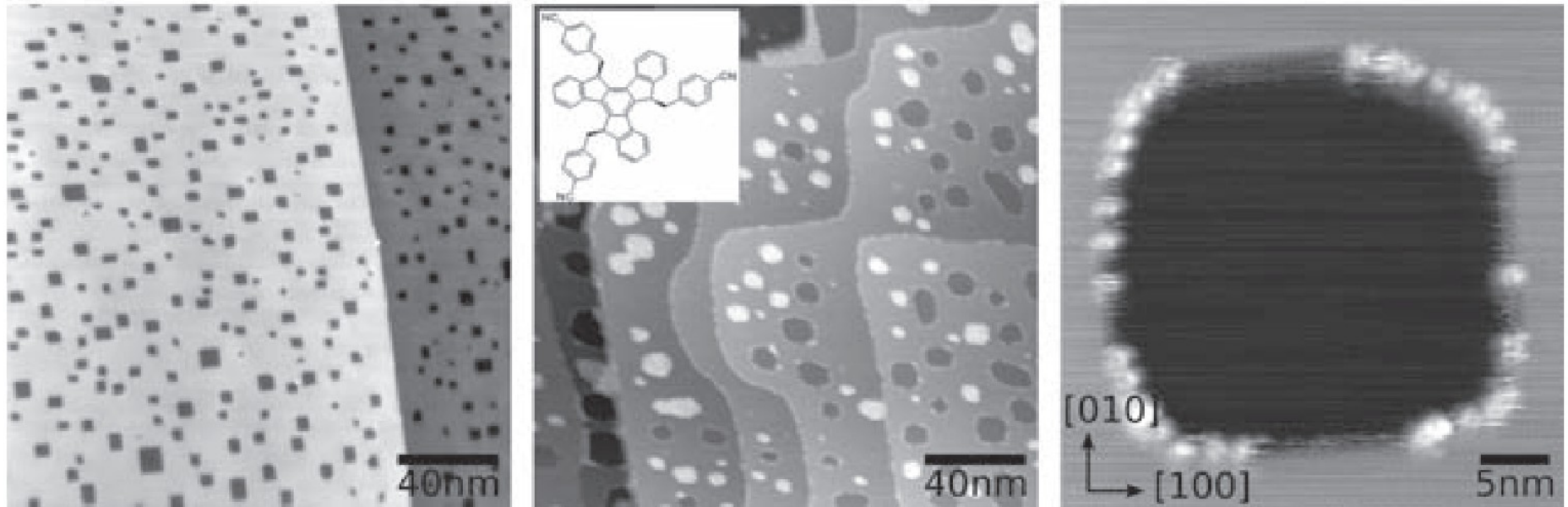


Organic Molecules Reconstruct Nanostructures on Ionic Surfaces

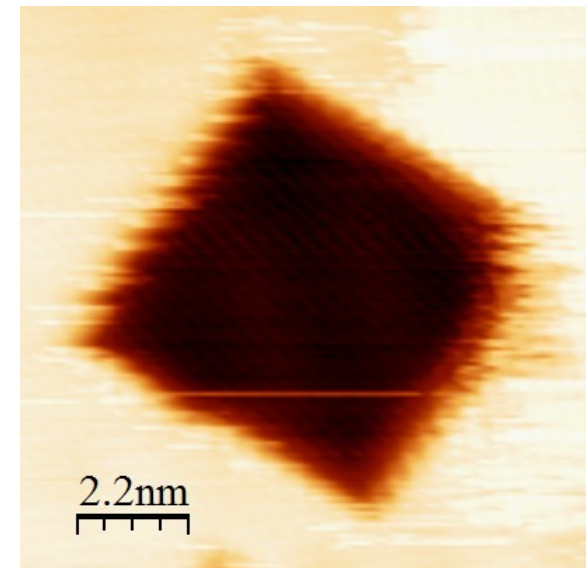
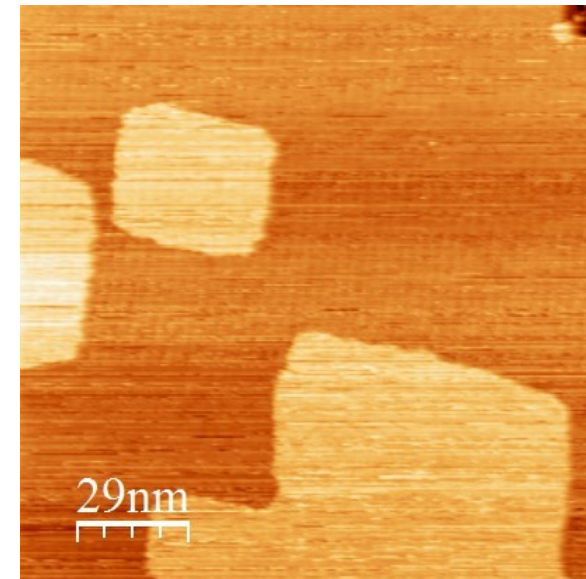
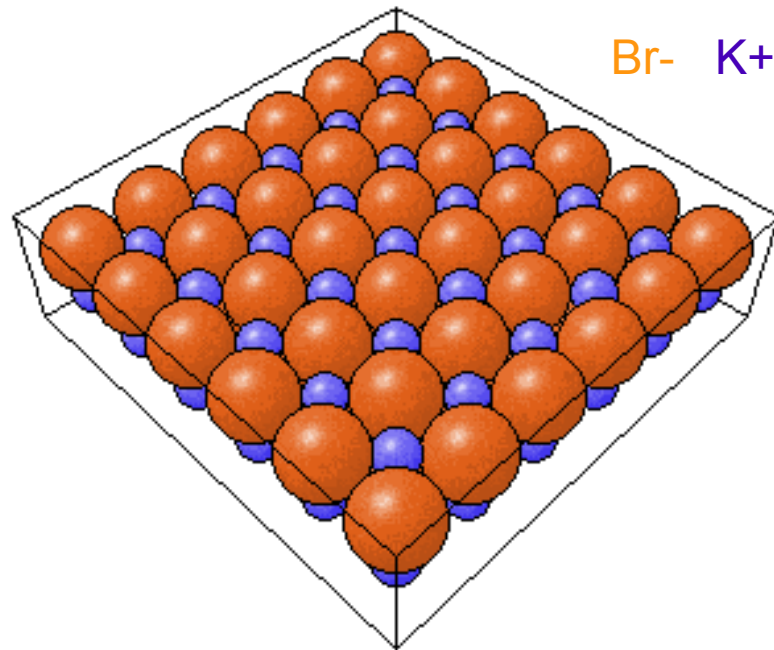
T. Trevethan, B. Such, T. Glatzel, S. Kaway, A.L. Shluger, E.
Meyer, P. De Mendoza, and A.M. Echavarren
