Klasse von Nanoobjekten, deren ich mir nicht so sicher bin, sind die bemerkenswerten plasmonischen Nanostrukturen – metallische Nanostrukturen, die mit einer beeindruckenden Formenvielfalt aufwarten.<sup>[13–15]</sup> Ob mithilfe von Keimen oder durch Template, werden sie immer in der Gegenwart verschiedener Liganden/Basen/Reduktionsmittel synthetisiert, die für die Herstellung entscheidend sind. Einige, vielleicht sogar viele dieser Moleküle müssen an der Oberfläche der plasmonischen Nanostrukturen aufgefunden werden können. Vielleicht werden sie sogar für sensorische oder katalytische Funktionen benötigt. Es ist daher überhaupt nicht klar, dass man sie vollkommen entfernen sollte, und somit ist die Frage nach nackter Stabilität vielleicht gänzlich nebensächlich.

## Reaktivität

Im Allgemeinen werden niedrig-dimensionale Nanoobjekte, mit Ausnahme der obig erwähnten, sehr wahrscheinlich sehr reaktionsfreudig sein. Seien es nulldimensionale (0D) Cluster, eindimensionale (1D) Ketten oder zweidimensionale (2D) Schichten: Indem wir sie aus einem dreidimensionalen (3D) Festkörper herausschneiden, und dies nicht entlang „Dispersionswechselwirkungen“, sondern durch das Aufbrechen von Bindungen, fügen wir dem Molekül große energetische Gewalt zu. Die treibende energetische Kraft, die ursprüngliche Struktur, kovalent oder ionisch gebunden, wiederherzustellen, ist gewaltig – im Zeitalter allgegenwärtiger Rechenkraft sollten alle unsere Studenten für sich selbst herausfinden, just wie viel Energie  $ZnO$ -Drähte oder  $ZnO$ -Schichten gewinnen können, indem sie sich zum dreidimensionalen Festkörper zusammensetzen.

Wir erzeugen auch Reaktivität. Wenn wir einen kovalenten Festkörper wie Silicium zerteilen, erzeugen wir hängende Bindungen, 1-Elektronen-Radikale. Wenn wir eine etwas mehr ionische III-V-Verbindung (oder allgemein  $N$ -(VIII- $N$ ) zerteilen,<sup>[16]</sup> erzeugen wir Säure- und Base-Reaktionsfähigkeit, jeweils am Ort des III- bzw. V-Elements.

Wie soll eine unberührte Nanostruktur vom Typ  $N$ -(VIII- $N$ ) auf ihre energetische Instabilität und kinetische Reaktivität reagieren?

## Erster Versuch an Dimensionalität

Bevor ich versuche, diese Frage zu beantworten, sollte ich mich besser jenen Problemen stellen, die ich durch das laxen Schreiben von a) 0D, 1D, 2D, 3D und b) „das Aufbrechen von Bindungen“ heraufbeschworen habe. Denn weder Dimensionalität noch chemische Bindungen sind einfach; ich werde mich hier mit der Diskussion der letzteren zurückhalten, aber werde in diesem Essay noch viel über Dimensionalität zu sagen haben. Und das muss so sein, denn dieses Konzept ist so grundlegend für die Nanowissenschaften.

Die meisten Experimente unter Umgebungsbedingungen (in Druck und Temperatur) definieren „Dimension“ durch gesunden Menschenverstand, mittels einer unausgesprochenen Abgrenzung eines Objekts, indem Verbindungen durch Dispersionskräfte oder elektrische Multipole nicht als Bindungen betrachtet werden; Wasserstoffbrücken sind ein strittiges Niemandsland.

Dieser letzte Satz bietet sich einer dekonstruktivistischen Analyse geradezu an – denn die Trennung zwischen „echten“ chemischen Bindungen und Dispersionswechselwirkungen wird von den Anhängern der „Quantum Theory of Atoms in Molecules“ (QTAIM) kategorisch infrage gestellt.<sup>[17]</sup> Und seine Aussage nimmt die Existenz einer Struktur an, welche heutzutage, für Moleküle mit mehr als 10 Atomen, fast ausschließlich von Röntgen- oder Neutronenbeugungsexperimenten stammt, in einer Auflösung von 0.01 Å. Ein interessantes Faktum für einen Chemiker, der von mehr als 700 000 Röntgenstrukturen in der Cambridge Structural Database und ca. 150 000 inorganischen Strukturen in der entsprechenden Datenbank (ICSD) weiß, ist, dass strukturelle Information in den Nanowissenschaften *selten* von der Röntgenbeugung von Einkristallen stammt.

Selbst wenn man nichts über Dispersionswechselwirkungen wüsste, und ohne die jahrzentelange Tradition in der Chemie, Dispersionskräfte konzeptuell von chemischen Bindungen zu trennen, könnte man (so man eine Struktur zur Hand hat) stets ein Histogramm der Abstände aller Atome von einem gewissen Atom erstellen – das Gitteräquivalent zur radialen Verteilungsfunktion in Flüssigkeiten.

Die strukturelle Zweidimensionalität von Graphit stammt von just solchen Histogrammen – ein gegebenes Kohlenstoffatom in Graphit hat drei nächste Nachbarn bei 1.42 Å, sechs bei 2.46 Å und drei weitere bei 2.84 Å, alle innerhalb derselben Schicht, und alle näher gelegen als die kürzeste Verbindung zwischen Graphenschichten (mehr als 3.3 Å). Die Eindimensionalität von isotaktischem Polyethylen würde gleichermaßen ein Verhältnis von 2:1 oder mehr zwischen dem ersten Van-der-Waals-Kontakt und dem kleinsten C-H- oder C-C-Abstand innerhalb der Kette aufweisen. Ebenso könnte man auch im reziproken Raum nach Dimensionalität suchen, in den Abständen zwischen den ersten Beugungsmaxima eines Kristalls.

Ich werde noch zweimal auf die Frage der Dimensionalität zurückkommen und dabei versuchen, strukturelle und elektronische Aspekte ihrer Definition zu trennen. Hier will ich nur die erste von vielen Zweideutigkeiten erwähnen, die viel mit unserer Umgebung von  $P=1$  atm zu tun hat, in der wir uns täglich aufzuhalten (Fahrradreifen, Tiefseetauchen, das

Haber-Bosch-Verfahren und die Marsoberfläche erweitern unseren Horizont in dieser Hinsicht). Was ist die Dimensionalität, sagen wir, einer Probe von Xe? In der Gasphase bei  $P=1$  atm und  $T=298$  K sind die Xe-Atome im Durchschnitt etwa 37 Å voneinander entfernt. Das Gas ist makroskopisch, ergo 3D, aber ich denke, niemand würde bestreiten, dass es effektiv 0D ist, besteht es doch aus schwach wechselwirkenden Atomen. In festem Xe bei  $T=5$  K ist der Xe-Xe-Abstand im fcc-Gitter 4.34 Å.<sup>[18]</sup> Der Festkörper ist durch starke Van-der-Waals-Anziehung zwischen den Atomen geprägt (siehe die hohe Schmelztemperatur von  $T=161$  K), aber ich würde sagen, es ist immer noch effektiv 0D. Aber nun komme ich in Schwierigkeiten: Unter Druck, bei ca. 130 GPa, wird Xe metallisch.<sup>[19]</sup> Bei diesem Druck ist der durchschnittliche Xe-Xe-Abstand 2.93 Å. Und klar ist, ein Metall ist 3D. Also: Bei welchem Xe-Xe-Abstand wird aus 0D nun 3D? Ich kann Ihnen keine Antwort geben, außer „Da haben Sie eine gute Frage gestellt“.

Es wird klar, dass ein oder mehrere dicke Wälzer über etwas scheinbar so Einfaches wie Dimensionalität geschrieben werden sollten. Jay Siegel hat mich zurecht wegen meiner engstirnigen Aussage gescholten, jedes Molekül auf null Dimensionen herabzustufen. Natürlich ist die lokale Dreidimensionalität eines jeden nicht-planaren Moleküls entscheidend – wir würden das wunderbarste intellektuelle Gerüst, das ich kenne, das der organischen Stereochemie, vermissen, wenn diese kleinen Viecher nicht dreidimensional wären. Michael O’Keeffe, ein Experte des Wesens der Chemie, erinnert mich daran, Dimensionalität und Periodizität zu trennen, mit den Worten: „Eine eindimensionale Kette (eine 1-periodische Struktur) hat recht langweilige Symmetrien. Aber eine dreidimensionale Kette hat reichhaltige Symmetrien.“

Es wird mehr über Dimensionalität zu sagen sein, seien Sie sich sicher. Aber lassen Sie mich zu der Frage zurückkehren, wie ein Nanoobjekt auf diese harschen Bedingungen seiner Zeugung reagiert, auf relative energetische Instabilität und stark erhöhte Reaktivität.

### **Stabilisierung – intrinsisch, und mit ein wenig Hilfe chemischer Freunde**

Auf sich allein gestellt werden Nanostrukturen, herausgetrennt aus einer bevorzugten Festkörperstruktur durch Aufbrechen kovalenter, ionischer oder Donor-Akzeptor-Bindungen, versuchen, sich „selbst zu heilen“. Im Experiment kann diese Response stückweise (spektroskopisch) in der Tiefdruck-Gasphase oder in kalten inerten Gasmatrices studiert werden. Man kann auch viel über das, was passieren wird, in der Literatur zur Oberflächenphysik im Hochvakuum lernen – und ich werde darauf in späteren Abschnitten im Detail zurück kommen.

Wenn das Nanoobjekt (sei es ein Teilchen, Polymer oder ein Film) kinetisch instabil ist, mit sauren und/oder basischen Reaktionsstellen, dann kann es durch externe Moleküle, Basen und/oder Säuren stabilisiert werden, indem letztere kovalente oder Donor-Akzeptor-Bindungen herstellen. Zu viel Stabilisierung wird weiteres Wachstum verhindern; zu

wenig Stabilisierung den Kollaps zum Festkörper nicht aufhalten. Die Hauptrolle des Liganden ist es, die Anhäufung des Nanoteilchens zu kontrollieren. Diese Kontrolle wird dynamisch ausgeübt, durch das Andocken und Ablösen der Liganden. Sowohl thermodynamische (Gibbs-Energien) als auch kinetische Faktoren (Aktivierungsenergien) spielen in dieser Dynamik eine Rolle. Falls der Ligand ein Tensid ist, mit aktiven hydrophilen und hydrophoben Regionen, spielen auch diese Neigungen, durch Kontrolle von Nukleation und Wachstum, eine wichtige Rolle in der Synthese von Nanopartikeln. Genau wie in der homogenen Katalyse hängt viel vom Feintuning der Liganden ab.

