

Templatgesteuerte Photoreaktion von C<sub>60</sub> auf Calcit\*\*

Robert Lindner, Philipp Rahe, Markus Kittelmann, André Gourdon, Ralf Bechstein und Angelika Kühnle\*

**Abstract:** Wir zeigen die photochemisch induzierte Reaktion von C<sub>60</sub> auf dem Nichtleiter Calcit, die mit Nichtkontakt-Rasterkraftmikroskopie untersucht wurde. Die Bildung kovalenter Bindungen wird durch die Verringerung intermolekularer Abstände offensichtlich. Diese Interpretation wird zusätzlich durch UV/Vis- und Massenspektren an dicken Filmen gestützt. Die Bestrahlung von C<sub>60</sub> führt zu wohlgeordneten, kovalent verknüpften Domänen. Darüber hinaus wird die Orientierung der Domänen durch die Gitterdimensionen des Calcitsubstrats vorgegeben. Die Gitterfehlانpassung gezielt zu nutzen, um bewusst die Richtung der Reaktion zu beeinflussen, ist ein neuer Ansatz, um Reaktionen auf Oberflächen maßzuschneidern. Hier stellen wir eine Strategie vor, die es ermöglicht, orientierte, kovalente Netzwerke auf Nichtleitern zu generieren.

Die Herstellung funktionaler Strukturen auf Oberflächen ist für eine Vielzahl von Anwendungen, wie hydrophobe, selbstreinigende oder biozide Oberflächen, von größter Bedeutung. Dazu zählt auch das relativ neue Gebiet der molekularen Elektronik.<sup>[1]</sup> Die molekulare Selbstorganisation<sup>[2]</sup> bietet hierfür eine überaus elegante und flexible Strategie, um Oberflächen zu funktionalisieren.<sup>[3]</sup>

Das Forschungsfeld der molekularen Selbstorganisation profitiert von der eindrucksvollen Vielfalt und Flexibilität der organischen Chemie, die in der Lage ist, maßgeschneiderte Bausteine zu synthetisieren, mithilfe derer die gewünschten Strukturen und Funktionalitäten realisiert werden.<sup>[4,5]</sup> Da die Selbstorganisation von Molekülen jedoch auf reversiblen intermolekularen Wechselwirkungen beruht, sind diese Struk-

turen naturgemäß nicht sehr stabil. Zur Überwindung dieses Nachteils können die Moleküle direkt auf der Oberfläche zur Reaktion gebracht werden, um so stabile Strukturen zu generieren.<sup>[6,7]</sup> Des Weiteren ermöglicht die Synthese direkt auf der Oberfläche die Herstellung ausgedehnter, konjugierter Systeme, die durch ihre hervorragende elektrische Leitfähigkeit als grundlegende Strukturen für molekulare Elektronik infrage kommen.<sup>[8]</sup>

In jüngster Zeit konnte gezeigt werden, dass molekulare Bausteine auf metallischen Substraten kovalent verknüpft werden können.<sup>[8–14]</sup> Um das Potenzial der Synthese auf Oberflächen für das Gebiet der molekularen Elektronik nutzbar zu machen, ist es jedoch unabdingbar, nichtleitende Substrate zu verwenden, da die molekularen Strukturen nur so vom Substrat elektronisch entkoppelt sind.

Jüngst konnte gezeigt werden, dass die thermisch aktivierte Knüpfung kovalenter Bindungen auf einem Isolator realisiert werden kann, wobei eine Carboxygruppe als Anker auf Calcit verwendet wurde.<sup>[15]</sup> Allerdings scheitert die thermisch aktivierte Verknüpfung für viele weitere Molekül-Isolator-Systeme, da die Molekül-Substrat-Wechselwirkung normalerweise relativ schwach ist. Daher desorbieren viele Moleküle vor der Reaktion. Um diese Limitierung zu umgehen, nutzen wir hier die photochemische Aktivierung, die die Desorption nicht induziert.

