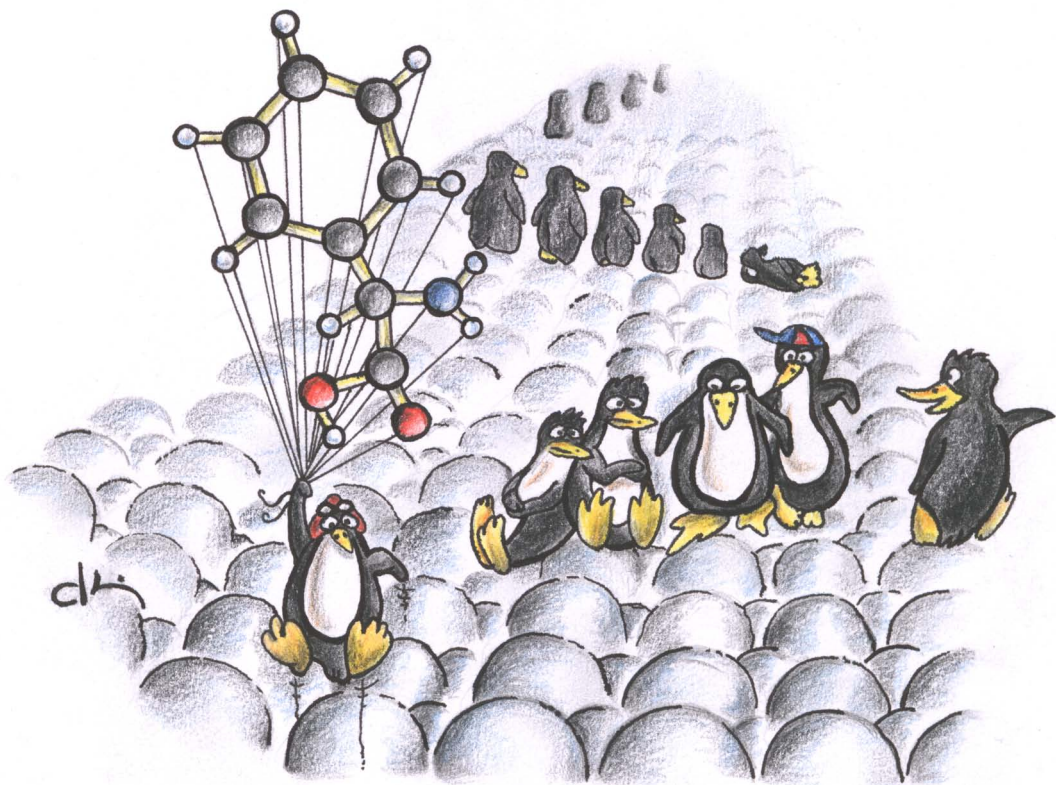


# Theorie der selbstorganisierten molekularen Strukturbildung auf metallischen Substraten

Stephan Blankenburg



„Es geht nichts über die Freude, die uns das Studium der Natur gewährt. Ihre Geheimnisse sind von unergründlicher Tiefe, aber es ist uns Menschen erlaubt und gegeben, immer weitere Eingriffe hinein zu tun. Und gerade, dass sie am Ende doch unergründlich bleibt, hat für uns einen ewigen Reiz, immer wieder zu ihr heranzugehen und immer wieder neue Einblicke und neue Entdeckungen zu versuchen.“

(Johann Wolfgang von Goethe)

# Theorie der selbstorganisierten molekularen Strukturbildung auf metallischen Substraten

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

*Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)*

vorgelegt dem

Fachbereich Physik der Fakultät für Naturwissenschaften

Universität Paderborn

M. Sc. Stephan Blankenburg

Paderborn, 2009





Dem Department Physik der Fakultät für Naturwissenschaften als Dissertation vorgelegt.

Eingereicht von: Stephan Blankenburg  
geboren am: 21.03.1980  
in: Lippstadt

Eingereicht am: 02.04.2009  
Tag der mündlichen Prüfung: 05.06.2009

**Promotionskommission**

Vorsitzender: Prof. Dr. Siegmund Greulich-Weber  
Erstgutachter: Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt  
Zweitgutachter: Prof. Dr. Arno Schindlmayr  
Beisitzer: Dr. Christof Hoentzsch

Stephan Blankenburg,

*Theorie der selbstorganisierten molekularen Strukturbildung auf metallischen Substraten*, Dissertation, Department Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn (2009). 159 Seiten, 76 Abbildungen, 7 Tabellen.

## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht mit Hilfe von ab-initio Methoden die selbstorganisierten molekularen Strukturbildungen auf metallischen Substraten in Hinblick auf die Erzeugung von hochgradig geordneten Strukturen im Kontext der Nanotechnologie. Diese wird als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts bezeichnet und bedarf für ihre industrielle Anwendung einer hohen Reproduzierbarkeit und somit mitunter eines tiefgehenden Verständnisses von molekularen Wechselwirkungen.