Ich werde noch mehr darüber zu sagen haben, was die Chemie uns über Reaktivität, Säure-Base-Charakter und die zu erwartenden Strukturänderungen reiner und stabilisierter Nanoobjekte lehren kann. Hier möchte ich meine Hartnäckigkeit im Umgang mit dem Begriff „Ligand“ anstatt „Tensid“ rechtfertigen. Der Tensid-Charakter eines Liganden, mit einem typischen hydrophilen und hydrophoben Teil, ist ganz sicher wichtig für die Kinetik der Bildung und für die sterische Stabilisierung des Nanoteilchens. Aber durch die Betonung der hydrophilen Kopfgruppe, die an das Nanoteilchen bindet, verschleiert die Nomenklatur in gewisser Weise die Tatsache, dass die meisten Nanoobjekte, besonders jene aus N-(VIII–N)-Verbindungen, sowohl Reaktionsstellen mit Lewis-Base- als auch mit Lewis-Säure-Charakter aufweisen. Und jene dann jeweils nach Säure- und Base-Reaktionspartnern suchen.

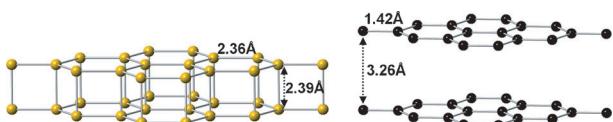
Die Liganden, die so viel Halbleiter-Nanowissenschaft möglich gemacht haben, sind zumeist Lewis-Basen. Lewis-Säuren, weniger beachtet, sind ebenfalls zugegen, nicht zuletzt jene Protonen, die in wässriger Lösung von Hydronium-Ionen abstammen. Oder der positive Wasserstoff, der in organischen Säuren an Sauerstoff bindet, falls diese als Tenside benutzt werden. Und schließlich eine wichtige Klasse von Nanostrukturen, oft katalytisch aktive Metalcluster, die durch saures AlCl<sub>3</sub> stabilisiert werden.<sup>[20]</sup> Vielleicht könnte das Studium von mehr Lewis-Säure-Liganden nutzbringend sein.

### **Ein Zwischenspiel: Silicen**

Wir wissen von Graphen-Multischichten und der Einzelschicht und ihrer faszinierenden Physik. Es gibt eine stetig wachsende Zahl an Publikationen über das entsprechende Si-Analogon, Silicen.<sup>[21]</sup> Und diese Publikationen sprechen über Silicen, als wäre es Graphen. Zum Teil ist das ein Versuch, sich an das geheimnisvolle Graphen anzuhängen, aber zum Teil röhrt es von einem mangelnden Verständnis von Chemie.<sup>[22]</sup> Ich mache nicht oft kategorische Aussagen, aber ich werde behaupten, dass eine reine freistehende Einzelschicht von Silicen (oder eine Si-Nanoröhre) niemals produziert werden wird. Silicen wird heute und in der Zukunft nur auf einer geeigneten Unterlage, sei es Metall oder Halbleiter, hergestellt werden.

Der Grund dafür ist, natürlich, die bekannte kinetische und energetische Instabilität der Si-Si-Doppelbindung (oder partiellen Doppelbindung, im Fall von Silicen). π-Bindungen

sind nicht viel wert bei Si-Si-Abständen typischer  $\sigma$ -Einzelbindungen, ca. 2.35 Å. Si=Si-Bindungen müssen sterisch geschützt werden, um sie haltbar zu machen.<sup>[23]</sup> Sie würden sich chemisch an jedwede Art von molekularem „Dreck“ anheften. Die Graphit-Form von Silicium ist nur ein theoretisches Gebilde – es gibt keine energetische Balance zwischen Graphit- und Diamantstruktur für echtes Si. Zwei Graphen-Schichten kondensieren zu einer Doppelschicht, die von Dispersionseffekten zusammengehalten wird, ca. 3.3 Å voneinander entfernt, und mit einer geringen Ablöseenergie. Auf der anderen Seite werden zwei Silicium-Schichten (im Computer) Si-Si-Bindungen zwischen den Schichten bilden (Si hat im Allgemeinen kein Problem mit fünffacher Koordination); Abbildung 1 zeigt die optimierte Geometrie einer freistehenden Doppelschicht.<sup>[24]</sup> Wenn Sie mehr Lagen zur Verfügung stellen, wird der Übergang zum Festkörper in Diamantstruktur wahrscheinlich ohne Aktivierungsbarriere erfolgen.



**Abbildung 1.** Links: optimierte Struktur einer Silicium-Doppelschicht; rechts: entsprechende Graphen-Doppelschicht. Beide sind in AA-Schichtung.

Dagegen wird SiH (Silican?) keinerlei Probleme haben. Siliciumchemie bevorzugt Einzelbindungen. Es ist dann nur eine Frage der Synthese.

### Nulldimensionale Objekte und Stabilisierung durch Ladung

Was Stabilität angeht, hat die Chemie eine Menge über 0D-Nanostrukturen, oder Cluster aus Elementen oder Verbindungen, zu sagen. Die meisten von diesen existieren nur im Hochvakuum, im Innern einer Massenspektrometer-Vakuumkammer oder in einer inerten (zumeist Edelgas-) Matrix bei tiefen Temperaturen. „Inert“ hängt von der Spezies ab – Sie können WH<sub>6</sub> in einer Ar-Matrix bei T=4 K studieren, aber nicht CH<sub>3</sub><sup>+</sup> in derselben Matrix: Es reagiert mit Ar wie aus der Pistole geschossen. Die Temperatur schränkt in gewissem Maße die Aktivierungsenergie ein, die überkommen werden kann; die Konzentration spielt oft eine Rolle. Viel, sehr viel Wissen ist über metastabile Moleküle unter solchen Bedingungen zusammengetragen worden.<sup>[25]</sup> Was man dabei lernt, ist oft faszinierend und immer lehrreich. Aber solche metastabilen Moleküle werden keine nützlichen Katalysatoren sein.

Um als Festkörper oder an Luft zu überdauern, um abfüllbar zu sein und bei P=1 atm und T=293 K einen Tag zu überleben, muss ein Molekül eine Aktivierungsenergie von 15–20 kcal mol<sup>-1</sup> hinsichtlich Dimerisierung und Reaktion mit dem Lösungsmittel haben. Die Mehrheit an Clustern ist

nach dieser Definition nicht überlebensfähig. Aber es gibt Ausnahmen, und es ist wichtig, sie zu kennen.

Einige neutrale polyedrische Kohlenwasserstoffe sind stabil, nämlich jene ohne exzessive Spannung, z.B. Dodecahedran, (CH)<sub>20</sub>, und Cuban, (CH)<sub>8</sub>. Wir haben auch einige Gruppe-14-Analoga zu den Kohlenwasserstoffen<sup>[26]</sup> sowie Phosphor-Allotropen, einige von diesen in der Tat Cluster. Es gibt auch stabile neutrale Übergangsmetallcluster; diese sind nicht nackt, sondern an der Oberfläche durch drei Carbonyl- oder elektronisch äquivalente Cyclopentadienylgruppen (Cp, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>) abgesättigt, beispielsweise [Co<sub>4</sub>(CO)<sub>12</sub>], [Ir<sub>6</sub>(CO)<sub>16</sub>], [Fe<sub>5</sub>C(CO)<sub>15</sub>], [(CpRh)<sub>3</sub>(CR)<sub>2</sub>].<sup>[27]</sup> Einige dieser Cluster sind elektrisch geladen, und man kann, wie bei stabilen polyedrischen (BH)<sub>n</sub><sup>2-</sup>-Clustern, eine magische Elektronenzahl aufschreiben, typischerweise den Wade-Mingos-Regeln folgend.<sup>[28]</sup> Magische Elektronenzahlen spielen auch in der Stabilität von Metallclustern eine Rolle.<sup>[29]</sup> Von diesen wissen wir experimentell eine Menge, auch wenn sie nicht abfüllbar sind.<sup>[30,31]</sup> Eine der magischen Eigenschaften der magischen Elektronenzahl ist, dass man sie von so vielen augenscheinlich verschiedenen theoretischen Ansätzen ableiten kann.

Dieselben Regeln und deren Ausnahmen prophezeien für Hauptgruppenelemente im Allgemeinen die Stabilität gewisser nackter Cluster mit freien Elektronenpaaren an der Oberfläche, z.B. Ge<sub>9</sub><sup>2-</sup>, Sn<sub>9</sub><sup>2-</sup> oder Bi<sub>9</sub><sup>5+</sup>.<sup>[32]</sup> Diese werden Zintl-Ionen genannt, zu Ehren von Eduard Zintl, der ihr Potential erkannte. Und der ebenfalls Namenspate für eine faszinierende Gruppe von Hauptgruppenverbindungen mit teils ionisch gebundenen Strukturen ist, den Zintl-Phasen.<sup>[33,34]</sup> Zintl-Ionen sind manchmal negativ, manchmal positiv geladen. Im Festkörper sind sie durch starke ionische Wechselwirkungen mit einem Gegenion, z.B. K<sup>+</sup> für die Anionen, stabilisiert. John Corbetts großartige Leistung war es, zu erkennen, dass die Anionen gelöst werden können, indem das Gegenion abgekapselt wird, z.B. in einem [2,2,2]-Cryptand.<sup>[35]</sup> Für die Kationen gibt es synthetische Zugänge mittels Supersäuren und geschmolzener Halogenide.

