

Reakcje chemiczne na powierzchni – budowanie nowych molekuł z precyzją atomową

Rafał Zuzak, Szymon Godlewski
Instytut Fizyki UJ

Szybki rozwój urządzeń elektronicznych i towarzysząca mu gwałtowna miniaturyzacja sprawiły, że najmniejsze części składowe podstawowych elementów elektronicznych, takich jak np. tranzystory, zaczęły osiągać rozmiary pojedynczych nanometrów. W tym zakresie coraz większą rolę odgrywają efekty kwantowe, co w zasadniczy sposób wpływa na działanie układów i sprawia, że dalsze skalowanie w kierunku jeszcze mniejszych rozmiarów jest po prostu niemożliwe. Wymusiło to poszukiwanie alternatywnych podejść do tradycyjnej elektroniki bazującej na układach krzemowych. Jedną z koncepcji zakłada np. wykorzystanie półprzewodników organicznych. Duże nadzieje wiązano również z wykorzystaniem grafenu, który charakteryzuje się przykładowo bardzo dużą ruchliwością nośników ładunku. Problem polega na tym, że aby osiągnąć odpowiedni współczynnik przełączania pomiędzy stanem włączonym, a wyłączonym układu elektronicznego, należałoby „wyposażyć” grafen w przerwę wzbronioną. Innymi słowy, aby można było łatwo rozróżnić stan włączony od wyłączonego wymagane jest, aby prąd płynący przez dany element zmieniał swoje natężenie o kilka rzędów wielkości (dla układów krzemowych współczynnik ten wynosi od 10^6 do 10^9). Ponieważ grafen nie posiada przerwy wzbronionej nie można go „wyłączyć”. Rozwiązaniem jest stworzenie elementów opartych o fragmenty grafenu, mogą to być zarówno płatki grafenowe, jak też swego rodzaju druty o strukturze grafenu zwane nanowstążkami grafenowymi.

Z pewnością niejedynemu z nas wyobraził sobie właśnie jakiś rodzaj „nożyczek” w nanoskali, które wycinają odpowiednie połączenia grafenu tworząc nowe elementy. Takie metody – na przykład litograficzne – są oczywiście stosowane już od lat i umożliwiają tworzenie różnego rodzaju obiektów o strukturze grafenu. Podejście to zwane jest „z góry w dół” (z ang. *top-down*). Jednakże, aby zachować powtarzalność właściwości transportowych tworzonych elementów, konieczne jest dokładne kontrolowanie kształtu wytwarzanych obiektów. Dokładniej rzecz ujmując, kluczowe jest kontrolowanie struktury na poziomie pojedynczych atomów. Nietrudno sobie wyobrazić, że tak precyzyjnych „nanonożyczek” niestety na razie nie ma, choć wspomniane metody pozwalają wycinać naprawdę bardzo dokładnie, precyzyjnie atomowej na razie jednak tą drogą osiągnąć się nie da. Skoro zatem metoda tworzenia pożądanego obiektu z większych układów na bazie cięcia na mniejsze fragmenty zawiodła, to badacze wpadli na pomysł, by układy takie budować odwrotnie, tj. w podejściu „z dołu do góry” (z ang. *bottom-up*).

W tym przypadku wymagane struktury tworzy się poprzez łączenie mniejszych obiektów, a z pomocą przychodzi tu fantastycznie rozwinięta i niezwykle skuteczna synteza chemiczna. Wykorzystanie chemii roztworów pozwala tworzyć bardzo skomplikowane układy z dużą wydajnością. Jednakże wytwarzanie stosunkowo dużych obiektów, takich jak nanowstążki grafenowe o długości kilkadziesiąt nanometrów, nastęrcza we wspomnianej tzw. mokrej chemii mnóstwo problemów, przede wszystkim związanych z selektywnością wieloetapowej syntezy oraz nierozpuszczalnością coraz większych obiektów, co skutecznie utrudnia selekcyjonowanie pożądanej frakcji z całej gamy produktów syntezy.