In der hier vorgestellten Studie induzieren wir die photochemische [2+2]-Cycloaddition durch die Bestrahlung von C<sub>60</sub>-Fullerenen. Diese sehr bekannte Reaktion wurde in der Vergangenheit ausführlich sowohl im kristallinen Festkörper<sup>[16,17]</sup> als auch in dünnen Filmen auf Metallsubstraten<sup>[18,19]</sup> untersucht. Im Festkörper bildet sich ein zweidimensionales Hexapolymer. Durch Aufbringen von C<sub>60</sub>-Molekülen auf die (10.4)-Spaltfläche des Nichtleiters<sup>[20]</sup> Calcit (CaCO<sub>3</sub>) bilden sich wohlgeordnete Molekülinseln, welche die Oberfläche benetzen.<sup>[21]</sup> Anschließend wird die kovalente Verknüpfung der Moleküle durch Bestrahlung mit einem Laser induziert. Hier zeigen wir, dass die Richtung der kovalenten Verknüpfung durch das Substrat gesteuert werden kann. Dadurch entstehen kovalent verknüpfte Netzwerke mit wohldefinierter Ausrichtung.

Die (10.4)-Spaltfläche von Calcit hat eine rechteckige Elementarzelle der Größe 0.50 nm × 0.81 nm (Abbildung 1 a). Auf dieser bildet C<sub>60</sub> eine hexagonal geordnete Monolage (Abbildung 1 b). Die Abstände zwischen benachbarten C<sub>60</sub>-Molekülen wurden aus driftkorrigierten<sup>[22]</sup> Rasterkraftmikroskopie (AFM)-Bildern extrahiert und liegen, wie erwartet, beim literaturbekannten C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>-Abstand von 1 nm, in hervorragender Übereinstimmung mit Werten auf Calcit,<sup>[21]</sup> Alkalimetallhalogeniden<sup>[23]</sup> und im Festkörper.<sup>[24]</sup> Zusätzlich zum hexagonalen Gitter kann ein Moirémuster mit einer Periodizität von (6.1 ± 0.5) nm beobachtet werden, das in

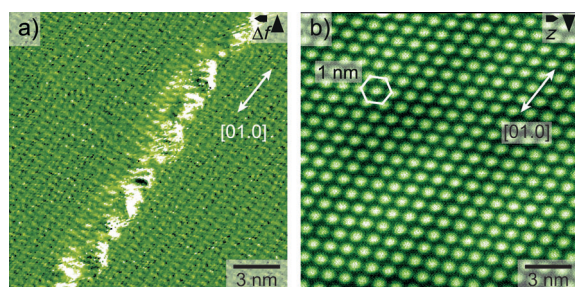
[\*] R. Lindner, Dr. P. Rahe,<sup>[†]</sup> Dr. M. Kittelmann, Dr. R. Bechstein, Prof. Dr. A. Kühnle  
Institut für Physikalische Chemie  
Johannes Gutenberg-Universität Mainz  
Duesbergweg 10–14, 55128 Mainz (Deutschland)  
E-Mail: kuehnle@uni-mainz.de

R. Lindner  
Graduiertenschule „Materials Science in Mainz“ (Deutschland)  
Prof. Dr. A. Gourdon  
CNRS, CEMES, Nanoscience Group, BP 94347  
Toulouse (Frankreich)

[†] Gegenwärtige Adresse: Department of Physics and Astronomy  
The University of Utah, Salt Lake City (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das gemeinsame DFG- und ANR-Projekt „In situ Chemistry of Molecular Assemblies on Dielectric Surfaces“ im Rahmen der Förderung KU 1980/5-1 und ANR-11-INTB-1007 finanziell unterstützt. R.L. bezieht ein Forschungsstipendium durch die Exzellenzinitiative (DFG/GSC 266). Wir danken Frau Berger-Nicoletti für die Massenspektrometriemessungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201309128> zu finden.



**Abbildung 1.** AFM-Bild der (10.4)-Fläche von Calcit, mit einer Stufenkante (a) und einer einlagigen Insel von  $C_{60}$  auf Calcit (b).