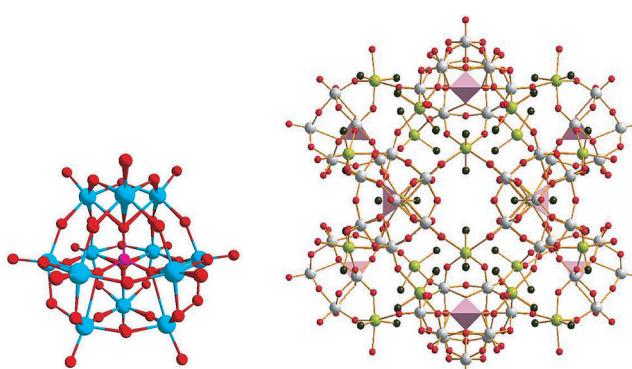
Nackte Zintl-Anionen in Lösung sind einigermaßen stabil; die Coulomb-Abstoßung spielt eine große Rolle in dieser Stabilisierung. Ich kenne sehr wenige neutrale Zintl- oder Wade-Mingos-Polyeder die in einer Flasche oder einem Reagenzglas überleben.<sup>[36]</sup>

Wiederum eine andere Klasse robuster (und stark geladener) nanoskaliger Cluster sind Polyoxometallate,<sup>[37]</sup> die die Metalle M=W, Mo oder V mit einer stattlichen Zahl an Sauerstoffatomen verbinden. Eine recht einfache<sup>[38]</sup> und eine komplexere<sup>[39]</sup> Struktur aus dieser Klasse sind in Abbildung 2 zu sehen.

Der Übergang vom diskreten, überlebensfähigen molekularen Cluster hin zu einem, der untrennbar in eine Festkörpermatrix eingebunden ist, ist faszinierend; der Leser sei auf eine aufschlussreiche Diskussion dieses Übergangs von Arndt Simon verwiesen.<sup>[40]</sup>

### Die Strukturen von Nanoschichten

Zweidimensionale Nanoobjekte, Einzel- oder Multischichten, stehen vielfach im Fokus moderner Nanowissen-



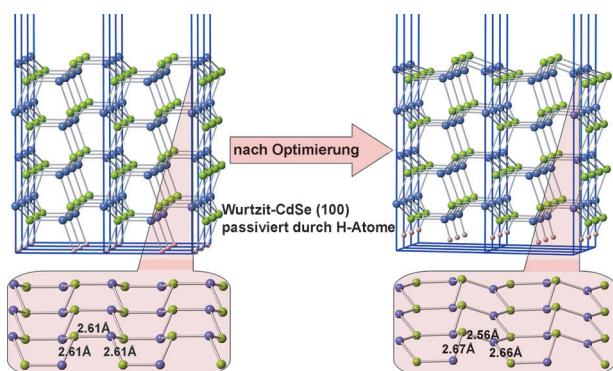
**Abbildung 2.** Zwei Polyoxometallate. Links: Phosphotungstat-Ion, die archetypische Keggin-Struktur,  $[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$ ; rechts:  $\{[Sn(CH_3)_2(H_2O)]_{24}[Sn(CH_3)_2]_{12}(A-PW_9O_{34})_{12}\]^{36-}$ . Farbschema: W grau, Sn grün, O rot, C schwarz.  $PO_4$ -Einheiten sind als rosa Tetraeder dargestellt.

schaften. Mit Ausnahme von Graphen (und BN sowie anderen Schichten, die von intrinsisch geschichteten Materialien des Typs  $MS_2$  stammen, mit M = Übergangsmetall) und anderen kinetisch stabilen Kohlenstoffstrukturen (Nanoröhren, Fullerene) haben diese Schichten das Aufschneiden eines gut gebundenen dreidimensionalen Materials durchleiden müssen. Die Oberflächenwissenschaft kann uns nun weiterhelfen, um zu verstehen, was passieren wird: Zunächst einmal wird sich die Struktur dieser Schichten anpassen, um sich selbst zu heilen. Die operativen Begriffe hier sind Relaxation und Rekonstruktion.<sup>[41]</sup> Die Strukturänderungen sind vom Aspekt der chemischen Bindung her recht offensichtlich; sie bestehen oftmals aus einer Verstärkung der Bindungen an der Oberfläche des Nanoobjekts und wahrscheinlich einer Schwächung der Bindungen der Oberflächenlage zur nächstliegenden Atomlage. Lassen Sie mich erklären, was ich meine.

Nehmen wir an, Sie nähmen ein scharfes Messer und entfernen zwei Wasserstoffatome von Ethan. Das verbleibende  $H_2C-CH_2$ -Molekül weiß genau, was es zu tun hat; es passt seine Geometrie an, wird planar, bildet eine  $\pi$ -Bindung und verringert den C-C-Abstand von 1.54 auf 1.34 Å.

Schauen wir uns nun ein typisches II-VI-System an, CdSe.<sup>[42]</sup> Egal welche Oberfläche Sie aus der ursprünglichen Wurtzit-Struktur herausschneiden, Sie werden immer einige Cd- und Se-Atome freilegen. Von einer ionischen Warte aus betrachtet ( $Cd^{2+}, Se^{2-}$ ), wird die Oberfläche ein oder mehr freie Elektronenpaare am Se-Atom und ein oder mehr leere Orbitale am Cd-Atom aufweisen. Wenn Sie der Oberfläche keine Säure oder Base zur Bindung zur Verfügung stellen (mehr dazu später), werden die Oberflächenatome nach jeder Bindungsmöglichkeit Ausschau halten.  $\pi$ -Bindungen zwischen Cd und Se sind möglich und werden verstärkt, wenn Cd und Se näher zusammenrücken. Genau das wird durch Bindungen zu anderen Atomen an der Oberfläche erreicht; aber Planarisierung (so wie in  $CH_2CH_2$ ) würde unmäßige Spannungen verursachen. Wie wir sehen werden, gibt es eine andere stabilisierende Deformation der Oberfläche.

Schauen wir uns ein konkretes Beispiel an, einen nicht optimierten (100)-Schnitt von CdSe, so wie in Abbildung 3 links gezeigt. Diese Oberfläche hat pyramidale Cd und Se-Atome und einen Cd-Se-Abstand von 2.61 Å.

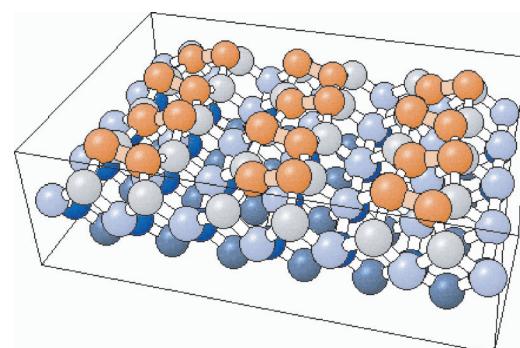


**Abbildung 3.** Ein zweidimensionaler vierlagiger Slab, ausgeschnitten aus einem CdSe-Wurtzit-Kristall, an der Unterseite mit Wasserstoff passiviert und mit der (100)-Oberfläche freiliegend. Se grün, Cd blau, H rosa.

Auf der rechten Seite ist das Ergebnis einer quantenmechanischen Optimierung der Oberfläche. Mehrere strukturelle Veränderungen treten zum Vorschein: Der Cd-Se-Abstand an der Oberfläche ist im Vergleich zum Volumenkristall verkleinert, während die Bindungen vom CdSe-Paar an der Oberfläche zur nächsten Atomlage gestreckt sind. Und die CdSe-Paare an der Oberfläche sind „verkippt“ – das Se-Atom ist mehr pyramidal, das Cd-Atom mehr planar.<sup>[43]</sup>

Die Erklärung für den verringerten Cd-Se-Abstand ist die oben angesprochene  $\pi$ -Bindung. Der vergrößerte Abstand des Atompaars an der Oberfläche zur nächsttieferen Lage ist wahrscheinlich das Resultat eines Spannungsausgleichs. Aber woher kommt dessen Verkipfung?

Zunächst einmal ist Si-Si wahrscheinlich ein besseres Modell für Cd-Se als C-C. Diese Verkipfung an der Oberfläche, die nur durch einen kleinen Energiegewinn begünstigt ist, tritt ebenfalls bei der sehr gründlich studierten Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche auf. Eine mögliche Darstellung ist in Abbildung 4 gegeben.<sup>[44]</sup> Der Energiegewinn einer verkippten Struktur gegenüber einer nicht-verkippten Struktur ist nur ein paar kcal pro Si, aber er ist vorhanden.



**Abbildung 4.** Eine (4×2)-Rekonstruktion der Si(100)-Oberfläche.<sup>[42]</sup> Die orangefarbenen Si-Atome befinden sich in der Oberflächenlage, die hellblauen in der nächsttieferen Lage.

Die Verkipfung der Oberflächenatome ist das Resultat eines Versuchs der lokalen Optimierung der jeweiligen At-

me/Ionen. Dreifach koordinierte Selenverbindungen (z.B. die organischen Selenium-Ionen  $\text{SeR}_3^+$  und  $\text{SeI}_3^+$ ) sind pyramidal, mit einer gut verstandenen Inversionsbarriere. Dreifach koordinierte Cadmium-Komplexe sind rar, aber in Rechnungen<sup>[45]</sup> sind sie planar. Die  $\pi$ -Bindung (maximiert in einer planaren  $\text{Se}_2\text{Cd}-\text{SeCd}_2$ -Einheit) wetteifert mit der stark bevorzugten Pyramidalisierung von Se. Ein Kompromiss wird gefunden, mit Verkippung der Bindung (Pyramidalisierung von Se, Planarisierung von Cd) und dem Erhalt von ein wenig  $\pi$ -Bindung.

Für eine exzellente Behandlung von CdSe-Oberflächenrelaxationen mit und ohne stabilisierende Adsorbate sei auf die Arbeiten von Manna et al.,<sup>[46]</sup> Rempel et al.<sup>[47]</sup> und Kilina et al.<sup>[48]</sup> verwiesen.

Wie ich bereits andeutete, kann uns die Oberflächenwissenschaft viel über Relaxation und Rekonstruktion lehren.<sup>[41]</sup> Für Metallooberflächen gilt, je größer die Zahl der Nachbarn eines jeden Oberflächenatoms, desto geringer die Strukturänderungen. Auf Halbleiteroberflächen finden zum Teil dramatische Änderungen statt – siehe die extreme ( $7 \times 7$ )-Rekonstruktion der Si(111)-Oberfläche. Zumeist sind die Effekte allerdings vorhersagbar – Bindungen werden aufgebaut, um hängende Orbitale abzusättigen, Moleküle bilden so oft wie möglich  $\pi$ -Bindungen.

Ein paar abschließende Bemerkungen zu 2D-Strukturen: Ein weiterer prominenter Aspekt von Zweidimensionalität sind adsorbierte Mono- oder Multischichten, von Langmuir-Blodgett-Filmen bis hin zu chemisorbierten (gebundenen) und physisorbierten (durch Dispersionskräfte verbundenen) Filmen, gesputterten und in Nanofabrikation hergestellten Filmen. Homogenität und Kontrolle der Schichtdicke variieren gehörig.

