

Über die Stabilität elektrochemisch erzeugter Nanocluster – eine Computersimulation**

Mario G. Del Pópolo, Ezequiel P. M. Leiva* und Wolfgang Schmickler*

Mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) lassen sich in einer elektrochemischen Zelle kleine Metallcluster auf einer artfremden Unterlage erzeugen – eine präzise und zudem preiswerte Methode. Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet wurden von Kolb, Ullmann und Will^[1] durchgeführt, die folgendes Verfahren zur Erzeugung von Kupfer-Nanoclustern auf Gold-Einkristallen entwickelten: Das Potential der Goldelektrode wird auf einen Wert etwas oberhalb des Abscheidungspotentials für Kupfer gehalten, während das Potential der RTM-Spitze unterhalb dieses Wertes gesetzt wird, sodass sich Kupfer auf der Oberfläche der Spitze abscheidet. Die Spitze wird sodann gegen die Elektrode gepresst und wieder zurückgezogen. Während sich die Spitze von der Elektrode löst, bleibt ein Metallcluster zurück, der typischerweise aus 20–100 Atomen besteht. Mit dieser Methode kann man auch Palladiumcluster auf Au(111) erzeugen, nicht jedoch Kupfercluster auf Ag(111).^[1, 2]

Die Bildung solcher Metallcluster ist von großem Interesse, denn man erwartet, dass sie in zukünftigen Nanotechnologien eine bedeutende Rolle spielen werden. Die Abscheidung von Kupferclustern auf Au(111) ist der am besten untersuchte Fall und wird als eine Art Prototyp für die elektrochemische Bildung von Nanoclustern angesehen. Vor kurzem hat dieser Prozess weiteres Aufsehen erregt, weil die Kupfercluster noch bei Potentialen stabil sind, bei denen sich gewöhnliches Kupfer auflöst. Dies überrascht insofern, als Cluster gewöhnlich weniger stabil sind als die zugehörige Volumenphase. Kolb, Engelmann und Ziegler^[3] schlugen vor, dass diese erhöhte Stabilität auf Quanteneffekte zurückzuführen sei: Sie

nahmen an, dass die Elektronen im Cluster durch eine Potentialbarriere von der Elektrode isoliert sind, sodass die Energieniveaus im Cluster diskret sind und nicht kontinuierlich wie in einer Volumenphase. Bei der Überführung eines Kupferatoms in ein solvatisiertes Cu²⁺-Ion bleiben zwei Elektronen zurück, die dann auf Niveaus über dem Fermi-Niveau Platz finden müssten, was zu einer erhöhten Stabilität führe. Diese Erklärung vermag jedoch nicht zu überzeugen: Zwar kann zwischen Cluster und Substrat in der Tat eine Potentialbarriere auftreten, doch ist diese immer so klein, dass sie nur Resonanzen mit einer Lebensdauer im Femtosekunden-Bereich erzeugt,^[4] aber keinesfalls stabile diskrete Niveaus. Die Kupferauflösung spielt sich aber auf einer wesentlich längeren Zeitskala, in der Größenordnung von Picosekunden ab, da das Ion ja erst im solvatisierten Zustand stabil ist. Das Atom hat bei der Auflösung also reichlich Zeit, Elektronen mit dem Substrat auszutauschen. Allein die Tatsache, dass die Cluster mit dem RTM abgebildet werden können, zeigt, dass Cluster und Substrat rasch Elektronen austauschen können. Der Grund für die Stabilität muss also anderswo liegen.

Um die Bildung und die Stabilität dieser Kupfercluster besser zu verstehen, haben wir umfangreiche Moleküldynamiksimulationen durchgeführt. Die Annäherung einer RTM-Spitze an eine Metallooberfläche im Vakuum hat die Gruppe von Landman^[5] simuliert; in den untersuchten Fällen wurde ein Materialaustausch zwischen Spitze und Substrat beobachtet, jedoch nicht die Bildung stabiler Cluster. Wir haben ihre Methode auf unser Problem angewendet, das eine Besonderheit hat, die oft nicht genügend beachtet wird: Bei dem Potential, bei dem die Cluster gebildet werden, ist die Au(111)-Elektrode schon von einer Monolage adsorbiert Kupferatome bedeckt – ein Phänomen, das als Unterpotentialabscheidung bekannt ist.