Tymczasem już około 20 lat temu badacze wpadli na pomysł, by zamiast w roztworze spróbować wytworzyć nowe struktury w warunkach ultrawysokiej próżni, na powierzchni podkładu [1]. Procedura taka jest ogólnie dwuetapowa, pierwszy krok polega na stworzeniu odpowiedniej molekuly w procesie syntezy mokrej, czyli tzw. prekursora molekularnego, natomiast w drugim kroku wywołuje się reakcje chemiczne już bezpośrednio na powierzchni podłoża w warunkach próżniowych, po naniesieniu prekursorów na powierzchnię [2]. Okazuje się, że odmienność warunków panujących na powierzchni, która z jednej strony ogranicza swobodę ruchu prekursorów do obszaru płaszczyzny, a z drugiej nierzadko odgrywa rolę katalityczną, pozwala na tworzenie obiektów niemożliwych, bądź bardzo trudnych do uzyskania w tradycyjnej chemii roztworów. Warto tutaj zaznaczyć, że reakcje zachodzące na powierzchniach kryształów można wywoływać przynajmniej na kilka sposobów. Najpopularniejszym, najszerzej stosowanym i pierwszym podejściem było wykorzystanie energii dostarczanej po prostu poprzez wygrzewanie układu. Inne możliwości obejmują na przykład aktywację przy użyciu światła. W tym miejscu nie sposób pominąć kluczowego ogniwa w procesie tworzenia nowych obiektów jakim jest dobre narzędzie służące do weryfikacji struktury molekuly, którą udało się stworzyć.

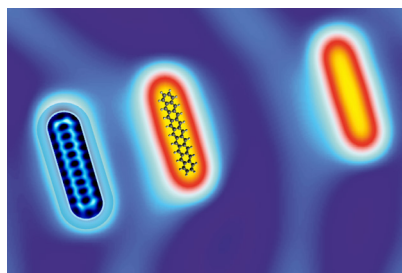
Łatwo zapewne dojść do wniosku, że jest to zadanie niebanalne, w końcu wymagamy by z dokładnością do pojedynczych atomów zweryfikować budowę niewielkiej – nawet jak na nanoskalę – molekuly. Z pomocą przychodzą tutaj techniki skaningowej mikroskopii bliskich oddziaływań z pionierską techniką mikroskopii tunelowej [3, 4] oraz w szczególności jej młodsze rodzeństwo – mikroskopia sił atomowych. Ta ostatnia opiera się na zbliżaniu atomowo ostrej końcówki igły mikroskopu do powierzchni na tak małe odległości, że dochodzi do przekrywania chmur elektronowych atomów ostrza oraz badanego obiektu. Przy odpowiednim uformowaniu końcówki ostrza poprzez „złapanie” molekuly CO uzyskuje się zupełnie niebywałą zdolność obrazowania nanostruktur organicznych. Ta wprowadzona 10 lat temu przez badaczy z ośrodka IBM w Szwajcarii technika umożliwia obserwację całego szkieletu molekuly i precyzyjną analizę jej budowy [5].

Jak to wygląda w praktyce, zilustrujemy na przykładzie ostatnich eksperymentów przeprowadzonych przez nas w Zakładzie Fizyki Nanostruktur i Nanotechnologii Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Celem badań było wytworzenie możliwie długich acenów – tj. molekuly zbudowanych jedynie

z atomów węgla i wodoru ulokowanych w postaci liniowo połączonych pierścieni benzenowych. Molekuły te od lat przyciągają uwagę badaczy z całego świata z uwagi na ciekawe przewidywane właściwości. Należy tutaj wspomnieć, że pentacen – molekula składająca się z pięciu liniowo połączonych pierścieni heksagonalnych – może być traktowany jako modelowy przykład półprzewodnikowej molekuli organicznej. Poznany około 100 lat temu jest przy tym również najdłuższym acenem stabilnym w zwyczajnych, atmosferycznych warunkach. Dlaczego tak jest i co przyciąga uwagę naukowców?