Im Allgemeinen denke ich, dass es nur wenige reine dünne (also ein oder zwei Lagen dicke) zweidimensionale Filme oder Schichten gibt, relativ wenige, die vergleichbar mit dem nulldimensionalen Molekül im Hochvakuum oder in der Neonmatrix sind. Graphen und seine Analoga sind, wie bereits erwähnt, die Ausnahme. Ein Gegenargument sind die bemerkenswert saubereren STM-Bilder, die man immer wieder in der Literatur sieht. Aber diese sind nicht freistehend, sondern werden entweder von einer Multischicht desselben Materials oder einem unterliegenden Metall- oder Oxid-Substrat unterstützt.

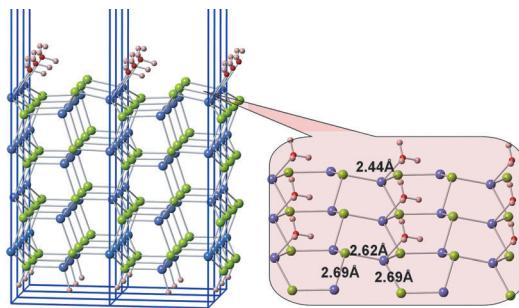
Die Tiefe der Oberflächenschicht wird selten diskutiert. Aber es gibt Untersuchungen, vor allem für Hydride, über die Einheiten unterhalb der Oberfläche, deren Charakterisierung und die kinetischen Prozesse ihrer Herauslösung aus dem Festkörper.<sup>[49]</sup>

### Die Strukturen und Reaktionsfähigkeiten stabilisierter Nanostrukturen

Die ursprünglich freigelegte Oberfläche einer Nanostruktur, herausgeschnitten aus einem kovalenten oder ionischen Festkörper, ist hochgradig reaktionsfähig – im Falle von CdSe hat man eine ausgezeichnete Lewis-Säure in den tiefliegenden leeren Cd-Orbitalen, und ebenso guten Lewis-Base-Charakter in den Se-Elektronenpaaren. Diese Reakti-

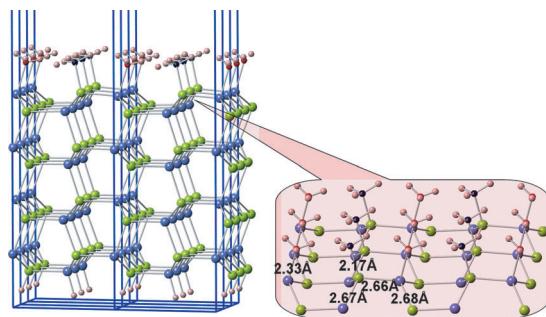
vität wird durch die Heilung an der Oberfläche nur teilweise unterdrückt – und relaxierte Oberflächen sind damit wahrscheinlich immer noch Stellen erhöhter Reaktionsfähigkeit.

Es ist einfach, ungefähr (nicht genau) vorherzusagen, welche strukturellen und reaktiven Konsequenzen dies hat. Die bindende Base oder Säure wird zu einem gewissen Grad den Schaden beheben, der der ursprünglichen Struktur durch das Herausschneiden aus dem Festkörper zugefügt wurde. Wenn wir also über einen CdSe-Nanofilm sprechen, mit einer Rekonstruktion wie oben besprochen, und eine Lage  $\text{NH}_3$  (Basen, also an Cd bindend) aufbringen, erhalten wir eine Struktur so wie in Abbildung 5 gezeigt.



**Abbildung 5.** Die optimierte Struktur für  $\text{NH}_3$ -Adsorption auf einem passivierten vierlagigen Slab der CdSe(100)-Oberfläche. Se grün, Cd blau, H rosa.

Beachten Sie, dass die Cd-Se-Abstände an der Oberfläche mehr oder weniger gleich denen im Volumenkristall sind. Die Planarität des Cd ist natürlich reduziert, während die Pyramidalität des Se erhalten bleibt. Wenn wir nun eine weitere Lewis-Säure hinzugeben, hier etwas unrealistisch (vom Gesichtspunkt eines praktischen Reagens) durch  $\text{BH}_3$  modelliert, dann erhalten wir die Struktur wie in Abbildung 6 gegeben.



**Abbildung 6.** Die optimierte Struktur für  $\text{NH}_3$ - und  $\text{BH}_3$ -Adsorption auf einem vierlagigen Slab der CdSe(100)-Oberfläche, passiviert mit Wasserstoff. Se grün, Cd blau, H rosa, B schwarz, N rot.

Die hinzugegebenen Säuren und Basen stellen im Wesentlichen die Volumenkristallstruktur wieder her, indem sie die interne Säure-Base-Wechselwirkung ersetzen, die das Volumenmaterial charakterisiert. Dass dies so ist, wird nicht überall so gesehen.<sup>[50]</sup> Man wird bemerkt haben, dass die Cd-

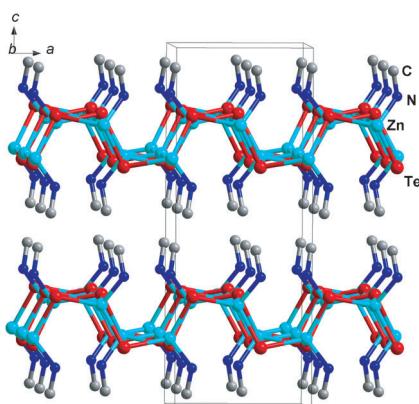
Se-Abstände an der Oberfläche gegenüber dem Volumenkristall vergrößert sind; dies ist vielleicht ein Zeichen der abstoßenden  $\text{NH}_3\text{-BH}_3$ -Wechselwirkung in diesem Modell.

Wir lernen inzwischen auch mehr über einen noch anderen Weg, durch den sich Nanokristalle stabilisieren, nämlich durch die Verarmung eines Ions an der Oberfläche. So wurde in der Forschungsgruppe von Hens gezeigt, dass  $\text{PbSe}$ -Nanokristalle eine Pb-Beschichtung aufweisen.<sup>[51]</sup>

Die stabilisierte Oberfläche wird weniger reaktiv sein, natürlich eine Tautologie, denn sie wurde schließlich stabilisiert, nicht wahr?

## Eine Brücke

Recht stabile Einkristalle von basisch stabilisierten Halbleiter-Nanostrukturen, sowohl 1D als auch 2D, wurden in den bemerkenswerten Arbeiten von Jing Li und Mitarbeitern hergestellt.<sup>[52]</sup> Die strukturellen Auswirkungen der Stabilisierung können an deren Geometrien und Spektren ersehen werden. Eine dieser Strukturen ist in Abbildung 7 zu sehen. Andere 2D-Strukturen (hier nicht gezeigt) sind chemisch zu einem 3D-Netzwerk verbunden (z. B. durch Alkylamine); die Natur wird sich nicht davon abhalten lassen, mit uns Spiele rund um Dimensionalität zu spielen.



**Abbildung 7.** Eine Ansicht der 2D-[ $\text{ZnTe}(\text{Methylamin})$ ]-Kristallstruktur. Cd hellblau, Se rot, N dunkelblau, C grau.

## Zurück zu null Dimensionen

Wie werden nackte Cluster auf ihre Instabilität reagieren? Sie werden relaxieren und sich rekonstruieren, in verschiedenem Maße, abhängig von der Stärke der verbliebenen Bindungen, nahegelegenen magischen Elektronenzahlen und dem ionischen Charakter der Struktur.

In zu diesem Zeitpunkt erst teilweise veröffentlichten Projekten haben wir die Gleichgewichtsstrukturen von Clustern untersucht, die aus kovalenten Netzwerken herausgeschnitten wurden (die Gruppe-14-Strukturen; eine teils ionisch, aber zumeist kovalente oder Donor-Akzeptor-Struktur,  $\text{CdSe}$ ; und ein sehr ionischer Festkörper,  $\text{NaCl}$ ). Der Schaden, der einem Siliciumcluster zugefügt wird, ist außerordentlich – ein bis drei Si-Si-Bindungen pro Atom werden

gekappt. Die Rekonstruktion ist entsprechend tiefgreifend, und die optimierten Strukturen, von vielen Theoretikern untersucht, sind weit entfernt von der Festkörperstruktur.<sup>[53]</sup> Zudem scheint es für jede Clustergröße mehrere flache Energieminima zu geben, die energetisch nah beieinander liegen. Ist der Cluster in einer Art flüssigem Zustand?<sup>[54]</sup>

Für  $\text{CdSe}$ -Nanokristalle gilt, je kleiner der Cluster, desto größer die Strukturänderungen.<sup>[55,56]</sup> Wenn der Nanokristall vergrößert wird, spielt sich die Rekonstruktion mehr auf der Oberfläche ab; das Innere nähert sich der Volumenstruktur an. Daran ist nichts Bemerkenswertes – die Nanokristalle werden zu kleinen Kristallen und entwickeln eine Oberfläche. Es scheint Ausnahmen von dieser Regel zu geben – stabile Cluster von wohldefinierter Größe, aber mit dramatischer Abweichung von der Festkörperstruktur, so wie ( $\text{CdSe}$ )<sub>34</sub>.<sup>[57]</sup>

Bei  $\text{NaCl}$  unterscheiden sich die bevorzugten Clusterstrukturen nur wenig von der des Festkörpers.<sup>[58–60]</sup> Eine Ausnahme scheint „maximal freigelegtes“ ( $\text{NaCl}$ )<sub>16</sub> zu sein, das von einem ( $\text{NaCl}$ )<sub>4</sub>-Würfel ausgeht, dessen Seiten dann alle sechsfach bedeckt werden. Die Energien dieser Cluster folgen wunderbar einem abgeschirmten Madelung-Verhalten. Während die Cluster ihre Festkörperherkunft nicht vergessen,<sup>[61]</sup> folgen die einzelnen Atom-Abstände dem Heilungskonzept – und während somit der  $\text{Na}^+ \text{-} \text{Cl}^-$ -Abstand in Kochsalz 2.81 Å ist, ist er (im Experiment!) 2.36 Å ( $r_e$ ) im  $\text{NaCl}$ -Molekül.<sup>[62]</sup>

Ich habe hier keine Zeit, die faszinierende Frage zu diskutieren, ab welcher Größe die Cluster von Edelgasen oder Metallen von ihrer ursprünglich ikosaedrischen Anordnung zur Translationssymmetrie und dichten Kugelpackungen übergehen.<sup>[63]</sup> Und bei welcher Clustergröße wird eine Ansammlung von Atomen eines Übergangselements zu einem Metall? Man sollte nicht erwarten, dass eine einzelne Antwort auf alle Fragen existiert – es kann sein, dass es eine kritische Größe für die Bindungsenergie gibt und eine andere für die Leitfähigkeit.