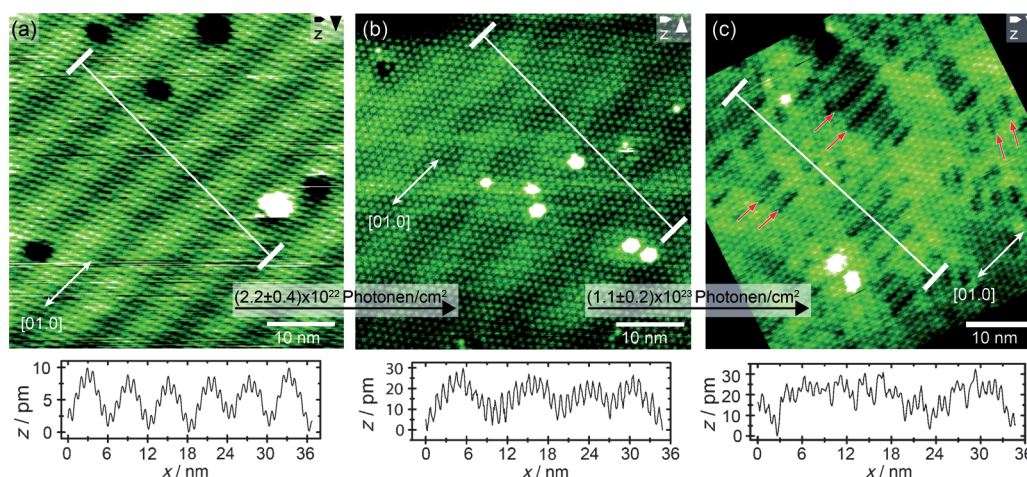
unseren AFM-Bildern durch die alternierenden dunklen und hellen Reihen entlang der [01.0]-Richtung deutlich zu sehen ist (Abbildung 2a). Bei Bestrahlung der  $C_{60}$ -beschichteten Calcitprobe mit UV-Licht (405 nm) ändert sich weder die Bedeckung noch die Gesamtverteilung der  $C_{60}$ -Moleküle. Diese Beobachtung lässt darauf schließen, dass sich die Probe durch den Bestrahlungsprozess nicht signifikant erwärmt.<sup>[25]</sup>

Im Unterschied zu den Beobachtungen auf großer Skala ändern sich die Details auf molekularer Ebene durch die Bestrahlung drastisch, wie in Abbildung 2 ersichtlich ist (weitere Bilder sind in den Hintergrundinformationen, Abbildung S1a,b, zu finden). Nach der Bestrahlung mit einer Gesamtzahl von  $(2.2 \pm 0.4) \times 10^{22}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$  (Abbildung 2b) ist die deutlichste Änderung die Aperiodizität des Moirémusters. Dieser Befund belegt eindeutig, dass die Überstruktur der  $C_{60}$ -Inseln nicht mehr perfekt periodisch ist. Die Aperiodizität ist des Weiteren durch die extrahierten Linienprofile ersichtlich, die nun eine aperiodische Modulation senkrecht zur [01.0]-Substratrichtung aufweisen. Nach weiterer Bestrahlung mit einer Gesamtzahl von  $(1.1 \pm 0.2) \times 10^{23}$  Photonen  $\text{cm}^{-2}$  ist die Änderung der molekularen Anordnung noch ausgeprägter (Abbildung 2c). Das Moirémuster ist jetzt vollständig verschwunden. Stattdessen werden dunkle Linien (rote Pfeile in Abbildung 2c) sichtbar. Wie im

Folgenden näher ausgeführt, lassen sich diese Linien als Lücken zwischen einzelnen Domänen kovalent verknüpfter  $C_{60}$ -Moleküle identifizieren. Des Weiteren ist eine Vorzugsorientierung der Domänen entlang der [01.0]-Substratrichtung ersichtlich.