Abbildung 1 zeigt einige Momentaufnahmen aus einer typischen Simulation. Die Startkonfiguration (Abbildung 1a) zeigt eine Platin spitze mit mehreren Lagen abgeschiedener Kupferatome über einer Au(111)-Oberfläche, welche von einer Monolage Kupfer bedeckt ist; der Abstand zwischen der Oberfläche und dem nächsten Kupferatom betrug etwa 7.6 Å, der zum nächsten Platinatom etwa 19.6 Å. Die Spitze wurde dann in Schritten von 0.6 Å auf die Oberfläche zu bewegt; nach jedem Schritt wurde 300 ps gewartet, sodass sich wieder ein Gleichgewicht einstellte. Der „Jump-to-contact“-Prozess, bei dem Kupferatome von der Spitze zur Oberfläche übergehen, fand statt, nachdem die Spitze 3.6 Å bewegt worden war. Dieses Stadium wird in Abbildung 1b gezeigt; in diesem Beispiel bestand die Brücke aus fünf Kupferatomen. Die Spitze wurde dann weiter auf die Oberfläche zu bewegt, die dabei deformiert wurde. In dem abgebildeten Lauf wurde die Spitze nach dem Jump-to-contact-Prozess noch weitere 8.4 Å auf die Elektrode zu bewegt; Abbildung 1c zeigt die größte Annäherung. Anschließend wurde die Spitze zurückgezogen, wobei dieselbe Schrittgröße verwendet wurde wie bei der Annäherung. Zwischen Spitze und Substrat bildete sich eine Brücke, die sowohl aus Kupfer als auch aus Goldatomen bestand. Nach dem Zerreissen der Brücke blieb auf der Oberfläche ein Cluster zurück (Abbildung 1d). In diesem Beispiel bestand er aus 26 Kupfer- und 11 Goldatomen. Somit

[*] Prof. Dr. E. P. M. Leiva, M. G. Del Pópolo

Universidad Nacional de Córdoba
Unidad de Matemática y Física
Facultad de Ciencias Químicas
5000 Córdoba (Argentinien)
Fax: (+54) 351-4334189
E-mail: eleiva@fcq.unc.edu.ar

Prof. Dr. W. Schmickler
Abteilung Elektrochemie
Universität Ulm
89069 Ulm (Deutschland)
Fax: (+49) 731-502-5409
E-mail: wolfgang.schmickler@chemie.uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde vom argentinischen Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), vom Consejo de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de la Provincia de Córdoba (CONICOR), vom Secretaría de Ciencia y Técnica de la Universidad Nacional de Córdoba (SeCyT-UNC; Programm BID 802/OC-AR PICT Nr. 06-04505) und von der Fundación Antorchas (E.P.M.L und M.G.D.) sowie von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms „Grundlagen der elektrochemischen Nanotechnologie“ (W.S.) unterstützt. Einige Rechnungen wurden auf einer Digital-Workstation durchgeführt, die von der Alexander-von-Humboldt-Stiftung finanziert wurde.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

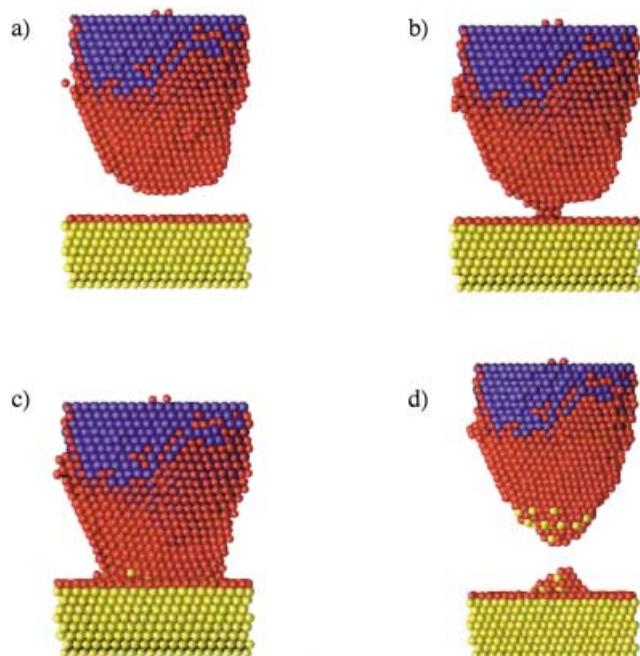


Abbildung 1. Momentaufnahmen von vier Stadien der Bildung eines Metallclusters auf Au(111). Gelbe Kugeln: Goldatome; rote Kugeln: Kupferatome; blaue Kugeln: Platinatome.

besteht der erzeugte Cluster aus einer Mischung von Kupfer und Gold und nicht aus reinem Kupfer. Zudem wurden einige Goldatome auf die Spitze übertragen.