Was ist die treibende Kraft für Relaxation und Rekonstruktion, jene manchmal außerordentlichen Veränderungen von Clustern weg von ihrer Festkörperstruktur? Um die Sprache der Physik zu benutzen: Das Ziel ist es, soviele Zustände und Elektronen wie möglich weg von der Fermi-Energie und hin zu niedrigeren Energien zu bringen. Oder, im Jargon der Chemie: Bilde soviele Bindungen wie möglich!

## Dimensionalität: zwei Fallstudien

Dimensionalität ist eines dieser Worte, dessen Bedeutung jedermann kennt, und die doch schwer zu definieren sind. Das ist schwerlich ein Grund, auf das Wort zu verzichten; ein Leser vertraut mit meinen Ansichten weiß, dass ich den Nutzen unpräziser Ausdrücke zur Gewinnung seriösen Wissens nicht nur akzeptiere, sondern genieße.<sup>[64]</sup> Lassen Sie mich also hier zwei Fallstudien anbringen, die eine Reihe von bereits angerissenen Ideen verknüpfen, und Fragen nach der Dimensionalität in den Vordergrund stellen.

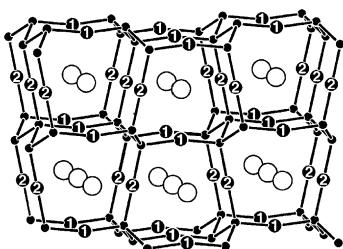
1. Xiao-Dong Wen machte in meiner Gruppe einige Rechnungen zu Kohlenstoff-Nanoröhren unter Druck und fand, dass sie sich bei einem bestimmten Druck einer kon-

zertierten Diels-Alder-Reaktion unterzogen und in ein 3D-Gitter übergingen. Die Rechnungen waren in 3D, mit periodischen Randbedingungen, aber wir produzierten ein effektives 2D-Array durch das übliche Manöver einer extrem großen Gitterkonstante.

Dann dachten wir uns, wir könnten versuchen diese Reaktion zu bewirken, mit Hilfestellung von Zhongwu Wang in Cornell. Also suchten wir nach echten Kohlenstoff-Nanoröhren, die sich unter Druck ausrichten mögen. Unsere erste Erkenntnis (für Außenseiter, nicht für Experten in diesem Gebiet) war, dass es keine Kristallstruktur einer Nanoröhre gibt. Und doch wissen wir viel, sehr viel, über sie. Es gibt keine Kristallstruktur, weil es keinen makroskopischen Kristall von ihnen gibt, und es gibt keinen makroskopischen Kristall weil Kohlenstoff-Nanoröhren nicht monodispersiv sind – Nanoröhren werden nun mal in einer Bandbreite von möglichen Längen hergestellt (selbst wenn ihr Durchmesser und ihre Helizität kontrolliert werden können). Wir suchten nach einer Arbeitsgruppe, die uns die besten monodispersiven Nanoröhren geben konnte; das ist die Gruppe von Mark Hersam von der Northwestern University. Mit der Hilfe von Sang-Yong Ju verdichteten Xiao-Dong Wen und Zhongwu Wang diese Nanoröhren. Mit zweideutigen Resultaten, weshalb Sie noch keinen Artikel darüber gesehen haben. Aber wir haben noch nicht aufgegeben.

Green und Hersams Separationsprozess, auf dem neuesten Stand der Technik, beginnt mit einer kommerziell erwerblichen Probe, die eine Mischung von ungefähr 45 verschiedenen Nanoröhren-Typen enthält, mit Durchmessern von ca. 0.7–1.1 nm. Die Arbeitsgruppe war in der Lage, aus all diesen die chiralen (6,5)-Nanoröhren auszulesen, mit sehr guter Selektivität in Chiralität und Durchmesser (ca. 0.76 nm). Die durchschnittliche Länge dieser Nanoröhren war 860 nm, mit signifikanter Streuung.<sup>[65]</sup> Abgesehen von der Streuung in der Länge könnte man sich fragen, ob Nanoröhren 0D- oder 1D-Objekte sind. In Anbetracht ihrer Länge würde es Sinn machen, sie als 1D zu bezeichnen. Wären sie kürzer, würde man sich fragen, was der Einfluss der Enden auf ihre elektronischen Eigenschaften wären.

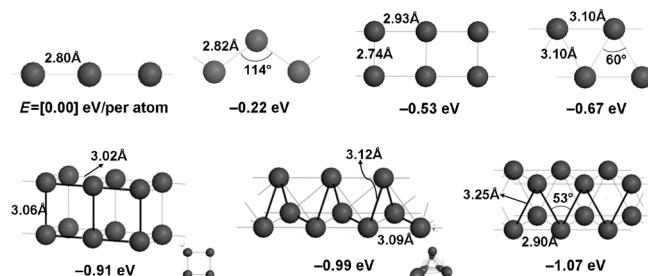
2. In einer anderen theoretischen Arbeit<sup>[66]</sup> untersuchten wir neutrale 1D-Pb-Ketten, herausgeschnitten aus der von Eschen und Jeitschko synthetisierten dreidimensionalen  $\text{Au}_2\text{P}_2\text{Pb}$ -Struktur<sup>[67]</sup> (siehe Abbildung 8). Das Bindungsverhältnis zwischen Au und P deutete auf die formalen Oxidationsstufen Au(+1) und P(-1) hin, und somit auf neutrales Pb. Mit einem Pb-Pb-Abstand von ca. 3.20 Å, kleiner als in



**Abbildung 8.** Die  $\text{Au}_2\text{P}_2\text{Pb}$ -Struktur. Die hellen Kreise sind die Pb-Atome; die nummerierten dunklen Kreise sind Au, die kleinen dunklen Kreise sind P.

metallischem Pb. Eine -Pb-Pb-Pb-Pb- Kette; na das ist doch einmal interessant.<sup>[68,69]</sup>

Zu unserer Überraschung (wir waren naiv) blieb die Pb-Kette, die wir (im Computer) aus dem 3D-Festkörper herausgeholt hatten, nicht linear. Sie knickte ein. Und als wir ihr erlaubten, komplexere Strukturen anzunehmen, ging sie in eine Helix über, so wie in Abbildung 9 zu sehen. Wenn ich



**Abbildung 9.** Die relativen Energien einiger atomarer 1D-Blei-Polymeren.

sage „sie ging“, meine ich, dass die Energie durch diese spontane Symmetriebrechung verringert wurde. Wir waren überrascht, aber das Molekül wollte uns etwas lehren. Es wollte in die dreidimensionale fcc-Struktur übergehen, das ist es, was Blei „will“. Wir zwangen es in eine 1D-Struktur, aber gaben ihm die Freiheit, mehr und mehr Atome in der Elementarzelle unterzubringen. Natürlich wählte es dann die meist-„dreidimensionale“ Einheit, die mehr und mehr Atome immer mehr nächste Nachbarn gab. Die einfache 1D-Kette hatte keine Chance.

In diesen Eintrittspunkten zum Forschungsgebiet sehe ich die Komplexität struktureller Dimensionalität. Die Grenzen jedweder Definition sind offensichtlich – nicht dass ich eine „präzise“ Definition möchte, Chemie ist nicht Mathematik. Aber könnten wir etwas lernen, indem wir Dimensionalität etwas anders auffassen?

## Elektronische Dimensionalität

Dimensionalität ist nicht nur strukturell. Eine elektronische Dimensionalität kann mittels Anisotropie hinsichtlich verschiedener elektronischer Eigenschaften eingeführt werden. Aber jene können letztendlich immer auf die elektronische Bandstruktur und Zustandsdichte zurückgeführt werden, und es sind diese Eigenschaften, mit denen ich mich hier beschäftigen möchte.

Wie kann eine niedrig-dimensionale Struktur in einem komplexen Material ausgemacht werden? Ich würde vorschlagen, sich auf die Bandbreiten und deren Relation zu den Abständen zwischen den Bändern zu konzentrieren. Nehmen wir an, Sie ziehen die Einheiten in irgendeinem Festkörper bis zu unendlichem Abstand auseinander – und dabei halten Sie Moleküle in einem molekularen Kristall zusammen; wenn Sie einen Benzol-Einkristall auseinandernehmen, halten Sie die Benzolmoleküle zusammen; und separieren Graphit in Graphenlagen. Wenn Sie das tun, werden die Bänder

schmäler werden. Lassen Sie diesen Prozess nun in die andere Richtung laufen, von unendlich weit voneinander entfernten Sub-Einheiten hin zum Gleichgewichtsvolumen des Einkristalls, und die Bänder werden sich verbreitern. Ich würde ein Material als niedrig-dimensional einstufen (0D für Molekülkristalle, 1D für organische oder anorganische Polymere, 2D für geschichtete, gleitende Strukturen), wenn die sich in diesem Vorgang einstellende Bandbreite kleiner als, sagen wir, 0.1 eV ist.

Diese Zahl ist willkürlich; ich habe sie so gewählt, dass sie ungefähr 10% des typischen Abstands zwischen den Zuständen eines Moleküls beträgt, letzterer gegeben durch die intramolekularen Wechselwirkungen. Oder, anders gesagt, Dimensionalität kann über das Verhältnis von *inter-* zu *intramolekularem-/ionischem* Überlapp definiert werden, und ich meine hier quantenmechanischen Überlapp. Ist das Verhältnis klein, ist die Dimensionalität verringert.

Lassen Sie mich nun, Dimension für Dimension, einige spezielle Eigenschaften beschreiben.<sup>[70]</sup>

**0D:** Wie oben bereits dargelegt, führt großer Abstand zwischen Atomen oder Gruppen von Atomen zu schmalen Bändern, denn es ist der Orbitalüberlapp, der für die Dispersion der Bänder verantwortlich ist.<sup>[71]</sup> Es mag andere Gründe für schmale Bänder geben, z.B. niedrige Kristallsymmetrie oder eine Reihe von „avoided crossings“, aber wenn alle Valenzbänder schmal sind, ist das ein Anzeichen für elektronische Nulldimensionalität.