Als grundlegende Methode wird zur Untersuchung die Dichtefunktionaltheorie (DFT) verwendet. Mit Hilfe eines semiempirischen Ansatzes basierend auf dem Londonschen Dispersionsschema wird dieser die Möglichkeit der Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen hinzugefügt. Des Weiteren erfolgt die Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) mit Hilfe der Bader-Analyse; Rastertunnelmikroskop-Bilder (STM) werden mit Hilfe der Tersoff-Hamann-Näherung berechnet. Monte-Carlo-Simulationen erlauben temperaturabhängige Stabilitätsuntersuchungen während die "Molecular Linear Combination of Atomic Orbitals"-Theorie (MO-LCAO) den Zusammenhang zwischen molekularen Reihenbildungen und Friedel-Oszillationen aufzeigt.

In diesem Zusammenhang stellt die Adsorption von Phenylglyzin und Adenin auf der Kupfer(110)-Oberfläche ein geeignetes, motivierendes Experiment dar. Während die STM-Bilder für die ausschließliche Adsorption von Adenin die Ausbildung von Dimer-Ketten zeigen, hat die Koadsorption von Phenylglyzin sowie die anschließende Dekoration der Adenin-Ketten zwei wesentliche Effekte zur Folge. So zeigt sich zum einen ein enantiomerspezifischer Effekt zwischen den Molekülen, zum anderen bilden sich hochgradig geordnete Phenylglyzin-Doppel-Reihen in einem spezifischen Abstand voneinander aus.

Die theoretische Behandlung des soeben vorgestellten Systems führt den enantiomerspezifischen Effekt auf die durch die Oberfläche eingeschränkte Bewegungsfreiheit der Adsorbate sowie auf die durch den Substrat-Adsorbat-Ladungstransfer hervorgerufene intermolekulare Coulomb-Wechselwirkung zurück. Dieser Sachverhalt erweitert somit das „Dreipunkt-Modell“ von Easson und Stedman zur Erklärung von enantiomerspezifischen Wechselwirkungen. Aus Abschirmungseffekten resultierende Friedel-Oszillationen lassen sich als Urheber der hochgradig geordneten Phenylglyzin-Doppel-Reihen anführen, wobei die indirekten elastischen Wechselwirkungen hier eine untergeordnete Rolle spielen. Durch die Untersuchung von Glutaminsäurereihen auf Silber(110) bestätigt sich der Einfluss der Friedel-Oszillationen, im Gegensatz zu den Phenylglyzinreihen sind hier jedoch die indirekten elastischen Wechselwirkungen von entscheidender Bedeutung. Des Weiteren erweisen sich bei der Analyse des Einflusses der Alkyl-Seitenarme von den auf Gold(111) adsorbierten Rosettenmolekülen Diethylbarbitur- (DEB) und Butylcyanursäure (BuCYA) auf die Strukturordnung spezielle Arten von H-Bindungen sowie van-der-Waals-Wechselwirkung als entscheidend.

## Schlagwörter

DFT, Dichtefunktionaltheorie, Selbstorganisation, enantiomerspezifische Wechselwirkungen, indirekte Wechselwirkungen, Friedel-Oszillationen, Biomoleküle, Übergangsmetalle

---

Stephan Blankenburg,  
*Theory of the creation of self-assembled molecular structures on metall surfaces*,  
PhD Thesis, Department of Physics, Faculty of Science, University of Paderborn (2009).  
159 pages, 76 figures, 7 tables.

## Abstract

With the help of ab-initio methods the present work analyzes the creation of self-assembled molecular structures on metal surfaces for the production of highly-ordered structures in the context of the nanotechnology. This key technology of the 21th century needs a high reproducibility and thus a deep understanding of molecular interactions for the industrial manufacturing process.

Density functional theory (DFT) calculations are used for the theoretical analysis while the inclusion of van der Waals interactions is performed with the help of a semiempirical approach based on the London dispersion formula. Bader's topological paradigm helps to characterize hydrogen bonds (H-bonds) and scanning tunneling microscopy (STM) images are calculated with the Tersoff-Hamann approach. Additionally, Monte Carlo simulations allow the temperature dependent analysis of the structure stability while the molecular linear combination of atomic orbitals (MO-LCAO) theory reveals the relation between molecular rows and Friedel oscillations.

In this context, the adsorption of phenylglycine and adenine on copper (110) surface is a particularly impressive example for molecular self-assembly and thus represents a motivating experiment. While the STM images show that adsorbed adenine forms ordered one-dimensional dimer chains, the coadsorption of phenylglycine and the following decoration of the adenine chains mainly result in two effects. On the one hand the interaction between the two molecules leads to an enantiomeric effect, on the other hand there exist namely two highly ordered phenylglycine rows with a distinct separation.

