

## Mechanochemische Isomerisierungen

**Auf dem Weg zur „Mechano-Chemie“:  
mechanisch induzierte Isomerisierungen von  
Thiolat-Goldclustern\*\****Daniel Krüger, Roger Rousseau, Harald Fuchs und  
Dominik Marx\**

Die elektrischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften von atomaren Golddrähten und Nanokontakten, die metallische Oberflächen miteinander verbinden, sind in Hinblick auf die Entwicklung molekularer Elektronikbausteine ein sehr aktuelles Forschungsgebiet.<sup>[1–6]</sup> Eine interessante Möglichkeit ist die Verwendung mechanischer Methoden zur Konstruktion solcher nanoskaligen Architekturen. Mithilfe mechanisch kontrollierbarer Bruchkontakte oder mit dem Rasterkraftmikroskop konnten freihängende monoatomare Golddrähte<sup>[7–9]</sup> beobachtet werden. Neueste theoretische Arbeiten konzentrieren sich auf die Modulation der mechanischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit von Nanodrähten, die zwei Goldoberflächen durch Schwefelato-

me oder Thiolatmoleküle miteinander verbinden.<sup>[10,11]</sup> Sowohl in Hinblick auf ihre Rolle bei Entstehung und Wachstum von Nanodrähten als auch auf ihren Einfluss auf Isomerisierungen bleiben jedoch Fragen offen. Ab-initio-Moleküldynamiksimulationen,<sup>[12]</sup> in denen wir mechanisches Ziehen an einem einzelnen chemisorbierten Thiolatmolekül von einer Goldoberfläche modellierten, lieferten überraschenderweise ebenfalls einen monoatomaren Draht als Ergebnis. Die Situation in dieser Simulation ist entsprechenden Experimenten ähnlich.<sup>[13]</sup> Den Simulationen zufolge kann also ein einzelnes Thiolatmolekül als „molekularer Haken“ für die kontrollierte Extraktion eines monoatomaren Golddrahtes aus der Oberfläche eines metallischen Festkörpers dienen. Eine Übertragung dieses Mechanismus auf nanoskalige Materialien, wie etwa Goldnanopartikel auf Halbleiteroberflächen, wäre für praktische Anwendungen interessant.<sup>[2,14]</sup> Für diese Betrachtung ist die Beobachtung relevant, dass der mechanische Zugprozess zunächst zur temporären Bildung eines „lokalisierten Goldclusters“ führt, der anfangs zusammen mit dem Thiolat von der Oberfläche weggezogen wurde. Der Mechanismus, der dem Ziehen monoatomarer Golddrähte zugrunde liegt, basiert somit auf der Reorganisation metallischer Bindungen *innerhalb* der Goldcluster-Zwischenprodukte und ist gut übertragbar auf andere Grenzflächen als atomar-flache Oberflächen. Prinzipiell eröffnet dies die vielversprechende Möglichkeit des beliebigen „mechanochemischen Verdrahtens“ hybrider Molekül-Metall-Nanostrukturen.