Sind die Moleküle in einem Molekülkristall (sagen wir Benzol) nun 0D oder 3D? Ich würde sagen 0D; das elektronische Kriterium, das ich gerade diskutierte, ist noch frisch in meinem Hinterkopf. Wie verhält es sich bei einem Kristall mit Wasserstoffbrücken, sagen wir aus Essigsäure? Ich würde ihn immer noch als 0D ansehen, aber hier gibt es viele verschiedene Meinungen. Es könnte sich als nützlich erweisen, einen Festkörper mit Wasserstoffbrücken als elektronisch 0D, aber strukturell 3D anzusehen.

**1D:** Polymerstrukturen mit ausschließlich lokalisierten Bindungen (z.B. Polyethylen) werden nur schmale Bänder aufweisen. Falls das Polymer einige delokalisierte Elektronen hat, z.B.  $\pi$ -Bänder, können diese Bänder weit sein. Aber die Zustandsdichte (density of states, DOS) in eindimensionalen Systemen hat einen charakteristischen Verlauf – hohe Werte in der DOS (Van-Hove-Singularitäten) am oberen und unteren Ende eines jeden Bandes.

**2D:** Der elektronische Fingerabdruck eines zweidimensional delokalisierten Gitters ist ein scharfer „stufenförmiger“ Anstieg der DOS in einigen Bändern.

**3D:** Die Vielfalt dreidimensionaler Bänder und der resultierenden DOS ist immens, mit schmalen und mit weiten Bändern, und mit viel Bandüberlapp an verschiedenen Punkten der Brillouin-Zone. Ein charakteristisches Merkmal vieler dreidimensionaler Strukturen, insbesondere metallischer, ist der Anstieg der DOS mit der Wurzel der Energie (am unteren Ende des Valenzbands).

Quanten-Confinement, jene auffälligste Äußerung des „Nano“ in Nanoobjekt, hat eine ausgeprägte Abhängigkeit von der Dimension. Das ist keine Neuigkeit:<sup>[72]</sup> siehe die Arbeiten von Yu et al. für eine schöne experimentelle Demonstration.<sup>[73]</sup>

Im Allgemeinen gehen strukturelle und elektronische Dimensionalität Hand in Hand. Sehr ionische Kristalle – so wie NaCl – sind eine interessante und gut verstandene Ausnahme, mit quasi dispersionsfreien Bändern, aber einer dreidimensionalen Kristallstruktur. Einige der interessantesten Fälle sind Metalle, bei denen strukturelle und elektronische Dimensionalität auseinanderlaufen – z.B. eine Struktur, die nach einem Kriterium der atomaren Abstände sehr wohl dreidimensional ist, die aber zweidimensionale schichtartige elektronische Eigenschaften aufweist.<sup>[74]</sup>

### Sich um Dreck scheren, oder nicht

Die Enden von Nanoröhren, die Ränder von Graphen- oder MoS<sub>2</sub>-Streifen, die Moleküle auf den Oberflächen einer plasmonischen Nanostruktur – um diese Dinge scheinen sich weder Experimentatoren noch Theoretiker in der Nano-Community zu kümmern. Meist sind unsere Analyseverfahren nicht gut genug, um herauszufinden, worum es sich bei solchen Enden im chemischen Sinne handelt. Also vergisst die Literatur sie zumeist, kehrt sozusagen den Dreck unter den Teppich. Ihn dann in „zufällige Coadsorbate“ umzubennen, scheint zu helfen. Es gibt Ausnahmen – wir wissen wirklich sehr viel über die Terminierung von Silicium-Oberflächen.<sup>[75]</sup> Und gewissenhaft (mit Wasserstoff) abgesättigte Graphen-Nanostreifen sind hergestellt worden.<sup>[76]</sup>

Aber Dreck ist Chemie, und niemals würden frei herumhängende Kohlenstoffatome am Rand von Graphen oder vielfach unterkoordinierte Mo-Ionen in MoS<sub>2</sub>-Streifen genau so verbleiben, falls sie der Umgebung ausgesetzt wären. Diese „Defekte“ sind erstklassige Reaktionsstellen. Und die Nanoröhre oder der Nanostreifen sitzen nicht im Vakuum, sondern inmitten einer chemischen Suppe variabler Komplexität, in welcher das Röhrchen synthetisiert, dieser Streifen herausgeschnitten wurde. Und diese Operation wurde nicht von Maxwells Dämon mit seinem kleinen Messer durchgeführt – sondern von chemischen Reaktionen. Enden und Defekte sind chemische „hot spots“ – sie werden reagieren, sie werden beschmutzt, chemisch. Für 0D- und 1D-Nanoobjekte gilt dasselbe wie für Oberflächen in einem katalytischen Reaktor wenn man sie vom Hochvakuum zu Umgebungsdruck und -temperatur bringt – alles ist möglich an einer Oberfläche, an den Enden. Hydroxid-Endgruppen sind populär, ebenso wie Wasserstoffatome (jene von Wasser kommend), und Sulfide und SR-Gruppen binden wahrscheinlich stark.<sup>[77, 78]</sup>

Endgruppen können, selbst wenn sie mikroskopisch nicht ausgemacht werden können, nutzbar gemacht werden. Eine clevere Verwendung einer speziellen Sorte von „Dreck“ kann man in den Arbeiten der Nuckols-Forschungsgruppe finden, wo mithilfe eines Sauerstoffplasmas ein Schnitt in eine Nanoröhre geätzt wird, und dann chemisch eine Brücke zwischen den Carbonsäure-Endgruppen geschlagen wird, die mutmaßlich die Ränder des Schnitts terminieren.<sup>[79]</sup>

Sind die Endgruppen wichtig? Ja und nein. Meine zweideutige Antwort basiert auf einigen chemischen Analogien. Wir wissen viel über den Einfluss von Substituenten auf die Struktur (all diese Strukturen in der Cambridge Structural

Database). Für normale gesättigte oder ungesättigte Moleküle – denken Sie an ein Polyethylen oder Polyacetylen,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  bzw.  $\text{CH}_3(\text{HC}=\text{CH})_n\text{CH}_3$  – werden Substituenteneffekte selbst bei sehr starken  $\sigma$ - oder  $\pi$ -Donoren oder -Akzeptoren sehr schnell abfallen; meine Erfahrung ist, dass zwei oder drei Einzel- oder Doppelbindungen vom Ende entfernt Bindungslängen dieselben wie im nicht substituierten Molekül sind, auf 0.01 Å genau. Ich habe das Gefühl (momentan noch ohne rechentechnischen Support), dass ein  $\pi$ -Elektronensystem aus einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen, quasi ein Polyenylradikal, etwas Besonderes sein könnte, dass es den Effekt eines  $\pi$ -wechselwirkenden Substituenten räumlich weiter propagieren würde.

Kanten und Oberflächen, insofern sie sauber sind, führen sicherlich zu interessanter Physik, mit potenziell auffälligen experimentellen Konsequenzen. Ein Beispiel sind die trans-porthindernden Oberflächenfallen der  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel in Grätzel-Zellen (Farbstoffsolarzellen).<sup>[80,81]</sup> Ein anderes Beispiel ist die Physik topologischer Isolatoren, Materialien, die im Volumenkristall Isolatoren sind, aber topologisch „geschützte“ metallische Oberflächenzustände aufweisen.<sup>[82,83]</sup>

Die Zweideutigkeit meiner Antwort auf obige Frage beruht auf der Tatsache, dass einige der Eigenschaften eines Nanoobjekts von den umgebenden Liganden abhängen, sei es per Zufall oder per Design. Andere wiederum nicht. Stabilität (kinetisch, energetisch) ist sicherlich von den Endgruppen abhängig. Andere Eigenschaften, oftmals elektronisch – Quantum-Confinement, Plasmonoszillationen – mögen inhärente Eigenschaften des Nanoobjekts sein. Für diese Eigenschaften gibt es vielleicht keinen Grund sich Sorgen zu machen, wie die Enden der Nanostruktur aussehen.

Siehe unten für ein spezifisches Problem, das die Theorie mit Enden hat.

### Wie viel kann man der Theorie vertrauen?

Es ist offensichtlich, dass die quantenmechanische Modellierung von Molekülen und ausgedehnten Strukturen einfach auszuführen geworden ist. Viel zu einfach, würde ich sagen. Nicht weil ich den Resultaten der Rechnungen nicht glaube, oder weil ich nur zu gut weiß wie sehr die unzureichende Berücksichtigung von Elektronenkorrelation das chemische Resultat beeinflussen kann – insbesondere relative Energien, aber auch Gleichgewichtsstrukturen. Was mich mehr sorgt (und Sie würden das von mir nicht anders erwarten...) ist, dass Rechnungen quasi blind durchgeführt werden, ohne Kalibrierung mit bekannter Chemie, ohne Kontrolle durch chemische Intuition. Wird dies mit einer fälschlich wahrgenommenen Huldigung von Hype kombiniert – Ich drücke das so aus, weil die Geldgeber unserer Forschung und die verschiedenen Preis- oder Medaillen-Komitees in der Community in Wahrheit sehr gut Hype von echtem Fortschritt unterscheiden können –, ist das Endergebnis, dass eine Menge Albernheiten publiziert werden.

Langfristig gesehen ist das okay; Experimentatoren lassen sich niemals von theoretischen Exzessen täuschen. Und jene von uns, die Chemie lehren, bringen unseren Studenten sowieso bei, sinnlose Resultate von solchen zu unterscheiden,

die etwas mit der Realität zu tun haben oder gar zu echter Erkenntnis und Vorhersagen führen.

Die Theorie hat ein spezifisches Problem mit nicht-terminalen Strukturen – Streifen sind an der Seite abgeschnitten, Polymere haben Enden. Falls Passivierung als Strategie verworfen wird, werden die ungebundenen Elektronen eines Kohlenstoffatoms oder ein unter-koordiniertes Übergangsmetallatom Zustände generieren, die energetisch ungefähr in der Mitte der (typischerweise signifikanten) Bandlücke zwischen den gefüllten und leeren Zuständen eines Moleküls liegen. Falls solche Zustände nicht als „intruder states“ erkannt werden, als nicht wirklich real, sondern ein Produkt der Terminierung, dann könnten sie fälschlich als echte Zustände in der Bandlücke behandelt werden, und somit als wichtig für elektronische Eigenschaften. Und falls man sie mit Elektronen füllt, fangen die Schwierigkeiten erst richtig an. Diese Zustände in der Bandlücke sind natürlich gerade die Ursache für die Reaktionsfähigkeit des terminalen, aber nicht passivierten Punkts, der Linie oder der Ebene. Aber sie haben herzlich wenig mit der fundamentalen elektronischen Struktur des Materials zu tun.