The theoretical analysis of the afore mentioned system traces the enantiomeric effect back to substrate-mediated Coulomb repulsion due to substrate-molecule charge transfers as well as template effects arising from the surface. Thus, these facts expand the 'three-point contact model' from Easson and Stedman for enantiomeric interactions. Friedel oscillations resulting from screening effects explain the highly-ordered phenylglycine double rows, while indirect elastic interactions give only a minor contribution to the effect. The calculations of glutamic acid rows on silver (110) strengthen this explanation model whereas, in contrast to the phenylglycine rows, the indirect elastic interactions are also important to reproduce the experimental findings. Additionally, the analysis of the influence of the alkyl-side chains from the rosette molecules diethylbarbituric (DEB) and butylcyanuric acid (BuCYA) adsorbed on gold (111) on the structural ordering, shows the necessity of special types of H-bonds and van-der-Waals interactions.

## Keywords

DFT, density functional theory, self assembly, enantiomeric interactions, indirect interactions, Friedel oscillations, bio molecules, transition metals



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
1.1	Übersicht . . . . .	7
<b>2</b>	<b>Molekulare Selbstorganisation</b>	<b>9</b>
2.1	Adsorptionsprozesse und molekulare Wechselwirkungen . . . . .	9
2.2	Chirale Phänomene . . . . .	12
2.3	Modellsystem: Adenin und Phenylglyzin . . . . .	15
<b>3</b>	<b>Theoretische Grundlagen und Methoden</b>	<b>19</b>
3.1	Vielteilchensysteme . . . . .	19
3.1.1	Die Dichtefunktionaltheorie . . . . .	20
3.1.1.1	Die Hohenberg-Kohn Theoreme . . . . .	21
3.1.1.2	Die Kohn-Sham Gleichungen . . . . .	23
3.1.1.3	Das Austausch-Korrelations-Funktional . . . . .	27
3.1.2	Die Methode der Pseudopotentiale . . . . .	32
3.1.2.1	Die Näherung unveränderlicher Ionen . . . . .	32
3.1.2.2	Das Pseudopotential-Konzept . . . . .	33
3.1.3	Der Impulsraum-Formalismus . . . . .	36
3.1.3.1	Ebene Wellen als vollständiger Basissatz . . . . .	36
3.1.3.2	Spezielle $k$ -Punkte . . . . .	38
3.1.4	Die Superzellenmethode . . . . .	40
3.1.5	Das Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) . . . . .	41
3.2	Van-der-Waals-Wechselwirkungen . . . . .	42
3.3	Informationsgehalt der Ladungsdichte . . . . .	43
3.3.1	Zustandsaufgelöste Ladungsdichten . . . . .	43
3.3.2	Ladungsdichtedifferenzen . . . . .	44

3.3.2.1	Biomolare Moleküle . . . . .	45
3.3.2.2	Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	46
3.3.3	Topologische Analyse der Elektronendichte . . . . .	49
3.3.3.1	Baderanalyse . . . . .	50
3.3.3.2	Probleme der Pseudopotentialmethode . . . . .	52
3.3.3.3	Wasserstoffbrückenbindungen . . . . .	54
3.4	Energetische Ableitungen aus der Gesamtenergie . . . . .	56
3.5	Technische Parameter . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Die Konstituenten</b>	<b>59</b>
4.1	Substrate . . . . .	59
4.1.1	Kupfer . . . . .	59
4.1.2	Silber und Gold . . . . .	61
4.2	Adsorbate . . . . .	63
4.2.1	Die DNS-Basis Adenin . . . . .	63
4.2.2	Die Aminosäure Phenylglyzin . . . . .	66
4.2.3	Die Aminosäure Glutaminsäure . . . . .	71
4.2.4	Die Rosettenmoleküle CYA, DEB und BuCYA . . . . .	72
4.3	Zusammenfassung . . . . .	73
<b>5</b>	<b>Direkte und elektrostatische Wechselwirkungen</b>	<b>75</b>
5.1	Chirale Wechselwirkungen . . . . .	75
5.1.1	Das „Dreipunkt-Modell“ . . . . .	75
5.1.2	Ab-initio Untersuchungen der Adenin-Phenylglyzin-Wechselwirkungen . . . . .	77
5.1.2.1	Maskeneffekt . . . . .	77
5.1.2.2	Molekulare Wechselwirkungen . . . . .	79
5.1.2.3	Elektrostatische Wechselwirkungen . . . . .	83
5.1.2.4	Substrateinfluss . . . . .	84
5.1.2.5	Auswirkungen auf das „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodell“ . . . . .	84
5.2	H-Bindungen und dispersive Wechselwirkungen . . . . .	85
5.2.1	Experimentelle Befunde . . . . .	86