Bis jetzt haben wir zwölf solcher Simulationen durchgeführt, wobei der Abstand der dichtesten Annäherung variiert wurde. Bei einigen Simulationen wurde die Spitze mit gleichmäßiger Geschwindigkeit, und nicht schrittweise, zurückgezogen. Jedes Mal, wenn sich ein Cluster bildete, der mehr als eine Monolage hoch war, bestand er aus Kupfer und Gold; der Goldanteil schwankte zwischen 8 und 40 %.

An dieser Stelle möchten wir anmerken, dass auch ohne den Einfluss eines RTM eine Monolage von Kupfer auf Gold einige Stunden nach der Präparation eine Oberflächenlegierung bildet;^[6] dies ist ein weiterer Hinweis darauf, wie leicht diese beiden Metalle Legierungen bilden.

Als ein Maß für die Härte, mit der die Spitze auf die Oberfläche drückt, kann man die Distanz nehmen, welche die Spitze nach dem Jump-to-contact-Prozess noch in Richtung Oberfläche bewegt wird.^[5] Diese Distanz wurde zwischen 2.4 bis 8.4 Å variiert. Die Größe der erzeugten Cluster schwankte zwischen 10 und 60 Atomen, die Höhe zwischen 2 und 4 Monolagen. Zwischen dem Maß der Annäherung und der Clustergröße bestand kein Zusammenhang; allerdings ergab der sanfteste Druck stets die kleinsten Cluster. Experimentell wurde festgestellt, dass die Höhe der Cluster mit zunehmender Annäherung wächst^[2] und eine mittlere Höhe von drei bis vier Monolagen erreicht, genau wie in unseren Simulationen. Die experimentell erzeugten Cluster scheinen mehr Atome zu enthalten als unsere – typischerweise etwa einhundert –, doch kann dieser Unterschied an der idealen Form der Spitze in den Simulationen und der kleinen Systemgröße liegen. Insgesamt geben unsere Simulationen Größe und Höhe der experimentell erzeugten Cluster recht gut wieder.

Während der Bildung der Cluster werden Goldatome vom Substrat zum Cluster und auch zur Spitze bewegt. Dabei entstehen sowohl in der Kupfer-Monoschicht als auch auf der Goldoberfläche Schäden, die sich meist über ein bis zwei Lagen des Substrats erstrecken (Abbildung 2). Die experimentellen Hinweise auf solche Schäden sind kontrovers: Während Kolb et al.^[3] behaupten, dass Substrat bliebe unbeschädigt, hat eine andere Gruppe^[7] Löcher nach der

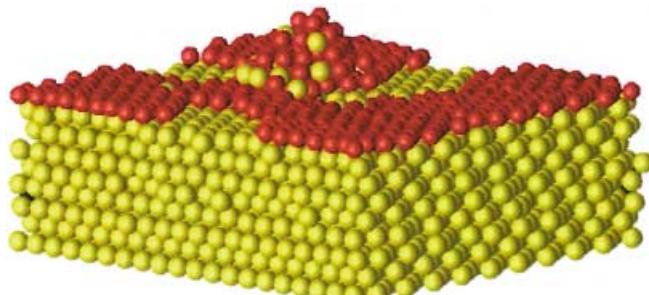


Abbildung 2. Endstadium der Clusterbildung.

Clusterbildung gefunden. Auf jeden Fall würden wir erwarten, dass solche Schäden schnell heilen auf der Zeitskala, in der die Experimente durchgeführt werden; diese beträgt Sekunden bis Minuten, während unsere Simulationen nur einige Nanosekunden überstreichen.