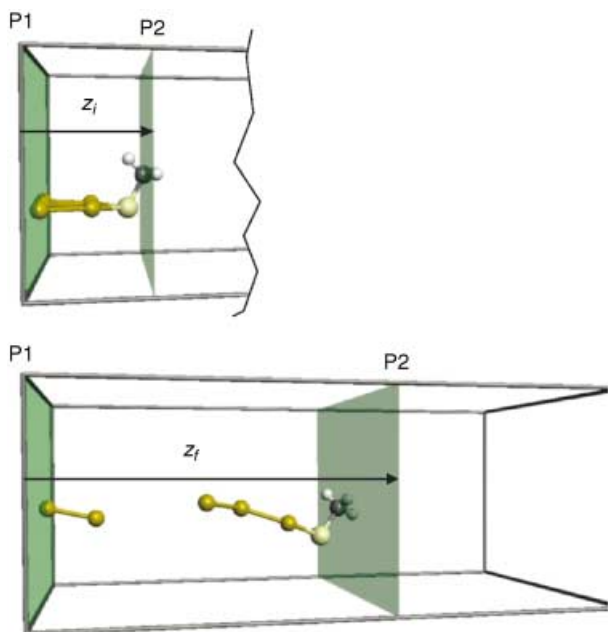
Kann man nun einfach abschätzen, ob ein solcher Prozess auch mit kleinen Clustern anstelle von Oberflächen realisierbar ist? Die Bindung von Thiolen auf Goldclustern offenbart eine große Vielfalt möglicher Strukturen, darunter auch solche mit weniger, aber dafür stärkeren, Au-S-Bindungen als auf Festkörperoberflächen.<sup>[15,16]</sup> Zusätzlich zu diesem Einfluss der Koordinationszahl gibt es energetische Einflüsse, welche noch schwieriger abzuschätzen sind. Typische Thiolat-Goldcluster-Bindungsenergien aus gradientenkorrigierten Dichtefunktionalrechnungen liegen im Bereich zwischen 2.5 und 3 eV<sup>[15]</sup> und damit zwischen den Extrema der Bindungsenergien der Au-Au-Bindung in Au<sub>2</sub> (ungefähr 2.3 eV) und im kubisch-flächenzentrierten Festkörper mit einer Kohäsionsenergie von ca. 3.8 eV. Die Chemisorptionsenergie auf festkörperterminierten Oberflächen beträgt je nach angewandter Methode und Bindungsstelle zwischen 1.5 und 1.8 eV.<sup>[16]</sup> Dennoch ist es möglich, Nanodrähte aus Oberflächen zu ziehen, da gleichzeitig Koordinationszahlen reduziert werden und dynamische Restrukturierungen stattfinden.<sup>[12]</sup> Stark vereinfachende Abschätzungen dieser Art führen also nicht zu vertrauenswürdigen Schlussfolgerungen, sodass wir Elektronenstrukturechnungen basierend auf der Kohn-Sham-Dichtefunktionaltheorie durchführten.<sup>[17]</sup>

Um ein typisches mechanisches Zugexperiment mit einem substratgebundenen Cluster, auf dem ein Molekül verankert ist, zu modellieren, verwendeten wir die Systeme Au<sub>3</sub>-SCH<sub>3</sub> und Au<sub>5</sub>-SCH<sub>3</sub>. Diese kleinen Systeme repräsentieren Grenzfälle einer molekularen Bindung mit wenigen, aber dafür starken Au-S- und Au-Au-Bindungen. Diese Fälle unterscheiden sich also durch ihre niedrige Koordination erheblich von der Situation auf ausgedehnten Oberflächen. Folgendes

[\*] Prof. Dr. D. Marx, Dr. R. Rousseau  
Lehrstuhl für Theoretische Chemie  
Ruhr-Universität Bochum  
44780 Bochum (Deutschland)  
Fax: (+49) 234-321-4045  
E-mail: office@theochem.ruhr-uni-bochum.de

Dr. D. Krüger, Prof. Dr. H. Fuchs  
Physikalisches Institut  
Westfälische Wilhelms-Universität Münster  
Wilhelm-Klemm-Straße 10, 48149 Münster (Deutschland)

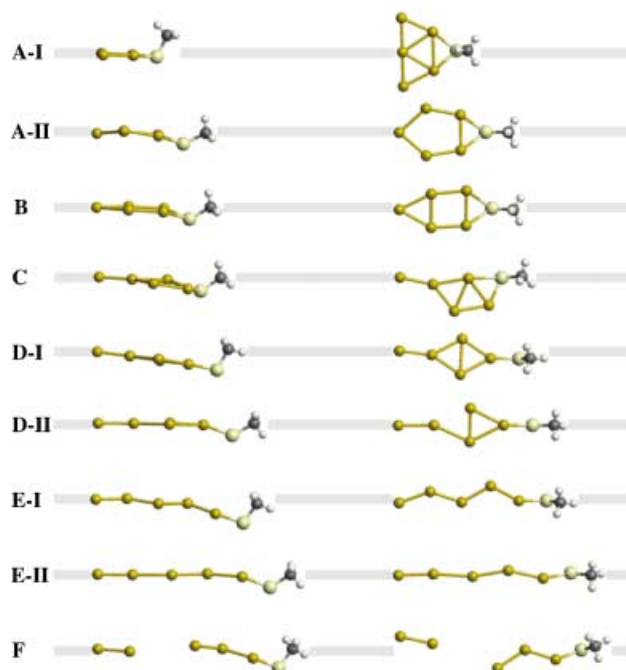
[\*\*] Wir danken dem SSC Karlsruhe, der Bayer AG und der RUB für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit sowie dem FCI für finanzielle Unterstützung.



**Abbildung 1.** Startkonfiguration (oben) und Endkonfiguration (unten) der Extensionsrechnung von  $\text{Au}_5\text{-SCH}_3$ . Die Ebenen P2 und P1 definieren die Zwangsbedingungen für das Kohlenstoffatom bzw. das äußerste Goldatom, wobei  $z_i$  und  $z_f$  den Anfangs- bzw. Endabstand dieser Ebenen bezeichnen.