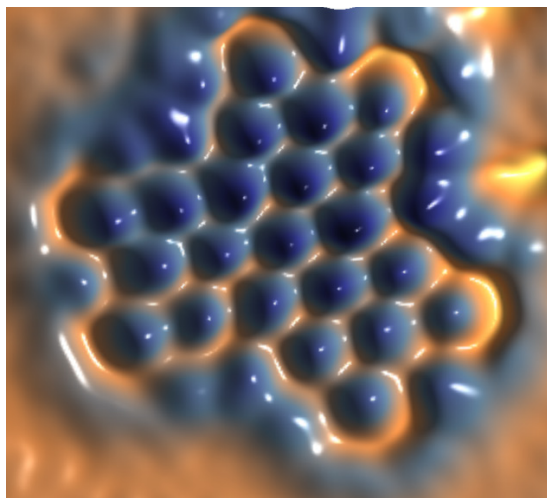
Otóż okazuje się, że w myśl przewidywań w miarę wzrostu liczby powiązanych pierścieni benzenowych maleje wielkość przerwy energetycznej, zmniejsza się również tzw. energia reorganizacji – a to oznacza, że maleją straty związane z transferem energii do wibracji przy wstrzykiwaniu i transporcie elektronów. Co więcej, oczekuje się pojawienia właściwości magnetycznych, co otworzyłoby również drogę do potencjalnych aplikacji, np. w spintronice. To oczywiście zachęcało do syntezy długich acenów, okazało się jednak, że pojawieniu się tych ciekawych właściwości towarzyszy również gwałtowny wzrost reaktywności acenów, a co za tym idzie – również spadek ich stabilności. W efekcie już heksacen jest zbyt nietrwały, by mógł przetrwać w powietrzu. Dość powiedzieć, że molekuly dłuższe od sztandarowego pentacenu zaledwie o jeden i dwa pierścienie udało się wytworzyć dopiero w ostatnich latach przy dość wysublimowanych metodach ich stabilizowania poprzez „mrożenie” w temperaturach kriogenicznych i zanurzanie w izolujących matrycach z gazów szlachetnych.

Tymczasem z pomocą przyszło tutaj opisane wcześniej podejście bazujące na kombinacji syntezy mokrej z reakcjami przeprowadzanymi bezpośrednio na powierzchni podłoża krystalicznego w warunkach ultrawysokiej próżni. Bazując na tym schemacie i wykorzystując specjalnie przygotowane prekursor molekularne będące acenami wyposażonymi w stabilizujące je dodatkowe atomy wodoru, wytworzyliśmy całą rodzinę długich acenów [6] wraz z najdłuższym dotychczas uzyskanym przedstawicielem – undekacenenem zawierającym aż 11 liniowo powiązanych pierścieni [7]. Wszystko to było oczywiście możliwe dzięki współpracy z doskonałymi chemikami syntetykami z grupy Prof. Antonio Echavarrena z ośrodka ICIQ (*Institut Català d'Investigació Química*) w Hiszpanii. Jak wyglądają obrazy długich acenów uzyskane w mikroskopii bliskich oddziaływań, ilustruje rys. 1.



Rys. 1. Nonaceny wytworzone metodą odwodornienia prekursorów molekularnych w podejściu „chemii na powierzchni”, obraz STM molekuł na powierzchni złota Au(111), na środkową molekułę nałożony jest schemat strukturalny – ciemnoszare kulki symbolizują atomy węgla, zaś jasnoszare mniejsze – atomy wodoru, na molekułę po lewej stronie wstawiony został obraz z mikroskopu sił atomowych AFM (ang. *Atomic Force Microscope*) ukazujący strukturę wewnętrzną molekuli [6].