Kupfer und Gold bilden bekanntlich stabile Legierungen; deshalb erwarteten wir, dass unsere Cluster stabiler sind als reine Kupfercluster. Um diese Hypothese zu überprüfen, entfernten wir die RTM-Spitze aus unserem System und ließen Cluster und Substrat ins Gleichgewicht kommen. Wir suchten dann das Cluster-Atom aus, dessen Herausnahme die kleinste Energieänderung erfordert – offensichtlich ist dies stets ein Oberflächenatom. Dieses Atom wurde entfernt, und das System wieder ins Gleichgewicht gebracht. Dieser Prozess wurde solange wiederholt, bis der Cluster verschwunden war. Anschließend wurde diese Simulation mit einem Cluster wiederholt, bei dem alle Goldatome durch Kupfer ersetzt worden waren. Die Energie, die zur Entfernung eines Atoms benötigt wird, ist aber gerade sein chemisches Potential μ . Auf diese Weise erhielten wir, unter Anwendung einer Mastergleichung, die Zahl der Atome im Cluster und seine Höhe als Funktion von μ . Die Kohäsionsenergie von Kupfer beträgt $E_c = -3.54$ eV. Ein reiner Kupfercluster würde sich also bei chemischen Potentialen unterhalb dieses Wertes auflösen.

In der Elektrochemie ändert sich das (elektro)chemische Potential der Kupferatome mit dem Elektrodenpotential. Deshalb kann man aus dem chemischen Potential des Kupfers das zugehörige Elektrodenpotential ϕ berechnen [Gl. (1)]. Hierbei wurde das Standard-Gleichgewichtspotential für die Kupferauflösung und -abscheidung als Nullpunkt der Potentialskala gewählt; der Divisor 2 trägt der Tatsache Rechnung, dass Kupfer als zweiwertiges Ion gelöst wird.

$$\phi = (E_c - \mu)/2 \quad (1)$$

Abbildung 3 zeigt die Zahl n der Atome im Cluster und seine Höhe h jeweils als Funktion des Elektrodenpotentials,

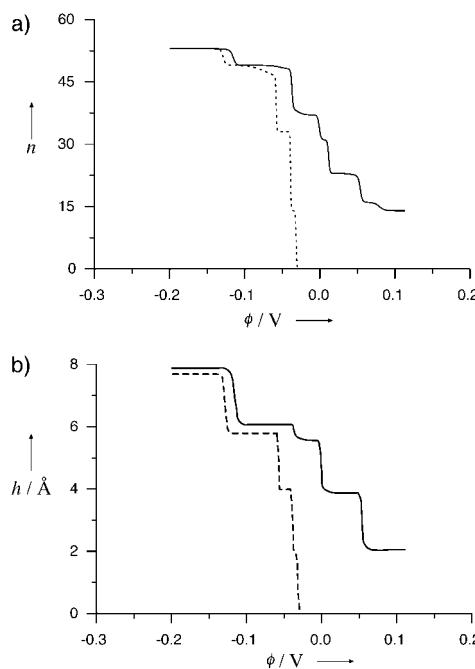


Abbildung 3. Zahl n der Atome (a) und Clusterhöhe h (b) als Funktion des Elektrodenpotentials ϕ ; der Nullpunkt der Potentialskala entspricht dem Auflösungspotential für die Volumenphase von Kupfer. Durchgezogene Linien: Cu-Au-Cluster; gestrichelte Linien: reiner Kupfercluster.

und zwar sowohl für einen typischen Kupfer-Gold-Cluster als auch für einen reinen Kupfercluster. Der reine Kupfercluster löst sich bei einem Potential unterhalb des Auflösungspotentials für die Volumenphase auf, da seine große Oberfläche ihn weniger stabil macht. Dagegen hat der Kupfer-Gold-Cluster bei einem Elektrodenpotential von $\phi = 0.05$ V noch etwa ein Drittel seiner ursprünglichen Größe (Abbildung 3a), und auch bei höheren Potentialen löst er sich nur langsam auf. Interessanterweise spiegeln unsere Simulationen den Befund von Kolb et al.^[2] wieder, dass sich der Cluster Schicht um Schicht auflöst.