small 2011, 7, 1264-1270

Subject



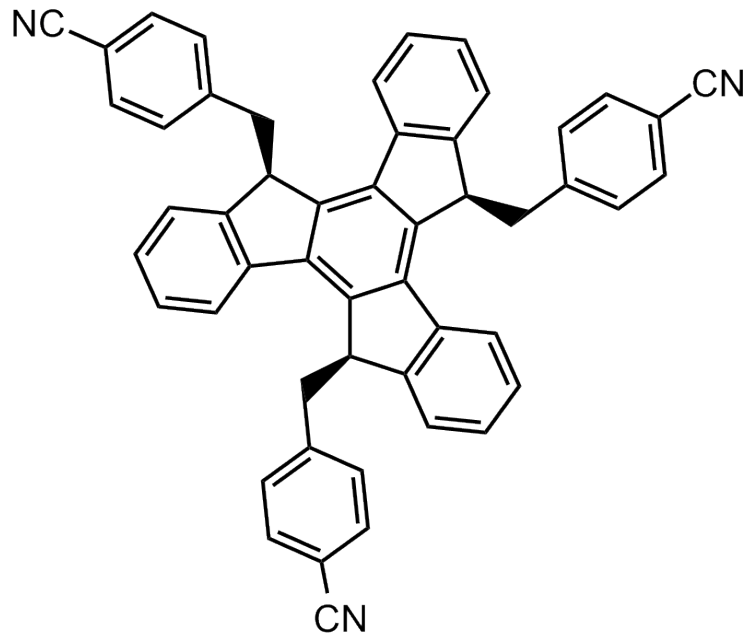
Rechteckige pits (*Bild links*) in einem isolierenden KBr Kristall verändern nach der Absorption eines organischen Moleküls ihre Form und werden abgerundet (*Bild mitte*). Die Moleküle lagern sich dabei an den Schichtkanten, speziell an den Ecken, an (*Bild rechts*).