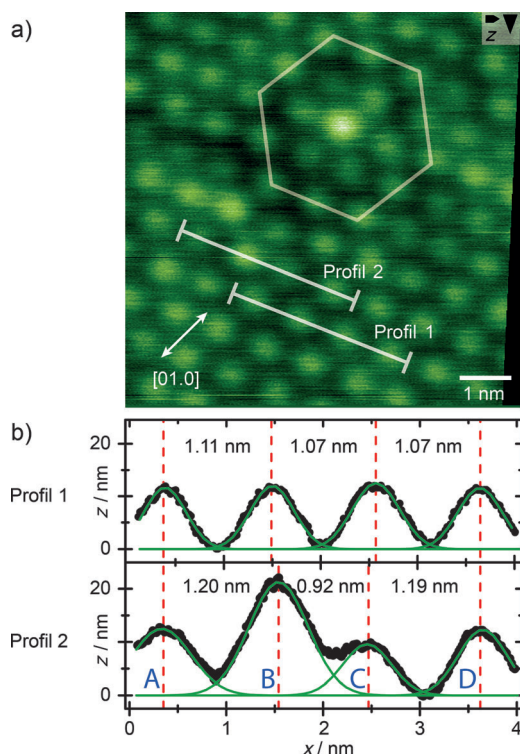
Um den Erfolg der kovalenten Verknüpfung weiter zu untermauern, analysieren wir nachfolgend weitere AFM-Bilder. Für einen komplementären Nachweis der Knüpfung kovalenter Bindungen durch unseren Aufbau wurden UV/Vis- und Massenspektren an dicken  $C_{60}$ -Filmen aufgenommen (siehe Abbildungen S3 und S4 der Hintergrundinformationen).

Um die morphologischen Änderungen im Detail zu erläutern, analysieren wir driftkorrigierte Bilder (Abbildung 3a). In diesen Bildern sind zwei ausgeprägte Besonderheiten zu beobachten: Zum Ersten erscheinen mehrere  $C_{60}$ -Moleküle heller als der Durchschnitt, und zum Zweiten sind etliche  $C_{60}$ - $C_{60}$ -Abstände verändert. Dies ist besonders gut aus den Linienprofilen in Abbildung 3b ersichtlich. In Profil 1 beträgt der Abstand zwischen den vier Molekülen im Mittel  $(1.08 \pm 0.05)$  nm. Dieser Abstand stimmt sehr gut mit den Abständen in einer Reihe von nicht umgesetzten Molekülen überein. Profil 2 unterscheidet sich klar von Profil 1: In Profil 2 ist der Abstand zwischen den Molekülen B und C deutlich verringert, auf einen Wert von  $(0.93 \pm 0.05)$  nm. Der Abstand zu den beiden benachbarten Molekülen (A und D) ist entsprechend vergrößert, auf  $(1.20 \pm 0.05)$  bzw.  $(1.19 \pm 0.05)$  nm. Diese Abstandsänderung legt nahe, dass die Moleküle B und C kovalent verknüpft sind, da der Abstand mit literaturbekannten Werten im polymerisierten Festkörper<sup>[17]</sup> und in Dünnschichten<sup>[19]</sup> übereinstimmt. Derselbe Effekt ist auch für die Gruppe von  $C_{60}$ -Molekülen in Abbildung 3a ersichtlich, die mit einem Hexagon markiert sind. In dieser Gruppe sind sechs der markierten Moleküle näher an das zentrale Molekül herangerückt. Zur weiteren Untermauerung der Änderung der molekularen Abstände sind in den Hintergrundinformationen (Abbildung S5a,b) Abstandshistogramme jeweils vor und nach der Bestrahlung abgebildet.



**Abbildung 2.** Eine Monolage  $C_{60}$  auf Calcit (10.4) vor und nach der Bestrahlung. Linienprofile wurden an den eingezeichneten Positionen extrahiert und über 60 Pixel gemittelt: a) Der reine Film weist ein Moirémuster auf. Nach Bestrahlung wird das Moirémuster aperiodisch (b) und verschwindet schlussendlich (c). Stattdessen können Domänen, die durch dunkle Linien (rote Pfeile) voneinander abgegrenzt sind, beobachtet werden.