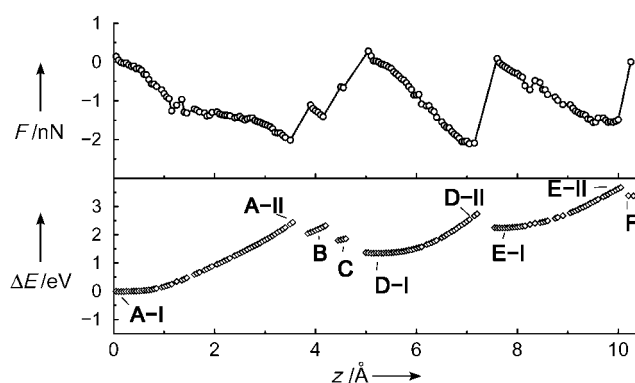
Modell wurde zur Strukturrelaxation unter Zwangsbedingungen angewandt (Abbildung 1, für verwandte Ansätze siehe Lit. [18, 19]): Die Bewegungsfreiheit eines Goldatoms wurde auf die Ebene P1 beschränkt, während das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in einer hierzu parallelen Ebene P2 gehalten wird. Ausgehend von der vollständig optimierten Struktur des Cluster-Thiolat-Addukts mit  $z_i = 0 \text{ \AA}$ , wurde der Ebenenabstand  $z$  schrittweise in Inkrementen von  $\Delta z = 0.05 \text{ \AA}$  erhöht. Nach jedem Schritt  $z_n$  wurde das gesamte System unter Berücksichtigung der Zwangsbedingungen bezüglich der beiden Atome reoptimiert. Die Extensionskraft, welche experimentell der Zugkraft entsprechen würde, wird aus der Steigung der Gesamtenergie mit dem Abstand ( $z_n$ ) bestimmt:  $F = -dE/dz \approx -\Delta E_n / \Delta z_n$ . Schließlich wurden die Rechnungen des kleineren Addukts sowohl ohne als auch mit Berücksichtigung der Spinpolarisation durchgeführt, wobei identische Ergebnisse gefunden wurden.

Beide Clustergrößen führten zu qualitativ ähnlichen Ergebnissen: Es findet eine Umwandlung des kompakten Goldclusters zu einem offenen monoatomaren Draht statt mit anschließendem Bruch einer Au-Au-Bindung innerhalb des Drahtes. Folglich kann die weitere Erörterung auf die größere und komplexere Extensionssimulation von  $\text{Au}_5\text{-SCH}_3$  beschränkt werden (Abbildung 2). Ausgangspunkt der Berechnung ist das Isomer niedrigster Grundzustandsenergie,<sup>[15]</sup> in dem die Goldatome eine ebene Struktur mit dichtester Packung (**A-I**) einnehmen und das Thiolat symmetrisch an zwei Goldatome gebunden ist. Zu Beginn der Extension bleibt diese zweifache Koordination erhalten, während die fünf Goldatome des Clusters selbst kontinuierlich in eine Ringstruktur (**A-II**) übergehen. Aus der deutli-



**Abbildung 2.** Seitenansicht (links) und Aufsicht (rechts) der Konfigurationen des Systems  $\text{Au}_5\text{-SCH}_3$  zu den in Abbildung 3 gekennzeichneten Abständen. Die grauen Linien verlaufen parallel zur Zwangskraft.

chen Änderung der Steigung von  $F(z)$  bei  $z \approx 1.1 \text{ \AA}$  (Abbildung 3) ist erkennbar, dass es eine kontinuierliche Umwandlung der dichtest gepackten Dreiecksstruktur in den offenen  $\text{Au}_5$ -Ring (**A-II**) gibt. Die Strukturen **A** sind stabil bis zu einer Streckung des Gesamtsystems von  $z \approx 3.8 \text{ \AA}$ , bei der eine diskontinuierliche Umstrukturierung stattfindet: Der fünfzählige Ring kollabiert zu einem vierzähligen Ring mit exponiertem Kopfatom (Struktur **B**), dies führt zu einem Sprung in der Kraft-Abstands-Kurve. Sowohl die beschriebenen graduellen als auch plötzliche Strukturänderungen des Clusters lassen sich also an bestimmten Merkmalen im Kraftverlauf erkennen (siehe Abbildung 3). Nach einer