Substrate



Bulk KBr(001), an Luft gespalten, wird in ein UHV eingebracht und auf 400K erhitzt, um Oberflächenverunreinigungen zu beseitigen. Eine geringe Dosis Elektronen mit etwa 1keV führt zum Herauslösen von Materie aus dem Kristall und erzeugt rechteckige pits mit dosisabhängigem Durchmesser. Wird die Dosis weiter erhöht, formen sich neben den pits auch rechteckige islands.

Organic compound



5,10,15-tris(4-cyanophenylmethyl)truxene

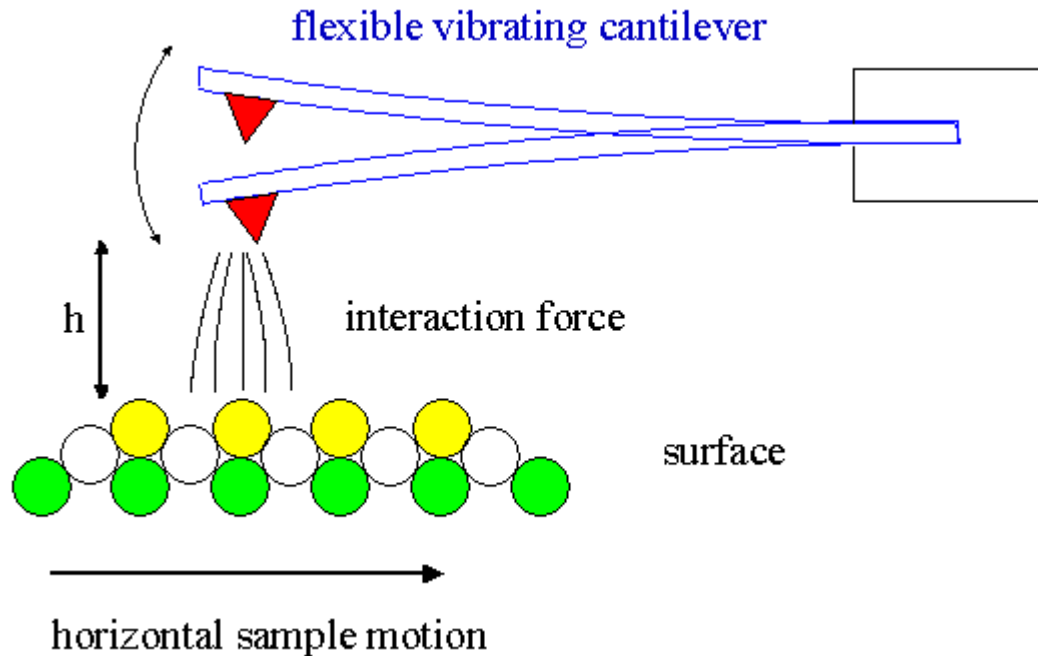
Abgelagerte Moleküle sollten weder zu stark diffundieren, da sie sonst akkumulieren, noch ein zu starkes globales Dipolmoment aufweisen, was zu zufälligen Bindungen auch auf der glatten Kristalloberfläche führen würde.

Das hier verwendete organische Molekül stammt aus der Gruppe der Truxene. Es besitzt ein starres, durchkonjugiertes Zentrum und flexible Benzozyanogruppen.