---

5.2.2	Ab-initio Untersuchung der Nanostrukturen von Rosettenmolekülen . . . . .	87
5.2.2.1	DEB-Kettenstruktur . . . . .	87
5.2.2.2	DEB-Ringstruktur . . . . .	89
5.2.2.3	BuCYA-Kettenstruktur . . . . .	90
5.2.2.4	BuCYA-Ringstruktur . . . . .	91
5.2.2.5	STM-Bilder . . . . .	92
5.2.2.6	Einfluss der vdW-Wechselwirkungen . . . . .	93
5.3	Zusammenfassung . . . . .	93
<b>6</b>	<b>Indirekte Wechselwirkungen</b>	<b>95</b>
6.1	Indirekte Wechselwirkungen . . . . .	95
6.1.1	Indirekte elektronische Wechselwirkungen: Abschirmung . . .	96
6.1.2	Indirekte elastische Wechselwirkungen . . . . .	101
6.2	Hochgradig geordnete Phenylglyzinreihen . . . . .	103
6.2.1	Oszillationen in der Adsorptionsenergie . . . . .	103
6.2.2	Ladungsdichtewellen . . . . .	107
6.2.3	MO-LCAO-Modell . . . . .	108
6.2.4	Indirekte elastische Wechselwirkungen . . . . .	112
6.2.5	Temperaturabhängigkeit . . . . .	112
6.3	Hochgradig geordnete Glutaminsäurereihen . . . . .	116
6.3.1	Experimenteller Befund . . . . .	116
6.3.2	Strukturmodell . . . . .	117
6.3.3	Reihenbildung . . . . .	119
6.4	Zusammenfassung . . . . .	120
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>123</b>
<b>A</b>	<b>Berechnung von kritischen Punkten</b>	<b>129</b>
<b>B</b>	<b>Zufallszahlen</b>	<b>131</b>
<b>C</b>	<b>Verwendete Programme</b>	<b>135</b>

<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>156</b>
Eigene Publikationen . . . . .	157
<b>Danksagungen</b>	<b>159</b>



# Abbildungsverzeichnis

1.1	Illustration eines Nanosensors zu Detektion von Viren. . . . .	3
1.2	Illustration des “top-down”- und “bottom-up”-Prozesses. . . . .	5
2.1	Illustration eines Adsorptionsprozesses . . . . .	10
2.2	Arten der molekularen Wechselwirkungen. . . . .	12
2.3	Illustration der Chiralität eines Moleküls . . . . .	13
2.4	STM Aufnahme von adsorbiertem Adenin auf Cu(110) . . . . .	15
2.5	STM Aufnahme von Adenin und Phenylglyzin auf Cu(110) . . . . .	16
3.1	Schematische Darstellung der Partitionierung des N-Elektronen Hilbertraums. . . . .	24
3.2	Schematische Darstellung einer Superzelle mit Oberfläche. . . . .	40
3.3	Darstellung des Berechnungsschemas der in VASP implementierten Dichtefunktionaltheorie. . . . .	41
3.4	Zustandsaufgelöste Ladungsdichten des Stickstoffatoms. . . . .	44
3.5	Visualisierung der zustandsaufgelösten Ladungsdichte des HOMOs und LUMOs des Benzenmoleküls, sowie des HOMOs von Ammoniak .	44
3.6	Visualisierung der Gesamtladungsdichtedifferenzen von H <sub>2</sub> und He <sub>2</sub> . .	46
3.7	Darstellung des Molekülorbitalschemas und der Gesamtladungsdichtedifferenz von N <sub>2</sub> . . . . .	47
3.8	Zustandsaufgelöste Ladungsdichten des Stickstoffmoleküls. . . . .	48
3.9	Ladungsdichtedifferenzplots des Wasserdimers. . . . .	49
3.10	Ladungsdichte und Gradientenvektorfeld des N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Moleküls. . . . .	50
3.11	Repräsentation der Baderoberflächen der Hydride AH <sub>n</sub> der zweiten Reihe. . . . .	53
3.12	Ladungsdichten von Ethin, Ethen, Ethan, Disilin, Disilen und Disilan.	54
3.13	Illustration der für die Energieanalyse notwendigen Systeme. . . . .	57