Um zu der Frage in der Überschrift dieses Abschnitts zurückzukommen, meine Antwort an einem guten Tag ist „ohne Gewähr“. Und an einem schlechten Tag, „nicht viel“. Besonders suspekt sind (für mich) Rechnungen in der heutigen Literatur, die durch chemischen oder physikalischen Irrrealismus gefärbt sind. In diese Kategorie gehören (für mich) die vielfachen Behauptungen, die Bandlücken von Nanostreifen oder Graphen könnten durch (für mich) bizarr anmutende physikalische Defekte oder chemische Dekorierung „getunet“ werden. Oder Behauptungen über die Stabilität von rein theoretischen Clustern unter Umgebungsbedingungen, ohne die einfachsten Abschätzungen der Barrieren zur Dimerisierung oder von Säure-/Base-Reaktionen auszuführen.

Sehr vernünftig erscheinen mir Berechnungen, die an einem gewissen Punkt durch Vergleich mit dem Experiment kalibriert werden können. Ich denke, Rechnungen zu bevorzugten Chemisorptionsstellen und zur Oberflächenrekonstruktion von 0D-Clustern und 2D-Oberflächen sind vertrauenswürdig. Reaktionspfade sind ebenfalls ein Gebiet, auf dem gut durchgeführte Theorie sehr aufschlussreich sein kann. Es muss nicht extra erwähnt werden, dass Theorie besonders dann wertvoll ist, wenn sie zur Durchführung numerischer Experimente genutzt wird, um Trends zu erkennen. Keine Zahlen, sondern einen Trend.

Ein wichtiges Feld, auf dem sich Theorie wirklich schwer tut, ist amorphe Materie. Abgesehen vom natürlichen Hang zur Einfachheit, bevorzugen Theoretiker Translationsinvarianz in ihren Rechnungen, da sich dann das quantenmechanische Problem auf das einer Elementarzelle beschränkt. Aber die Natur verweigert sich unseren Vorurteilen und Neigungen. Und oftmals ist es in der aperiodischen, maximal defektbehafteten und amorphen Welt, dass neuartige Funktion aufgefunden wird in einem Material, das so weit weg von Periodizität ist wie nur möglich. Debra Rolison dokumentiert und erfasst diese lästige Tendenz in der Natur in ihrem passend betitelten Artikel „Catalytic Nanoarchitectures – the Importance of Nothing and the Unimportance of Periodicity“

(„Katalytische Nanoarchitekturen – die Wichtigkeit des Nichts und die Unwichtigkeit der Periodizität“).<sup>[84]</sup>

Molekulardynamik, ob mit empirischen Potentialen oder Quantenmechanik ausgeführt und alle Computerressourcen verschlingend, die wir ihr anbieten, fordert von uns zumindest, die Idee eines entropischen Universums zu erwägen. Es ist eine echte Herausforderung für die quantenmechanische Community, Methoden zu entwickeln, die die elektronische Struktur amorpher Systeme beschreiben können.<sup>[85]</sup>

## Kleine Lehren

Ich hoffe, diese Überlegungen laufen auf mehr hinaus als nur eine Darstellung meines Unwissens dieses Forschungsgebietes. Die synthetischen Errungenschaften der Nanowissenschaft sind unglaublich – wer hätte sich solch präzise Kontrolle von mesoskaligen Strukturen träumen lassen! Das Feintuning von Farbe, Magnetismus und katalytischer Aktivität<sup>[86]</sup> durch Details in der Nanostruktur ist wahrlich beeindruckend.

Die Ideen, die ich hier diskutiert habe, sind recht einfach (oder vielleicht habe ich sie mehr vereinfacht als ich es hätte tun sollen). Und diese Ideen sind Teil des allgemeinen Erfahrungsschatzes der Community. Dass die Instabilität in Nanoobjekten, hervorgerufen durch die Trennung vormals starker Bindungen, Konsequenzen sowohl für Struktur als auch Reaktionsfähigkeit haben würde, ist offensichtlich. Ebenso wie die Tatsache, dass wir von den Oberflächenwissenschaften viel über Relaxation und Rekonstruktion lernen können, denn das Aufbrechen und die Neubildung von Bindungen sind wesentliche Bausteine zu unserem Verständnis dieser Prozesse. Es macht Sinn, dass die Reaktionsfähigkeit von Nanoobjekten, genauso wie Strategien zu ihrer Stabilisierung, mithilfe einfacher Säure/Base-Beziehungen verstanden werden können. Grenzorbital-Argumente, mein intellektuelles Kapital, sind wiederum ein anderer (und sehr nützlicher) Ansatz, um Fragen der Reaktivität anzugehen. Die Zweideutigkeiten, die sich in unserer leichtfertigen Zuweisung von Dimensionalität verstecken, und die tieferen echten Fragen über Dimensionen von Materialien, die ich beschrieben habe – sie stammen nicht von mir; sie kommen jedem, der über Nanoobjekte nachdenkt.

Einfache Chemie, sei es von Si-Si-Vielfachbindungen, von Se und Cd in ihren Verbindungen, von Zintl-Phasen und  $[Co_4(CO)_{12}]$ , von den strukturellen Eigenheiten der Si(100)-Oberflächenrekonstruktion, spricht ganz klar zu dieser neuen Nanowelt. Was wir in der Chemie gelernt haben, wunderbares Wissen, erworben ohne auf die Mikroskope zu warten, die uns rein physikalischen Zugang gewähren, trifft natürlich auch auf Nanoobjekte zu. Es ist eine Welt.

Eingegangen am 18. August 2012  
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

Übersetzt von Andreas Hermann, Ithaca

[1] M. Polanyi, *Personal Knowledge: Towards a Post-Critical Philosophy*, University of Chicago Press, Chicago, 1962.

- [2] Johannes-Evangelium, Psalm 14, Vers 2.
- [3] Kommentare können direkt an den Autor oder an die Redaktion ([angewandte@wiley-vch.de](mailto:angewandte@wiley-vch.de)) gesendet werden, die diese dann anonym weiterleitet.
- [4] M. Kuno, J. K. Lee, B. O. Dabbousi, F. W. Mikulec, M. G. Bawendi, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 1989, zit. Lit.
- [5] L. Manna, E. C. Scher, A. P. Alivisatos, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 12700–12706.
- [6] X. Peng, *Adv. Mater.* **2003**, *15*, 459–463; N. Pradhan, D. Reifnyder, R. Xie, J. Aldana, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 9500–9509.
- [7] G. Kalyuzhny, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7012–7021.
- [8] G. P. Holland, R. Sharma, J. O. Agola, S. Amin, V. C. Solomon, P. Singh, D. A. Buttry, D. L. Yarger, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 2519–2526, zit. Lit.; X. Ji, D. Copenhaver, C. Sichmeller, X. Peng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5726–5735.
- [9] L. Polito, M. Colombo, D. Monti, S. Melato, E. Caneva, D. Prosperi, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12712–12724.
- [10] Für eine interessante Arbeit über Metallchalkogenid-Liganden auf Nanokristallen mittels IR-Spektroskopie, siehe: M. Kovaleenko, M. Scheele, D. V. Talapin, *Science* **2009**, *324*, 1417–1420.
- [11] A. Hassinen, I. Moreels, C. de Mello Donegá, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2577–2581; B. Fritzinger, R. C. Capek, K. Lambert, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10195–10201.
- [12] E. L. Rosen, R. Buonsanti, A. Llordes, M. Sawvel, D. J. Milliron, B. A. Helms, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 708–713; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 684–689.
- [13] H. Wang, D. W. Brandl, P. Nordlander, N. J. Halas, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 53–62.
- [14] Y. Xia, Y. Xiong, B. Lim, S. E. Skrabalak, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 62–108; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 60–103.
- [15] M. R. Jones, K. D. Osberg, R. J. McFarlane, M. R. Langille, C. A. Mirkin, *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3736–3827.
- [16] Keine Chance, diese Schreibweise auf „13–15“ umzuändern!
- [17] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, 1990.
- [18] D. R. Sears, H. P. Klug, *J. Chem. Phys.* **1962**, *37*, 3002–3006.
- [19] K. Chan, T. Huang, T. Grzybowski, T. Whetten, A. Ruoff, *Phys. Rev. B* **1982**, *26*, 7116–7118; K. Goettel, J. Eggert, I. Silvera, W. Moss, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 665–668.
- [20] Siehe den Übersichtsartikel: W. A. Alley, I. K. Hamdemir, K. A. Johnson, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. A* **2010**, *315*, 1–27, und die darin erwähnten Arbeiten der Gruppen von Shmidt, Goulon und Bönnemann.
- [21] Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel: A. Kara, H. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, H. Oughaddou, *Surf. Sci. Rep.* **2012**, *67*, 1–18.
- [22] *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1989.
- [23] Für einen älteren Übersichtsartikel, siehe: R. West, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 1231–1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 1201–1211; siehe auch: P. P. Power, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3463–3504.
- [24] X.-D. Wen, T. J. Cahill, R. Hoffmann, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 6555–6566.
- [25] Einige führende Verweise auf die wunderbaren Arbeiten von Lester Andrews: L. Andrews, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 123–132; Y. Gong, M. Zhou, L. Andrews, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6765–6808; M. F. Zhou, L. Andrews, C. W. Bauschlicher, Jr., *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1931–1961.
- [26] A. Schnepf, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 680–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 664–666.
- [27] T. P. Fehlner, J.-F. Halet, J.-Y. Saillard, *Molecular Clusters*, Cambridge University Press, Cambridge, 2007.