W naszym eksperymencie molekuly acenów zostały wytworzone na powierzchni złota, wykorzystaliśmy zarówno podejście globalne transformujące wszystkie molekuly znajdujące się na powierzchni w docelowe aceny, a bazujące na wygrzewaniu, jak i podejście lokalne, dzięki któremu transformacji poddawane były pojedyncze molekuly poprzez oddziaływanie ze zbliżanym do prekursorów ostrzem skaningowego mikroskopu tunelowego STM (ang. *Scanning Tunneling Microscope*), z którego wstrzykiwane były do molekuly elektrony. Na przedstawionym rys. 1 widać, że obrazy STM molekuly nonacenów składają się w zasadzie z jednego podłużnego obiektu, bez jakichś dodatkowych szczegółów struktury wewnątrz molekularnej. Co innego obserwujemy w obrazach pochodzących z mikroskopu AFM, w których bez problemu dostrzec możemy dziewięć liniowo połączonych pierścieni heksagonalnych wraz z bocznymi i końcowymi „łapkami” odpowiadającymi położeniom wiązań pomiędzy atomami węgla i wodoru. Przedstawiony przykład doskonale ilustruje precyzję osiągalną przy wykorzystaniu mikroskopu AFM. Oczywiście, świat nowych molekuly i nanostruktur tworzonych poprzez wykorzystanie podejścia tzw. „chemii na powierzchni” jest znacznie bogatszy i tak naprawdę przez ostatnie lata wytworzono setki nowych struktur, w wielu przypadkach takich, których otrzymanie poprzez chemię roztworów okazało się niemożliwe. Niech jako przykład dalszej syntezy posłuży uzyskana we współpracy z grupą chemików syntetyków z Uniwersytetu Santiago de Compostela w Hiszpanii, a przedstawiona na rysunku 2 molekuly będąca w istocie niewielkim płatkem grafenowym, zilustrowana w postaci trójwymiarowego obrazu z mikroskopu AFM [8]. Oczywiście, samo wytworzenie nowych obiektów i potwierdzenie ich struktury z precyzją atomową jest dopiero początkiem drogi do charakteryzacji właściwości. To już chyba jednak temat na oddzielną powieść.



Rys. 2. Obraz AFM w perspektywie trójwymiarowej przedstawiający nanoplatek grafenowy wytworzony poprzez kombinację syntezy mokrej wraz z podejściem „chemii na powierzchni” [8].

- [1] Klaus Weiss, Gunda Beernink, Florian Dötz, Alexander Birkner, Klaus Müllen, Christof H. Wöll *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 3748-3752, *Template-Mediated Synthesis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Cyclodehydrogenation and Planarization of a Hexaphenylbenzene Derivative at a Copper Surface.*
- [2] Leonhard Grill, Matthew Dyer, Leif Lafferentz, Mats Persson, Maïke V. Peters, Stefan Hecht, *Nat. Nanotechnol.* 2, 2007, 687–691, *Nano-architectures by covalent assembly of molecular building blocks.*
- [3] Szymon Godlewski, *Foton* 112, 2011, 23-27, *Oglądanie świata w nanoskali – mikroskop STM.*
- [4] Szymon Godlewski, *Foton* 113, 2011, 23-27, *O manipulacji w nanoskali.*
- [5] Leo Gross, Fabian Mohn, Nikolaj Moll, Peter Liljeroth, Gerhard Meyer, *Science* 325, 2009, 1110-1114, *The Chemical Structure of a Molecule Resolved by Atomic Force Microscopy.*
- [6] Rafal Zuzak, Ruth Dorel, Mariusz Krawiec, Bartosz Such, Marek Kolmer, Marek Szymoński, Antonio M. Echavarren, Szymon Godlewski, *ACS Nano* 2017, 11, 9321-9329, *Nonacene Generated by On-Surface Dehydrogenation.*
- [7] Rafal Zuzak Dr. Ruth Dorel Dr. Marek Kolmer Prof. Marek Szymoński Dr. Szymon Godlewski Prof. Antonio M. Echavarren *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 2018, 10500-10505, *Higher Acenes by On-Surface Dehydrogenation: From Heptacene to Undecacene.*
- [8] Rafal Zuzak, Jesus Castro-Esteban, Pedro Brandimarte, Mads Engelund, Agustín Cobas, Piotr Piątkowski, Marek Kolmer, Dolores Pérez, Enrique Guitián, Marek Szymoński, Daniel Sánchez-Portal, Szymon Godlewski, Diego Peña, *Chem. Commun.* 54, 2018, 10256-10259, *Building a 22-ring nanographene by combining in-solution and on-surface syntheses.*