4.1	Nugget und Volumenkristall von Kupfer . . . . .	60
4.2	Bandstruktur von Kupfer mit erster Brillouin-Zone. . . . .	60
4.3	Projizierte Bandstruktur der Cu(110)-Oberfläche mit visualisierten Oberflächenzuständen. . . . .	61
4.4	Darstellung der B-DNA. . . . .	63
4.5	Ball-and-Stick-Modell von Adenin sowie dessen schematische Struktur. . . . .	64
4.6	Potentialenergieoberfläche und Ladungsträgerdichtedifferenzen des auf Cu(110) adsorbierten Adenin Moleküls. . . . .	65
4.7	Ball-and-Stick-Modell von Phenylglyzin sowie dessen schematische Struktur. . . . .	66
4.8	Schematische Darstellung der Chiralität von Phenylglyzin. . . . .	67
4.9	Potentialenergieoberfläche und Ladungsträgerdichtedifferenzen des auf Cu(110) adsorbierten Phenylglyzin Moleküls. . . . .	68
4.10	Homo- und heterochirale Bedeckung von Phenylglyzin auf Cu(110). . . . .	69
4.11	Heterochirale Bedeckung von Glyzin auf Cu(110). . . . .	69
4.12	Adsorptionsgeometrien von Phenylglyzin bzw. Glyzin auf Cu(110). . . . .	70
4.13	Oberflächeenergetik in Abhängigkeit des molekularen Neigungswin- kels für Glyzin und Phenylglyzin. . . . .	70
4.14	Ball-and-Stick Modell der Glutaminsäure sowie deren schematische Struktur. . . . .	71
4.15	Einzelmoleküladsorptionsstruktur von Glutaminsäure auf Ag(110). . . . .	72
4.16	Ball-and-Stick Modelle für CYA, DEB und BuCYA. . . . .	72
4.17	Ladungsdichtedifferenzen des zur Oberfläche gebundenen CYA-, DEB- und BuCYA-Moleküls. . . . .	73
5.1	Schematische Illustration des „Dreipunkt-Kontaktmodells“ von Eas- son und Stedman. . . . .	77
5.2	Illustration der enantiomerischen Selektion von zwei auf einer achira- len Oberfläche adsorbierten Molekülen. . . . .	78
5.3	<i>S</i> - und <i>R</i> -Phenylglyzin adsorbiert auf einer Cu(110)-Oberfläche. . . . .	79
5.4	Zwei <i>S</i> - und <i>R</i> -Phenylglyzin-Moleküle adsorbiert auf einer Cu(110)- Oberfläche. . . . .	80
5.5	Jeweils ein Adenin und ein <i>S</i> - bzw. <i>R</i> -Phenylglyzin-Molekül adsor- biert auf einer Cu(110)-Oberfläche. . . . .	81
5.6	Darstellung der Zerlegung von Phenylglyzin. . . . .	82

5.7	Adenin und Ammoniak in den Phenylglyzin-Konfigurationen auf Cu(110). . . . .	82
5.8	Seiten- und Draufsicht des Adenin-Ammoniak Modellsystems. . . . .	83
5.9	Schematische Illustration der Coulombwechselwirkung zwischen Adenin und Ammoniak. . . . .	85
5.10	Schematische Illustration der enantiomerspezifischen Wechselwirkung zwischen Adenin und Phenylglyzin auf Cu(110). . . . .	86
5.11	Konstant-Strom STM-Aufnahmen der selbstorganisierten Strukturen von auf Au(111) adsorbiertem CYA, DEB und BuCYA. . . . .	87
5.12	Kettenstruktur des auf Au(111) adsorbierten DEB-Moleküls. . . . .	88
5.13	Sechs-Nachbar-Ring des DEB- und BuCYA-Moleküls auf Au(111). . . . .	90
5.14	Kettenstruktur des auf Au(111) adsorbierten BuCYA-Moleküls. . . . .	91
5.15	Experimentelle und berechnete STM-Bilder für die Kettenstruktur von DEB und BuCYA. . . . .	92
5.16	Perspektivische Darstellung der gefaltete BuCYA-Ringstruktur. . . . .	92
6.1	Illustration des Effekts der Abschirmung. . . . .	96
6.2	Verlauf der mit Hilfe der Lindhard Theorie bestimmten dielektrischen Suszeptibilität. . . . .	98
6.3	Illustration der Fermioberflächen für die Cu(111)- und Cu(110)-Oberfläche. . . . .	101
6.4	Experimentell sowie theoretisch bestimmte lokale Ladungsdichten von lokalen Oszillationen aufgrund von Störungen. . . . .	102
6.5	Skizze der Adsorption von zwei Atomen auf einer Oberfläche. . . . .	103
6.6	Verschiedene Orientierungen von Phenylglyzin Molekülreihen. . . . .	104
6.7	Adsorptionsenergieoberflächen für die Koadsorption von Phenylglyzin Molekülen zu einem Adenin/Phenylglyzin System. . . . .	105
6.8	Darstellung der Ladungsdichteoszillationen ausgehend von einer Adenin/Phenylglyzin Störung auf Cu(110). . . . .	106
6.9	Lokale Zustandsdichten für Phenylglyzin adsorbiert auf Cu(110). . . . .	109
6.10	Illustration des Molekülorbitalschemas für die bindenden Atome des Phenylglyzin Moleküls zum Substrat. . . . .	110
6.11	Berechnete Modifikation der Adsorptionsenergie über den lateralen Abstand der beiden Phenylglyzinreihen für verschiedenen Modelle. . . . .	111
6.12	Illustration des Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus angewendet auf das Adenin-Phenylglyzin-Systems. . . . .	113
6.13	Temperaturabhängige Verteilung der Bindungspositionen. . . . .	114