Unsere Simulationen legen also nahe, dass die Stabilität der Cluster durch die Bildung einer Kupfer-Gold-Legierung verursacht wird. Diese Hypothese erklärt auch, warum Kupfer auf Silber keine stabilen Cluster bildet: Kupfer und Silber mischen sich nicht bei Temperaturen unterhalb von 600 K und bilden deswegen auch keine stabilen Cu-Ag-Cluster. Tatsächlich erhielten wir bei einigen Probe-Simulationen für die Abscheidung von Kupfer auf Ag(111) niemals stabile Cluster. Demgegenüber mischen sich Palladium und Gold bei Raumtemperatur;^[8] die Tatsache, dass sich stabile Cluster auf Au(111) bilden, wenn Palladium mit der Spitze eines RTM abgeschieden wird, stützt also unsere Hypothese. Wir nehmen an, dass diese Cluster Palladium- und Gold-Atome enthalten.

Es scheint also, dass diese elektrochemische Methode im Allgemeinen nur dann stabile Cluster liefert, wenn das Substrat und das abgeschiedene Metall eine stabile Legierung bilden. Eigentlich kann es auch gar nicht anders sein: Bei Potentialen oberhalb des Gleichgewichtspotentials des abgeschiedenen Metalls sollte sich ein reiner Cluster entweder auflösen oder zu einer Insel relaxieren, die ein Monolage-

hoch ist; bei niedrigeren Potentialen sollte der Cluster weiter wachsen. Nur eine Legierung kann oberhalb des Gleichgewichtspotentials stabil bleiben.

Eingegangen am 23. Juli 2001 [Z 17566]

- [1] D. M. Kolb, R. Ullmann, T. Will, *Science* **1997**, 275, 1097.
- [2] D. M. Kolb, R. Ullmann, J. C. Ziegler, *Electrochim. Acta* **1998**, 43, 2751.
- [3] D. M. Kolb, G. E. Engelmann, J. C. Ziegler, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 1166; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1123.
- [4] R. Otero, A. L. Vazquez de Parga, Rodolfo Miranda, *Surf. Sci.* **2000**, 447, 143.
- [5] „Consequences of Tip-Sample Interactions“: U. Landman, W. D. Luedtke in *Scanning Tunneling Microscopy III* (Hrsg.: R. Wiesendanger, H. J. Güntherodt), Springer, Berlin, **1993**; U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **1990**, 248, 454.
- [6] E. B. Budevski, G. T. Staikov, W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Transformation and Growth*, VCH, Weinheim, **1996**, S. 128 ff.
- [7] S. Maupai, Dissertation, Technische Universität Erlangen, **2001**.
- [8] R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkin, M. Gleiser, K. K. Kelly, *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, American Society for Metals, Metals Park, OH, **1973**.

Homoaromatizität in Tris(ethylen)- und Tris(ethin)nickel(0)

Rainer Herges* und Andrea Papafilippoupolos

Seit Wilke et al. 1973 Tris(ethylen)nickel(0) **1** synthetisiert,^[1] wurden die Strukturen dieses ersten binären Metall-Ethylen-Komplexes^[2] und anderer Nickel(0)-Alken- und -Alkin-Komplexe^[3] ausführlich untersucht. Einer der Hauptgründe für das Interesse an diesen Verbindungen ist die Tatsache, dass Ni⁰-Komplexe die präparativ und industriell wichtige Cyclooligomerisierung von Alkenen und Alkinen katalysieren.^[4, 5] Trotz eingehender Studien^[6] sind wir immer noch weit davon entfernt, alle mechanistischen Details dieser Reaktionen zu verstehen.

Im Prinzip sind zwei trigonal koordinierte, hoch symmetrische Strukturen von Tris(ethylen)nickel(0) möglich, eine mit dem Nickelatom und allen Kohlenstoffatomen in einer Ebene (**1a**) und eine andere, bei der die Doppelbindungen senkrecht zur Koordinationsebene stehen (**1b**; siehe Abbildung 1). Erstere (**1a**) wurde von Hoffmann und Rösch „planar“ und letztere (**1b**) „upright“ genannt.^[7] Obwohl Wilke et al. unmittelbar nach der Synthese die richtige Struktur **1a** vorgeschlagen hatten, ist es in keiner Weise trivial, die Bevorzugung der „planaren“ Struktur zu erklären. Pitzer und Schaefer III

[*] Prof. Dr. R. Herges, A. Papafilippoupolos
Institut für Organische Chemie
Universität Kiel
Otto-Hahn-Platz 4, 24098 Kiel (Deutschland)
Fax: (+49) 431-880-1558
E-mail: rherges@oc.uni-kiel.de