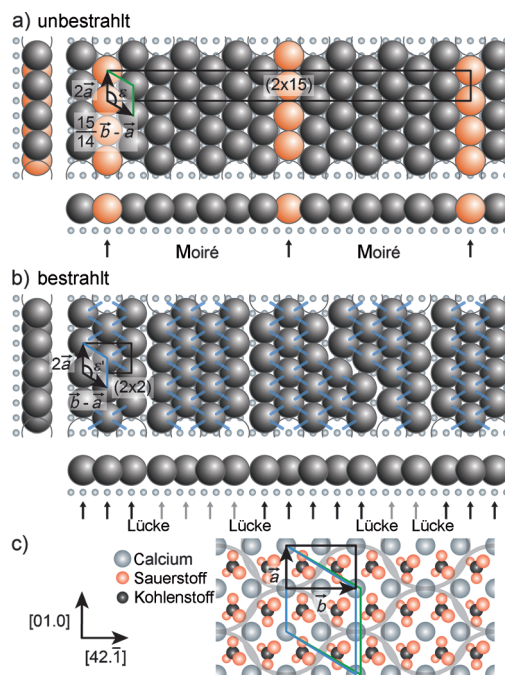


**Abbildung 3.** a) Detailaufnahme von bestrahltem C<sub>60</sub> auf Calcit (10.4). Es kann eine Änderung in der Helligkeit einzelner C<sub>60</sub>-Moleküle beobachtet werden. b) Linienprofile aus (a) machen die Änderung der molekularen Abstände deutlich.

Diese zeigen vor der Bestrahlung ein Maximum bei einem Abstand von 1.0 nm; nach der Bestrahlung ist die Zahl der intermolekularen Abstände bei 0.9 nm signifikant erhöht. Aus Abbildung 3a ist des Weiteren ersichtlich, dass Moleküle, die mit mehr als einem Nachbar reagiert haben, sichtbar heller abgebildet werden, wie Molekül B aus Profil 2 und das zentrale Molekül des Hexagons deutlich machen. Dadurch wirken die C<sub>60</sub>-Inseln nach der Bestrahlung insgesamt heterogen.

Sämtliche Beobachtungen werden nun durch ein einfaches Modell erklärt. Abbildung 4a zeigt die Adsorptionsstruktur von C<sub>60</sub> auf CaCO<sub>3</sub>(10.4).<sup>[21]</sup> Entlang der [01.0]-Substratrichtung ist der ermittelte intermolekulare Abstand von 1 nm kommensurat mit der zweifachen Substratperiodizität. Entlang der [42.1]-Richtung hingegen sind die C<sub>60</sub>-Moleküle nicht kommensurat zur Oberfläche. Der C<sub>60</sub>-C<sub>60</sub>-Reihenabstand entlang der [42.1]-Substratrichtung entspricht  $15/14b$ , wobei  $\vec{b}$  der Calcitelementarzellenvektor entlang der [42.1]-Richtung ist. Hieraus resultiert eine (2×15)-Überstruktur. Da jede siebte C<sub>60</sub>-Molekülreihe eine äquivalente Adsorptionsposition auf der Calcitoberfläche einnimmt (orange eingefärbte C<sub>60</sub>-Moleküle in Abbildung 4a), hat das beobachtete Moirémuster eine Periodizität von  $7.5b = 6.1$  nm, was exakt der gemessenen Periodizität in Abbildung 2a entspricht.

Wir erweitern das Modell nun um die molekulare Anordnung nach der Bestrahlung. Wie durch unsere Experimente gezeigt, führt die Bestrahlung zu einer kovalenten Verknüpfung und somit zu einem verringerten Abstand der C<sub>60</sub>-Moleküle. Da entlang der [01.0]-Substratrichtung die



**Abbildung 4.** a) Adsorptionsmodell von unbestrahltem C<sub>60</sub> auf Calcit. b) Modell der kovalent verknüpften Domänen; hierbei sind kovalente Bindungen blau markiert. Alle C<sub>60</sub>-Moleküle mit identischer Adsorptionsposition sind mit schwarzen (grauen) Pfeilen markiert. Der Übersichtlichkeit halber sind von der Oberfläche nur Ca<sup>2+</sup>-Ionen in (a) und (b) gezeigt. c) Oberflächen-elementarzelle von Calcit (10.4) (schwarz) sowie die Elementarzelle von C<sub>60</sub> vor (grün) und nach der Bestrahlung (blau).