---

6.14	Zeitabhängige Auflösung der Selbstorganisation für $T=300$ K. . . . .	114
6.15	Experimentelle sowie simulierte STM-Bilder von Glutaminsäure-Reihen auf Ag(110). . . . .	116
6.16	Molekulare Adsorptionsstrukturen von Glutaminsäure auf Ag(110). .	117
6.17	Adsorptionsenergie pro Glutaminsäuremolekül in Abhängigkeit der Peak-zu-Peak-Distanz. . . . .	120
6.18	Illustration der indirekten elektronischen Wechselwirkung zwischen auf Kupfer (110) adsorbierten Phenylglyzin Molekülen. . . . .	121
7.1	Illustration der enantiomerspezifischen und elektronischen indirekten Wechselwirkung sowie STM-Aufnahmen von Adenin und Phenylglyzin auf Cu(110). . . . .	124
7.2	STM-Bilder für die kovalente Synthese von PTCDA und DATP auf Gold(111) in Abhängigkeit der Temperatur [193]. . . . .	126
A.1	Illustration zur Berechnung der Gradienten der Ladungsdichte. . . . .	129
A.2	Darstellung des Gitters, auf dem die Ladungsdichte definiert ist. . . .	130
B.1	Spektraltest für den verwendeten Mersenne Twister. . . . .	132

# Tabellenverzeichnis

2.1	Klassifizierung der grundlegenden Wechselwirkungen und Prozesse der molekularen Selbstorganisation auf metallischen Oberflächen. . . .	11
3.1	Experimentelle Ionisierungspotentiale $I_i$ , Polarisierbarkeiten $\alpha_i$ und kovalente Radien $r_i^{cov}$ für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente. .	43
5.1	Adsorptions-, Bindungs-, Wechselwirkungs- und Deformationsenergie pro Molekül in eV für die verschiedenen Adsorptionsmodelle für DEB und BuCYA. . . . .	89
5.2	Adsorptions-, Bindungs-, Wechselwirkungs- und Deformationsenergie pro Molekül in eV für die verschiedenen Adsorptionsmodelle für DEB und BuCYA unter Vernachlässigung der vdW-Wechselwirkung. . . . .	89
6.1	Verwendete Parameter für das benutzte MO-LCAO-Modell. . . . .	110
6.2	Adsorptionsenergien pro Glutaminsäuremolekül in eV mit und ohne Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung. . . . .	118
6.3	Berechnete Schwingungsmoden für zwei Oberflächenmodelle sowie die Gasphasen Frequenzen im Vergleich zum Experiment. . . . .	118



# Kapitel 1

## Einleitung und Motivation

War die Quantentheorie mit dem von ihr proklamierten Indeterminismus des Mikrokosmos bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts vor dem Hintergrund der Vorstellung einer bereits festgelegten Entwicklung der Welt noch undenkbar, so bildet sie heute eine der Grundlagen der modernen Physik. Die Quantenmechanik ermöglicht erstmals eine adäquate Beschreibung atomistischer Systeme und gibt Aufschluss über die Struktur der Materie sowie ihre Wechselwirkungen. Während sich die Theorie im letzten Jahrhundert gegenüber bekannten Kritikern wie beispielsweise Einstein behaupten musste, avancierte sie dennoch u.a. zur Grundlage der heutigen halbleiterbasierten Mikroelektronik. Diese repräsentiert eine Industrie mit einem jährlichen weltweiten Umsatz von mehr als 200 Milliarden US-Dollar und prägt das heutige menschliche Leben deutlich. Der gesellschaftliche Wandel hin zu einer Informationsgesellschaft stellt eine der wichtigsten technologischen Wenden des letzten Jahrhunderts dar. Der mittlerweile veraltete Begriff „Mikro“ wurde jedoch durch das modische Wort „Nano“ ersetzt und lässt die Nanotechnologie vor dem Hintergrund der fortwährenden Miniaturisierung als allgegenwärtige Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts erscheinen.

“What I want to talk about is the problem of manipulating and controlling things on a small scale. [...] In the year 2000, when they look back at this age, they will wonder why it was not until the year 1960 that anybody began seriously to move in this direction.” [61]

Der weltberühmte Vortrag “There’s Plenty of Room at the Bottom”, dem dieses Zitat entstammt, gilt heute als Ursprung der Nanotechnologie. In diesem stellt Feynman die Idee vor, die Dinge nicht nur zu verkleinern, sondern sie auf atomarer bzw. molekularer Ebene aus den kleinsten Teilen selbst zu konstruieren. Der Begriff der Nanotechnologie wurde allerdings erst 15 Jahre später durch den japanischen Wissenschaftler Norio Taniguchi für die Charakterisierung von Produktionstechnologien im Nanometer-Bereich geprägt [186]. Seit den 1980er Jahren konkretisierten sich dann die Vorstellungen der von Feynman präsentierten Ideen. Eric Drexler