**Abbildung 3.** Entwicklung der Gesamtenergie (untere Grafik) von  $\text{Au}_5\text{-SCH}_3$  relativ zur vollständig relaxierten Startkonfiguration **A-I** sowie die entsprechenden Zugkräfte  $F$  (obere Grafik) in Abhängigkeit von  $z$ . Für Ansichten der gekennzeichneten Strukturen siehe Abbildung 2; abgeschätzter Fehler für  $F$  ca.  $0.1 \text{ nN}$ ; die Vorzeichenkonvention für  $F$  unterscheidet sich von der in Lit. [12].

weiteren Isomerisierung des Clusters, welche bei  $z \approx 4.3 \text{ \AA}$  zu Struktur **C** führt, reduziert sich die zweifache Koordination des Schwefelatoms bei  $z \approx 4.8 \text{ \AA}$  zu einfacher Koordination (Struktur **D-I**). Die Transformation von **D-I** zu **D-II** ist wieder aus dem Verlauf von  $F(z)$  ersichtlich. Von besonderer Bedeutung ist die anschließende Strukturänderung zur drahtartigen Struktur **E**, welche dem Ergebnis früherer Oberflächenrechnung sehr ähnlich ist.<sup>[12]</sup> Schließlich kommt es zum Bruch des Drahtes, bei dem  $\text{Au}_2$  und  $\text{Au}_3\text{-SCH}_3$  mit gewinkelter  $\text{Au}_3$ -Einheit entstehen (Struktur **F**). Es sei noch einmal herausgestellt, dass die gesamte Isomerisierungssequenz direkt anhand des Kraftverlaufs detektiert werden kann.

Insgesamt ist der Kraftverlauf (Abbildung 3) des beschriebenen Transformationsprozesses qualitativ und sogar quantitativ ähnlich zu Kraftverläufen, welche typischerweise in Abrissexperimenten reiner Au-Au-Nanokontakte beobachtet werden.<sup>[9]</sup> Insbesondere reproduzieren die Clusterrechnungen das beobachtete Sägezahnmuster im Kraftverlauf, die verschwindende Kraft  $F \approx 0 \text{ nN}$  bei Beginn der Drahtbildung, eine Maximalkraft von etwa  $2 \text{ nN}$  vor dem Bruch sowie eine kleinere Abrisskraft von etwa  $1.5 \text{ nN}$ . Die Rechnungen stützen auch eine wichtige Beobachtung: Durch Anwendung einer äußeren mechanischen Kraft können hochenergetische chemische Spezies erzeugt werden, was man an der Bildung stabiler Konfigurationen (z. B. **D-I** und **E-I** mit Energien von  $1.36 \text{ eV}$  bzw.  $2.25 \text{ eV}$  oberhalb des Grundzustands **A-I**) sieht, bei denen die Gesamtkraft verschwindet.

Zusätzlich bieten derart generierte Strukturen mit entsprechenden Energien einzigartige Einblicke in die Chemie des Extensionsvorgangs. Die vielfältige Chemie der Goldcluster<sup>[15]</sup> erlaubt dem System, durch Umorganisation chemischer Bindungen erheblich voneinander verschiedene Konfigurationen anzunehmen. Energetisch betrachtet resultieren beim Bruch des kleineren Clustersystems  $\text{Au}_3\text{-SCH}_3$  die Fragmente  $\text{Au}_2$  und  $\text{Au-SCH}_3$  in ihren Grundzuständen mit  $\Delta E_{\text{rupture}}(\text{Au}_3\text{-SCH}_3) \approx E_{\text{min}}(\text{Au}_2) + E_{\text{min}}(\text{Au-SCH}_3) - E_{\text{min}}(\text{Au}_3\text{-SCH}_3) = 1.67 \text{ eV}$ . Analog folgt für  $\text{Au}_5\text{-SCH}_3$   $\Delta E_{\text{rupture}}(\text{Au}_5\text{-SCH}_3) = 3.38 \text{ eV}$  in hervorragender Übereinstimmung mit dem entsprechenden Wert  $E_{\text{min}}(\text{Au}_2) + E_{\text{min}}(\text{Au}_3\text{-SCH}_3) + \Delta E^* - E_{\text{min}}(\text{Au}_5\text{-SCH}_3) = 3.41 \text{ eV}$ , wobei  $\Delta E^* = 0.48 \text{ eV}$  die Energiedifferenz zwischen  $\text{Au}_3\text{-SCH}_3$  mit gebogener  $\text{Au}_3$ -Einheit und der Grundzustandsstruktur mit gleichschenkligen Dreieck ist.<sup>[15]</sup> Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass die mechanischen Zugkräfte im wahrsten Sinne des Wortes eine Serie von Isomerisierungsreaktionen hin zu stabilen Zwischenprodukten induzieren, was schließlich zu einer energetisch günstigen Fragmentierung des Clusters führt.