Molekülabstände in nicht umgesetzttem C<sub>60</sub> exakt auf die Substratperiodizität passen, erwarten wir entlang dieser Richtung keine Reaktion. Entlang der hierzu orthogonalen [42.1]-Substratrichtung generiert die Inkongruenz zwischen Substratperiodizität und intermolekularem Abstand eine Triebkraft für die Reaktion entlang dieser Richtung. Wie in Abbildung 4b zu sehen, wird durch die Reaktion der projizierte Abstand von verknüpften Molekülen entlang [42.1] von 0.88 auf 0.81 nm verringert und ist somit kongruent zur Substratperiodizität. Hieraus wird offenkundig, weshalb das Moirémuster bei anhaltender Bestrahlung verschwindet. Aus Abbildung 2c und einer detaillierteren Analyse in den Hintergrundinformationen wird ersichtlich, dass die Mehrzahl der Domänen aus drei Molekülreihen besteht. Dieser Befund lässt sich dadurch erklären, dass die weitere Reaktion entlang der [42.1]-Richtung durch den vergrößerten Abstand (Abbildung 4b) erheblich gehindert ist. Dieser zeigt sich in unseren Bildern durch dunkle Linien (Abbildung 2c). Durch diese geometrische Einschränkung wird die Reaktion entlang spezifischer Substratrichtungen gelenkt und bildet kovalent verbundene Domänen mit einer (2×2)-Überstruktur.

Wir haben hier gezeigt, dass es möglich ist, die Richtung einer photochemisch induzierten Reaktion durch das Substrat vorzugeben. Die Bildung kovalenter Bindungen wird durch die Verringerung intermolekularer Abstände offensichtlich. Diese Interpretation wird zusätzlich durch UV/Vis- und Massenspektren an dicken Filmen gestützt, die zeigen, dass unser Aufbau für die Initiierung photochemischer Reaktio-

nen geeignet ist. Die Bestrahlung von C<sub>60</sub> führt zu wohlgeordneten, kovalent verknüpften Domänen. Darüber hinaus wird die Orientierung der Domänen durch die Gitterdimensionen des Calcitsubstrats vorgegeben. Die Gitterfehlpassung gezielt zu nutzen, um bewusst die Richtung der Reaktion zu beeinflussen, ist ein neuer Ansatz, um Reaktionen auf Oberflächen maßzuschneidern. Hier stellen wir eine Strategie vor, die es ermöglicht, orientierte, kovalente Netzwerke auf Nichtleitern zu generieren.

### Experimentelles

Alle Experimente wurden in einer Ultrahochvakuumkammer durchgeführt. Die Präparationsparameter der Proben waren wie in vorherigen Veröffentlichungen beschrieben.<sup>[21]</sup> Die verwendeten Cantilever waren PPP-NCH-Cantilever von NanoWorld, mit einer Eigenfrequenz von ca. 300 kHz. Die Anregungsamplitude betrug ca. 10 nm. Die absolute Orientierung der Calcitkristalle (Korth Kristalle GmbH) wurde durch AFM-Messungen mit atomarer Auflösung bestimmt. Für die Bestrahlung wurden zwei Laserdioden mit einer Wellenlänge von 405 nm verwendet. Diese Wellenlänge wurde gewählt, da sie genügend Energie für die Polymerisation von C<sub>60</sub> aufweist. Die Dioden wurden mit einer Spannung von 3 V (8 V) und einem Strom von 0.14 A (0.11 A) betrieben. Die Austrittsleistung wurde vor dem Experiment ermittelt und betrug ca. 27 (81 mW). Da die Laserdioden außerhalb der Kammer betrieben wurden, gehen wir davon aus, dass nur ein Bruchteil der Ausgangsleistung die Probenoberfläche erreicht. Mit einem Transmissionskoeffizienten des Borosilicatenfensters von 95 % bei 405 nm, einer Laserpunktgröße von ca. 12 mm<sup>2</sup> (78 mm<sup>2</sup>) und einer Probenfläche von 8 mm<sup>2</sup> wurde die einfallende Leistung zu ca. 16 (8 mW) abgeschätzt. Diese Werte liegen im Bereich früherer Experimente.<sup>[19]</sup>

Eingegangen am 18. Oktober 2013,  
veränderte Fassung am 29. Januar 2014  
Online veröffentlicht am 1. April 2014