beschreibt in seinem Buch “Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology” Konzepte, Objekte aus Molekülen zusammenzufügen sowie die Notwendigkeit von sich selbst replizierenden „Assemblern“ für eine industrielle Fertigung [49]. Mit der Erfindung des Rastertunnelmikroskops (STM) im Jahre 1981, wurde zudem eine der wichtigsten Grundlagen zur Visualisierung und Manipulation von atomaren Strukturen geschaffen [16]. Dabei zeichnet sich das Erstgenannte durch die wegweisende Demonstration der Positionierung von Einzelatomen [53], die Visualisierung von atomaren Strukturen im Realraum, sowie die Handhabung von Adsorbaten auf Oberflächen aus. Die weitere Entwicklung der Manipulation von Molekülen, chemischen Modifikationen und spektroskopischen Kapazitäten in den nachfolgenden Jahren [68, 80, 13] erweiterten die Werkzeugpalette und legten somit die Grundlagen für die heutige Nanotechnologie.

Um diese im Folgenden näher zu spezifizieren, bietet sich zunächst eine Betrachtung des etymologischen Ursprungs des Präfixes *Nano* an. Dieses leitet sich aus dem griechischen Wort „nános“ für Zwerg ab [28] und repräsentiert in Bezug auf die Technologie die naturwissenschaftliche Forschung und technologische Entwicklung in der Manipulation von Materie im Nanometerbereich. Letzterer stellt darüber hinaus auf einer grundlegenden Ebene die Größenordnung aller Bausteine der Materie und des Lebens sowie die sich innerhalb dieser ereignenden Prozesse dar. Als Referenzwert sei an dieser Stelle auf die Größe einer menschlichen Blutzelle von 2.000–5.000 nm Länge verwiesen [91]. Die Kontrolle von Strukturen dieser Größenordnungen durch die Nanotechnologie konstituiert somit insbesondere für die Medizin ein völlig neues Handlungsfeld. Die Vorteile der Größe liegen hierbei nicht nur im Bereich des Anwendungsfeldes, sondern bieten im Vergleich zu makroskopischen Substanzen zudem veränderte Materialeigenschaften. Diese bestehen zum einen in einer aufgrund der Partikelgröße stark vergrößerten Oberfläche sowie zum anderen in den hierdurch immer wichtiger werdenden Quanteneffekten. Darüber hinaus zeigen sich die elektrischen und magnetischen Kräfte im Bereich der Nanometerskala als dominant gegenüber der Gravitationskraft.

Die Struktur der Desoxyribonukleinsäure (DNS), die das irdische Genom kodiert, besteht aus einer mittels Wasserstoffbrückenbindungen stabilisierten Doppelhelix, welche erstmals in den 1950er Jahren bestimmt wurde. Das dadurch erlangte Verständnis der fein abgestimmten Entstehungsmechanismen von Viren und zellularen Komponenten leitete einen Paradigmenwechsel innerhalb der chemischen Synthesestrategien ein. Hieraus lässt sich unmittelbar die Frage nach einer Übertragung der Prinzipien der biomolekularen Organisation auf die Konstruktion von künstlichen Strukturen ableiten. Die heutige Architektur von Supramolekülen gründet somit auf der Wahl von funktionellen molekularen Bausteinen und selektiven Wechselwirkungen. Des Weiteren wird die Selbstorganisation durch molekulare Erkennungsmechanismen zur Erstellung von hochorganisierten Strukturen genutzt [205, 118, 178, 185, 83, 45]. Wie so oft ist es somit die Natur, welche durch die Imitation der grundlegenden Mechanismen für das irdische Leben folglich eines der wichtigsten Vorbilder für das Voranschreiten der Nanotechnologie darstellt.