Die flexiblen Gruppen haben durch ihre Funktionalisierungen drei starke lokale Dipolmomente, welche Wechselwirkungen mit spezifischen Ionen-motifs zulassen. Die Pi-Systeme ermöglichen zusätzlich stacking, wodurch sie sich an step edges anreihen können.

Die Moleküle werden thermisch bei etwa 420K sublimiert.

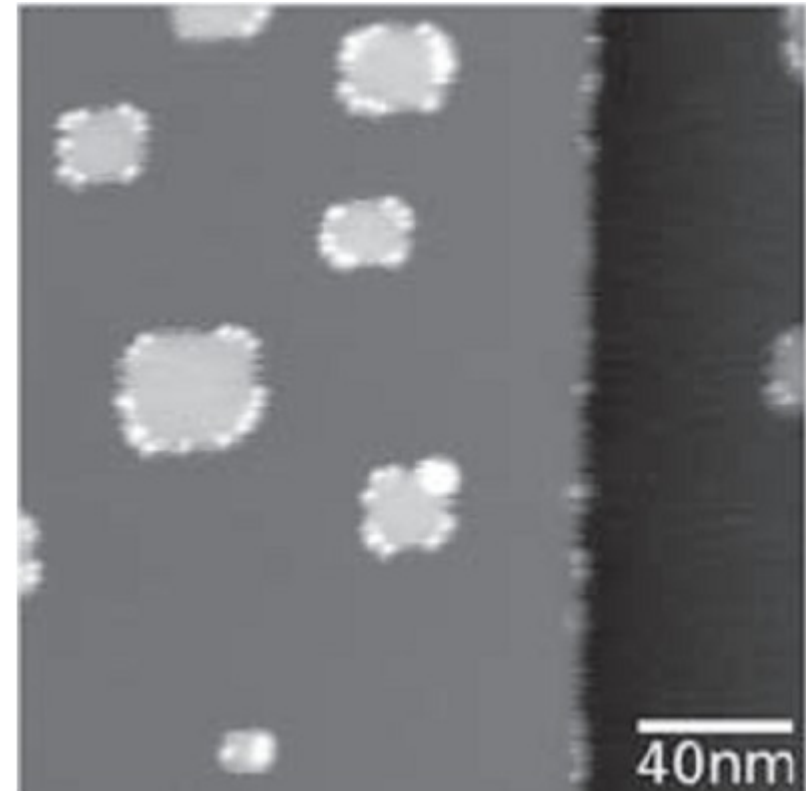
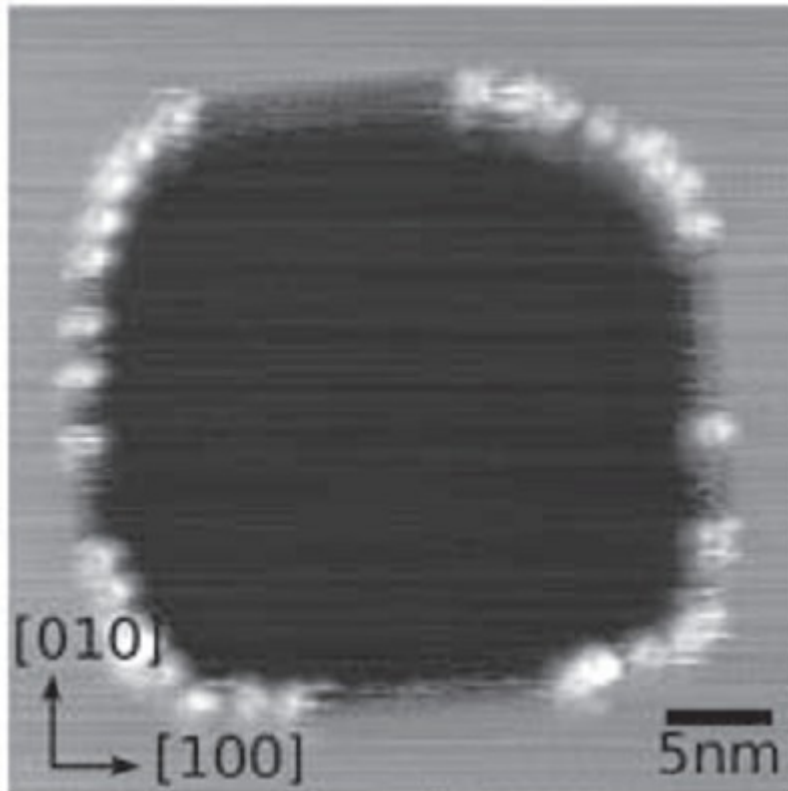
nc AFM