- [28] K. Wade, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 792; D. M. P. Mingos, *Nature Phys. Sci.* **1972**, 236, 99.
- [29] W. A. de Heer, W. D. Knight, M. Y. Chou, M. L. Cohen in *Solid State Physics, Vol. 40* (Hrsg.: F. Seitz, D. Turnbull), Academic Press, New York, **1987**, S. 93.
- [30] W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **1993**, 65, 611.
- [31] Wiederum eine andere Klasse von in der Gasphase stabilen neutralen Clustern sind „met-cars“: M. A. Sobhy, A. W. Castleman, Jr., J. O. Sofo, *J. Chem. Phys.* **2005**, 123, 154106, zit. Lit.; B. D. Leskiw, A. W. Castleman, Jr., *C. R. Chim.* **2002**, 3, 251–272.
- [32] Für einen Übersichtsartikel, siehe: L. Ulvenlund, L. Kloo in *Metal Clusters in Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, S. 561–662.
- [33] *Chemistry, Structure, and Bonding of Zintl Phases and Ions* (Hrsg.: S. M. Kauzlarich), VCH, New York, **1996**.
- [34] S. C. Sevov in *Zintl Phases in Intermetallic Compounds, Vol. 3* (Hrsg.: J. H. Westbrook, R. L. Fleischer), Wiley, New York, **2002**, Kap. 6.
- [35] J. D. Corbett, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 682–704; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 670–690; J. D. Corbett, *Struct. Bonding (Berlin)* **1997**, 87, 157–193.
- [36] C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen, A. Schnepf, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 8583–8588; F. Li, A. Muñoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 8709–8712; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8581–8584.
- [37] Für eine Übersicht über dieses Forschungsgebiets, siehe: D.-L. Long, E. Burkholder, L. Cronin, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 105–121.
- [38] Das Ion wurde im Jahr 1826 entdeckt. Siehe: J. F. Keggin, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1934**, 851, 75–100.
- [39] U. Kortz, F. Hussain, M. Reicke, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 3839; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 3773.
- [40] A. Simon, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2010**, 368, 1285–1299.
- [41] G. A. Somorjai, Y. Li, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, 2nd ed., Wiley, Hoboken, **2010**.
- [42] Unsere Arbeiten an CdSe wurden durch ein Problem inspiriert, dass uns T. Hyeon stellte; wir veröffentlichten zwei Paper zusammen: J. S. Son, X.-D. Wen, J. Joo, J. Chae, S.-I. Baek, J. H. Kim, K. An, J. H. Yu, S. G. Kwon, S.-H. Choi, Z. Wang, Y.-W. Kim, Y. Kuk, R. Hoffmann, T. Hyeon, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 6993–6996; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 6861–6864; Z. Wang, X.-D. Wen, R. Hoffmann, J. S. Son, R. Li, C.-C. Fang, D.-M. Smilgies, T. Hyeon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2010**, 107, 17119–17124.
- [43] Eine ähnliche Deformation tritt auf der CdSe(110)-Oberfläche auf; dort findet man nicht CdSe-Dimere, sondern eine ausgedehnte, Polyen-artige Kette.
- [44] Die Abbildung stammt von der NIST Surface Structure Database, NIST Standard Reference Database No. 42, von P. R. Watson, M. A. Van Hove und K. Hermann. Die Bilder wurden mit NIST SSD Output generiert und von K. Hermann mit BALSAC aufbereitet. Übernommen mit freundlicher Genehmigung von <http://www.fhi-berlin.mpg.de/~hermann/Balsac/SSDpictures.html#A>.
- [45] D. L. V. K. Prasad, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [46] L. Manna, L. W. Wang, R. Cingolani, A. P. Alivisatos, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6183–6192.
- [47] J. Y. Rempel, B. L. Trout, M. G. Bawendi, K. F. Jensen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 18007–18016.
- [48] S. Kilina, S. Ivanov, S. Tretiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 7717–7726.
- [49] S. T. Ceyer, *Acc. Chem. Res.* **2001**, 34, 737; E. C. H. Sykes, L. C. Fernandez-Torres, S. U. Nanayakkara, B. A. Mantooth, R. M. Nevin, P. S. Weiss, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2005**, 102, 17907–17911.
- [50] A. Puzder, A. J. Williamson, F. Gygi, G. Galli, *Phys. Rev. Lett.* **2004**, 92, 217401.
- [51] I. Moreels, B. Fritzinger, J. C. Martins, Z. Hens, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 15081–15086; V. Petkov, I. Moreels, Z. Hens, Y. Ren, *Phys. Rev. B* **2010**, 81, 241304.
- [52] X. Huang, J. Li, Y. Zhang, A. Mascarenhas, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 7049–7055; J. Li, R. Zhang, *Prog. Inorg. Chem.* **2012**, 57, 445–504.
- [53] A. Tekin, B. Hartke, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 503–509, zit. Lit.
- [54] Für experimentelle Anhaltspunkte für flüssiges Verhalten von  $\text{Sn}_9^{4-3-}$ -Clustern in Lösung und im Festkörper, siehe: J. Rosdahl, T. F. Fässler, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2888–2894.
- [55] M. C. Troparevsky, J. R. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.* **2001**, 114, 943–949.
- [56] P. Deglmann, R. Ahlrichs, K. Tsereteli, *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 1585–1597.
- [57] A. Kasuya, R. Sivamohan, Y. A. Barnakov, I. M. Dmitruk, T. Nirasawa, V. R. Romanyuk, V. Kumar, S. V. Mamykin, K. Tohji, B. Jeyadevan, K. Shinoda, T. Kudo, O. Terasaki, Z. Liu, R. V. Belosludov, V. Sundararajan, Y. Kawazoe, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 99–102.
- [58] X.-D. Wen, unveröffentlicht.
- [59] F. M. Bickelhaupt, M. Solà, C. Fonseca Guerra, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 5411–5418.
- [60] S. Zhang, N. Chen, *Physica B* **2003**, 325, 172–183, zit. Lit.
- [61] K. J. Donald, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11236–11249; G. V. Gibbs, T. D. Crawford, A. F. Wallace, D. F. Cox, R. M. Parrish, E. G. Hohenstein, C. D. Sherill, *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 12933–12940.
- [62] P. D. McCaffrey, R. J. Mawhorter, A. R. Turner, P. T. Brain, D. W. H. Rankin, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 6103–6114.
- [63] Für einige führende Referenzen, siehe: R. S. Berry, B. M. Smirnov, *Phys.-Usp.* **2009**, 52, 137–164; D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte, R. Monot, *Phys. Rev. B* **1997**, 55, 7868–7881.
- [64] Roald Hoffmann on the Philosophy, Art, and Science of Chemistry (Hrsg.: J. Kovac, M. Weisberg), Oxford University Press, Oxford, **2011**.
- [65] A. A. Green, M. C. Hersam, *Adv. Mater.* **2011**, 23, 2185–2190.
- [66] X.-D. Wen, T. J. Cahill, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2199–2207.
- [67] M. Eschen, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **2002**, 165, 238.
- [68] In der Literatur halten sich hartnäckig Berichte eines eindimensionalen Kohlenstoffallotrops, Karbin oder Carbyne genannt; siehe: R. Lagow, *Science* **1995**, 267, 362–367, zit. Lit. Gut charakterisierte Ketten von bis zu 44 C-Atomen (begrenzt durch große Gruppen) wurden synthetisiert: W. A. Chalifoux, R. R. Tykwiński, *Nat. Chem.* **2010**, 2, 967–971.
- [69] Für einige führende Referenzen zu Nanodrähten, siehe: M. S. Dresselhaus, Y.-M. Lin, O. Rabin, M. R. Black, G. Dresselhaus in *Springer Handbook of Nanotechnology* (Hrsg. Bharat Bhushan), New York, Springer, **2004**, S. 99–145.
- [70] Siehe auch: A. P. Alivisatos, *Science* **1996**, 271, 933–937.
- [71] R. Hoffmann, *Solids and Surfaces: A Chemist's View of Bonding in Extended Structures*, VCH, New York, **1988**.
- [72] A. D. Yoffe, *Adv. Phys.* **1993**, 42, 173–266, zit. Lit.
- [73] H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L.-W. Wang, W. E. Buhro, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 517–520.
- [74] J. Feng, R. Hennig, N. W. Ashcroft, R. Hoffmann, *Nature* **2008**, 451, 445–448.
- [75] Für eine führende Referenz, siehe: P. M. Ryan, J. Livadaru, G. A. DiLabio, R. A. Wolkow, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 12054–12063, zit. Lit.
- [76] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bier, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitonen, M. Saleh, X. Feng, K. Müllen, R. Fasel, *Nature* **2010**, 466, 470–473.

- [77] Für ein faszinierendes Beispiel von S-S-Interpartikel-Bindung in II-VI-Nanokristallen, siehe: I. R. Pala, I. U. Arachchige, D. G. Georgiev, S. L. Brock, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3743–3747; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3661–3665.
- [78] Für eine führende Referenz zum Molecular Engineering von Graphen-Nanostreifen, siehe: A. Chuvilin, E. Bitchouskaia, M. C. Gimenez-Lopez, T. W. Chamberlain, G. A. Rance, N. Kuganathan, J. Biskupek, U. Kaiser, A. N. Khlobystov, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 687–692.
- [79] X. Guo, J. P. Small, J. E. Klare, Y. Wang, M. S. Purewal, I. W. Tam, B. H. Hong, R. Caldwell, L. Huang, S. O’Brien, J. Yan, R. Breslow, S. J. Wind, J. Hone, P. Kim, C. Nuckols, *Science* **2006**, *311*, 356–359.
- [80] M. Grätzel, *J. Photochem. Photobiol. A* **2004**, *164*, 3–13.
- [81] N. Kopidakis, N. R. Neale, K. Zhu, J. van de Lagemaat, A. J. Frank, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *87*, 202106.
- [82] M. Z. Hasan, C. L. Kane, *Rev. Mod. Phys.* **2010**, *82*, 3045.
- [83] L. Müchler, H. Zhang, S. Chadov, B. Yan, F. Casper, J. Kübler, S.-C. Zhang, C. Felser, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 7333–7337; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 7221–7225.
- [84] D. R. Rolison, *Science* **2003**, *299*, 1698–1701.
- [85] Siehe diesen Übersichtsartikel über theoretische Methoden: M. F. Thorpe, D. Weaire in *Amorphous Liq. Semicond., Proc. Int. Conf.*, 5th, Vol. 2 (Hrsg.: J. Stuke, W. Brenig), **1974**, S. 917–937.
- [86] J. M. Thomas, *Design and Applications of Single-Site Heterogeneous Catalysts: Contributions to Green Chemistry, Clean Technology and Sustainability*, Imperial College Press, London, **2012**.