Wir haben durch Rechnungen gezeigt, dass sich kleine Thiolat-Goldcluster-Addukte unter Einwirkung einer externen Zugkraft von einer kompakten Struktur zu einer ausgehenden drahtartigen Struktur entfalten können. Analog zur Bildung von Nanodrähten an Festkörperoberflächen sollten folglich monoatomare Golddrähte auch aus Nanostrukturen, einschließlich nanoskaligen und molekularen Clustern, gezogen werden können. Dies eröffnet die Möglichkeit, mittels atomarer Manipulationstechniken nanoelektronische Anordnungen aus Goldclustern herzustellen, die an Isolator- oder Halbleitersubstrate gebunden sind. Die Drahtbildung ver-

läuft als Sequenz chemischer Transformationen entlang einer Reaktionskoordinate, die von außen durch eine Kraft bestimmt wird. Der Reaktionsverlauf sollte experimentell anhand einer Kraft-Abstands-Kurve beobachtet werden können. Diese Erkenntnisse könnten als allgemeine Leitlinie für Untersuchungen zur Umordnung kovalenter Bindungen dienen, in denen die chemischen Reaktionen durch mechanische Energie anstelle von thermischer, elektrischer oder elektromagnetischer Energie eingeleitet werden.

Eingegangen am 22. Januar 2003 [Z51000]

**Stichwörter:** Chemisorption · Clusterverbindungen · Gold · Molekulare Elektronik · Nanostrukturen

- [1] N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4355.
- [2] F. Patolsky, Y. Weizmann, O. Lioubashevski, I. Willner, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2429; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2323.
- [3] V. Paraschiv, S. Zapotoczny, M. R. de Jong, G. J. Vancso, J. Huskens, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 722.
- [4] T. O. Hutchinson, Y.-P. Liu, C. Kiely, C. J. Kiely, M. Brust, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1800.
- [5] T. Hassenkam, K. Nørgaard, L. Iversen, C. J. Kiely, M. Brust, T. Bjørnholm, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1126.
- [6] S. Hoepfner, R. Maoz, S. R. Cohen, L. F. Chi, H. Fuchs, J. Sagiv, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1036.
- [7] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **1998**, *395*, 780.
- [8] A. I. Yanson, G. Rubio-Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agraït, J. M. van Ruitenbeek, *Nature* **1998**, *395*, 783.
- [9] G. Rubio-Bollinger, S. R. Bahn, N. Agraït, K. W. Jacobsen, S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *87*, 026101.
- [10] H. Häkkinen, R. N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8814.
- [11] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva, A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 036101.
- [12] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 186402; Animation unter [www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/afm.html](http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/afm.html).
- [13] M. Grandbois, M. Beyer, M. Rief, H. Clausen-Schaumann, H. E. Gaub, *Science* **1999**, *283*, 1727.
- [14] *Metal Clusters at Surfaces* (Hrsg.: K.-H. Meiwes-Broer), Springer, Berlin, **2000**.
- [15] D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4776.
- [16] Y. Yourdshahyan, A. M. Rappe, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 825.
- [17] D. Marx, J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry*, (Hrsg.: J. Grotendorst), NIC, FZ Jülich, **2000**, S. 301–449; die elektronische Version findet man unter [www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/cprev.html](http://www.theochem.ruhr-uni-bochum.de/go/cprev.html). Diese Pseudopotentialrechnungen mit ebenen Wellen wurden mithilfe des CPMD-Programmpakets und des BP86-Dichtefunktional ausgeführt (unter Verwendung von Troullier-Martins-Pseudopotentialen für C und S, einem 11-Elektronen skalar-relativistischen „dual-space“-Pseudopotential für Au und einer maximalen kinetischen Energie der ebenen Wellen („cutoff“) von  $40 \text{ Rydberg}$ ). Die Güte dieser Rechnungen wurde bereits in einer vorangegangenen Studie<sup>[15]</sup> genau geprüft, in der auch technische Details dokumentiert sind.
- [18] A. M. Saitta, P. D. Soper, E. Wasserman, M. L. Klein, *Nature* **1999**, *399*, 46.
- [19] D. Aktah, I. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 3402; U. F. Röhrig, I. Frank, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 8670.