**Stichwörter:** Fullerene · Kovalente Netzwerke · Oberflächenchemie · Rasterkraftmikroskopie · Selbstorganisation

- [1] C. Joachim, J. K. Gimzewski, A. Aviram, *Nature* **2000**, 408, 541–548.
- [2] G. Whitesides, J. Mathias, C. Seto, *Science* **1991**, 254, 1312–1319.
- [3] J. V. Barth, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, 58, 375–407.
- [4] F. Rosei, M. Schunack, Y. Naitoh, P. Jiang, A. Gourdon, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, C. Joachim, F. Besenbacher, *Prog. Surf. Sci.* **2003**, 71, 95–146.

- [5] B. Lucas, T. Trigaud, C. Videlot-Ackermann, *Polym. Int.* **2012**, 61, 374–389.
- [6] A. Gourdon, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 7056–7059; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 6950–6953.
- [7] G. Franc, A. Gourdon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 14283–14292.
- [8] J. Cai, P. Ruffieux, R. Jaafar, M. Bieri, T. Braun, S. Blankenburg, M. Muoth, A. P. Seitsonen, M. Saleh, X. Feng, et al., *Nature* **2010**, 466, 470–473.
- [9] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687–691.
- [10] S. Weigelt, C. Bombis, C. Busse, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderroth, *ACS Nano* **2008**, 2, 651–660.
- [11] S. Weigelt, C. Busse, C. Bombis, M. M. Knudsen, K. V. Gothelf, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, T. R. Linderroth, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 4478–4482; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4406–4410.
- [12] J. A. Lipton-Duffin, O. Ivasenko, D. F. Perepichka, F. Rosei, *Small* **2009**, 5, 592–597.
- [13] D. G. de Oteyza, P. Gorman, Y.-C. Chen, S. Wickenburg, A. Riss, D. J. Mowbray, G. Etkin, Z. Pedramrazi, H.-Z. Tsai, A. Rubio, et al., *Science* **2013**, 340, 1434–1437.
- [14] F. Bebensee, C. Bombis, S.-R. Vadapoo, J. R. Cramer, F. Besenbacher, K. V. Gothelf, T. R. Linderroth, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2136–2139.
- [15] M. Kittelmann, P. Rahe, M. Nimmrich, C. M. Hauke, A. Gourdon, A. Kühnle, *ACS Nano* **2011**, 5, 8420–8425.
- [16] A. M. Rao, P. Zhou, K.-A. Wang, G. T. Hager, J. M. Holden, Y. Wang, W.-T. Lee, X.-X. Bi, P. C. C. Eklund, D. S. S. Cornett, et al., *Science* **1993**, 259, 955–957.
- [17] M. Núñez-Regueiro, L. Marques, J. L. Hodeau, O. Béthoux, M. Perroux, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 74, 278–281.
- [18] S. Park, H. Han, R. Kaiser, T. Werninghaus, A. Schneider, D. Drews, D. R. T. Zahn, *J. Appl. Phys.* **1998**, 84, 1340–1345.
- [19] J. Onoe, T. Nakayama, A. Nakao, Y. Hashi, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, M. Aono, K. Takeuchi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2000**, 340, 689–694.
- [20] F. M. Hossain, G. E. Murch, I. V. Belova, B. D. Turner, *Solid State Commun.* **2009**, 149, 1201–1203.
- [21] P. Rahe, R. Lindner, M. Kittelmann, M. Nimmrich, A. Kühnle, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 6544–6548.
- [22] P. Rahe, R. Bechstein, A. Kühnle, *J. Vac. Sci. Technol. B* **2010**, 28, C4E31–C4E38.
- [23] S. Burke, J. Mativetsky, S. Fostner, P. Grütter, *Phys. Rev. B* **2007**, 76, 1–9.
- [24] P. Heiney, J. Fischer, A. McGhie, W. Romanow, A. Denenstein, J. McCauley, Jr., A. Smith, D. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, 66, 2911–2914.
- [25] Im Unterschied hierzu bewirkt Tempern auf über 400 K eine Entnetzung von C<sub>60</sub> auf Calcit (10.4).