Non-contact (nc) AFM: der Cantilever des AFM oszilliert mit einer relativ kleinen Amplitude (für die hier gezeigten Bilder 20 nm pp) über der Sampleoberfläche, ohne dabei in Kontakt mit ihr zu gelangen.

Die auf die Spitze wirkenden Kräfte (VdW, elektrostatisch, chemisch) verändern die Eigenfrequenz des Cantilevers, wodurch Höhenunterschiede sehr genau gemessen werden können und atomare Auflösungen möglich sind.

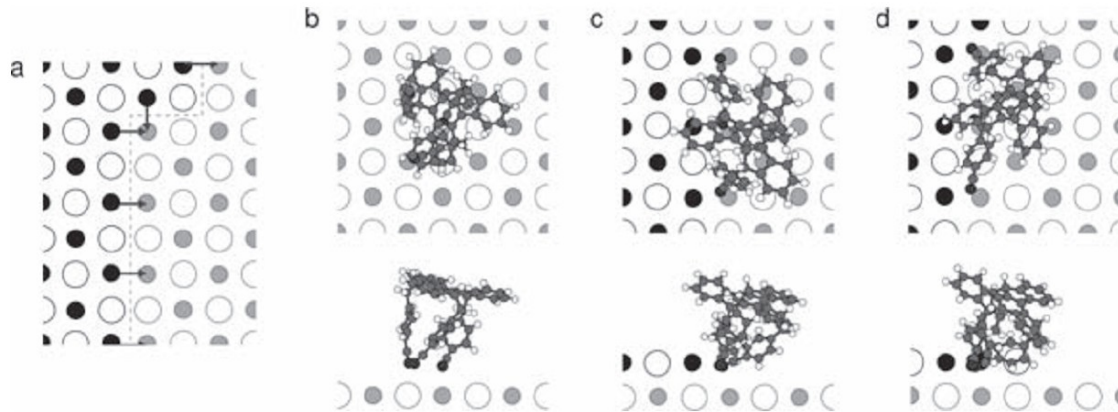
Pit and island alteration



Die hochaufgelösten Aufnahmen zeigen, dass sich die Ecken der pits (*links*) und auch die von islands (*rechts*) nach Deposition der Truxene abgerundet haben und sich die Moleküle präferiert an diesen Orten ablagern.

Die Ecken rekonstruierten sich nach Entfernen der Moleküle mit der AFM Spitze nicht.

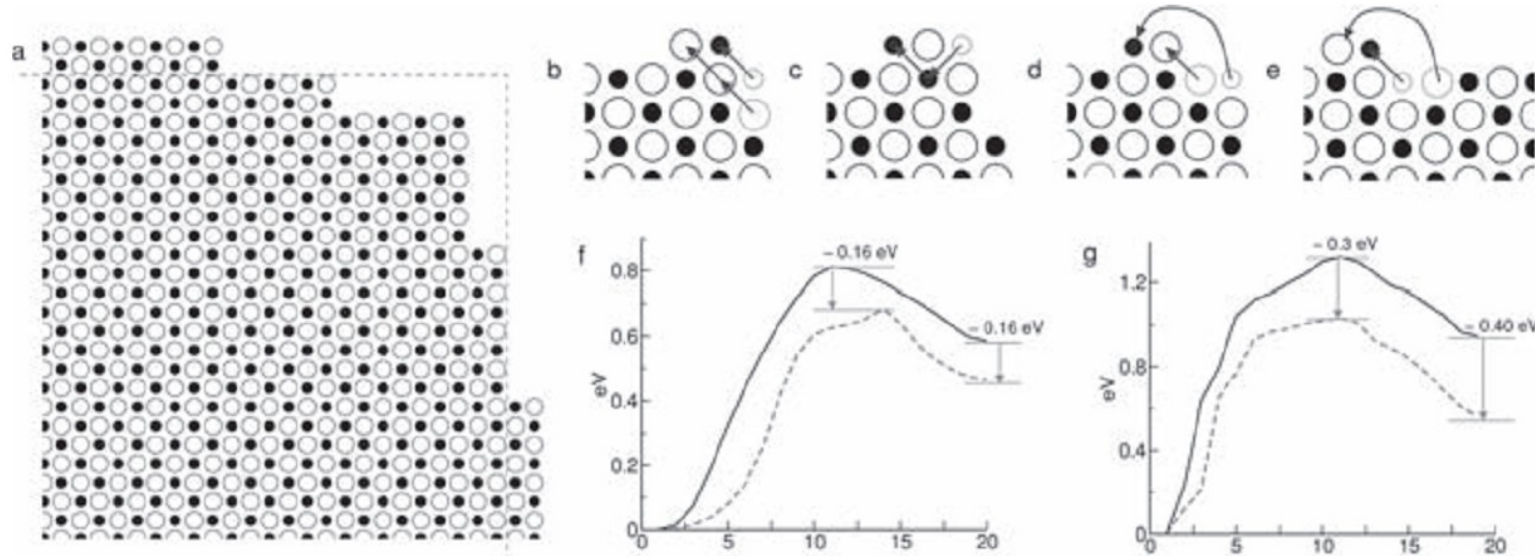
Mechanism: molecule absorption sites



- a) verfügbare Bindungsstellen
- b) Adsorption auf der Fläche
- c) auf einer Stufe
- d) in einer Ecke

Die partiell negativen Stickstoffatome der Cyanofunktionalisierungen können sich an die positiven Kaliumionen anlagern. Je höher die Koordinationsmöglichkeit, desto grösser die Bindungsenergien (berechnet 0.6 eV auf einer Fläche, 1 eV für eine Stufe und 1.3 eV für eine Ecke).

Mechanism: edge reconstructions and energies



Die Überführung einer Ecke in eine Stufe kostet ungefähr 0.2 eV an Energie (berechnet) und ist deshalb thermodynamisch ungünstig. Durch die Bindung eines Truxens gewinnt die Struktur allerdings 0.3 eV, wodurch die Gesamtenergie erniedrigt wird. Dies führt zu einem Aufspalten und Abrunden der Kanten.

Die 48x48 Insel in a) hätte eine um 3.5 eV höhere Energie, wenn sie rechteckig wäre. Nach Anlagerung von 16 Truxenen ist die Gesamtenergie um 2.8 eV geringer.

Verschiedene Mechanismen bei der Umverteilung der Ionen im Kristall sind möglich: b) slide von der Kante weg c) Austausch von Ionen an einer Stufe d) flip um eine Ecke und e) flip aus einer Stufe heraus. f) und g) zeigen den Energieverlauf von b) und e), um jene gestrichelte Kante aus a) abzubauen. Nur slides und flips sind thermodynamisch zugänglich.

Summary and outlook

Die Ablagerung von geeigneten Molekülen auf die Isolatoroberfläche kann zu substantiellen Änderungen in der Geometrie von pits und islands führen.

Die Affinität zu verschiedenen Bindungsstellen kann dabei ausgenutzt werden.

Durch die hohe Energiebarriere in Isolatoren bleibt eine Strukturänderung, obschon sie nur einen Metazustand darstellt, auch bei Raumtemperatur erhalten.

Kaliumbromid ist nur einer unter vielen isolierenden Substraten wie andere Ionenkristalle oder Metalloxide, bei denen man mit geschickt gewählten Molekülen ähnliche Mechanismen erwarten darf. Die gezielte Anordnung der Moleküle könnte als Anlagerungspunkt für weitere organische Komplexe dienen, welche sonst nicht selektiv an diesen Orten verfügbar wären. Möglich wären völlig neue Methoden zur Oberflächengenerierung und Funktionalisierung hervorbringen.