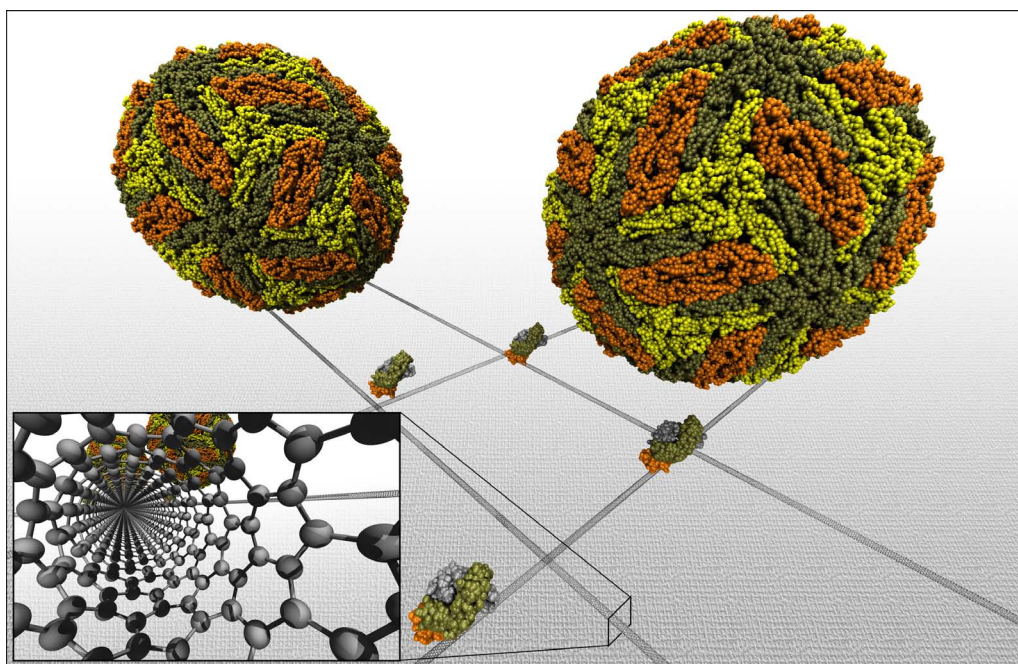


Abbildung 1.1: Illustration eines Nanosensors der mit Hilfe eines mit Antikörpern funktionalisierten Netzwerkes von Kohlenstoff-Nanoröhren-Viren detektieren kann (Abbildung angelehnt an die Funktionsweise der Sensation<sup>TM</sup> Plattform der Firma nanomix).

Die Entwicklung dieser Technologie lässt sich nach M. C. Roco<sup>1</sup> grob in die vier folgenden Stadien einteilen [91, 168]: (1) *Passive Nanostrukturen* (2000–2005), (2) *Aktive Nanostrukturen* (2005–2010), (3) *Systeme von Nanosystemen* (2010–2015) und (4) *Heterogene Molekulare Nanosysteme* (2015–2020).

Die erste Periode (1) nutzt hierbei die passiven Eigenschaften von Nanomaterialien, wobei diese selbst nach der Einbettung in das Produkt statisch verbleiben. Dies bedeutet, dass die Produkte hier lediglich die Eigenschaften der Materialien, die sie durch die Produktion im Bereich der Nanometerskala erhalten haben, nutzen. Bei den Materialien dieser Phase handelt es sich um nanostrukturierte Beschichtungen, Nanopartikel, nanostrukturierte Metalle, Polymere und Keramiken. So nutzen beispielsweise Sonnencremes Partikel von Titandioxid aufgrund seiner Adsorptions- und Reflektionsfähigkeit von ultravioletterem Licht. Durch die Verwendung dieser Nanopartikel wird das sonst weiße Material für den Bereich des sichtbaren Spektrums transparent<sup>2</sup> und erhöht zudem aufgrund der dichteren Kugelpackung seine Schutzfunktion. Der Einsatz von Kohlenstoff-Nanoröhren in Tennisschlägern oder

<sup>1</sup>Dr. Roco ist Senior Advisor für Nanotechnologie der National Science Foundation und Präsident des U.S. National Science and Technology Council (NSTC) Subcommittee on Nanoscale Science, Engineering and Technology (NSET).

<sup>2</sup>Die Titandioxidpartikel haben in Sonnencremes eine Größe von 20-50 nm wodurch ihre Streufähigkeit durch das Rayleigh Gesetz beschrieben wird ( $I \sim \omega^{-4}$ ) [95]. Aus diesem Grund wird das UVB und UVA Licht stärker gestreut als das sichtbare Spektrum.

Skistöcken verspricht zudem eine Erhöhung der Festigkeit bei gleichzeitiger Gewichtsreduzierung.

Die zweite Periode (2) nutzt schließlich aktive Nanostrukturen, die ihren Zustand in Abhängigkeit von der Umgebung während des Gebrauchs ändern können. Durch die neuen optischen, elektronischen, magnetischen und strukturellen Eigenschaften von nanometergroßen Partikeln ist der Einsatz in der Medizin gegen Krebs, kardiovaskuläre Erkrankungen und degenerative neurologische Störungen möglich. Hierdurch wird zudem eine frühzeitigere Detektion von Krankheiten sowie eine Therapie dieser durch die Freigabe von gebundenen Medikamenten möglich [135]. Darüber hinaus ermöglicht der Fortschritt der Nanotechnologie, beispielsweise in Form von Nanodrähten, die Erhöhung des Wirkungsgrades von Solarzellen bei gleichzeitiger Reduzierung der Produktionskosten [195].

Die Zusammenarbeit einer Vielzahl von Nanowerkzeugen repräsentiert schließlich die dritte Periode (3), welche durch multiple Synthese- und Selbstanordnungstechniken, Nanonetzwerke sowie multiskale Architekturen gekennzeichnet ist. So lässt sich mit Hilfe von Viren beispielsweise die Synthese und Anordnung von dünnen, flexiblen Lithium-Ionen-Batterien bestehend aus Nanodrähten durchführen [134].

Die vierte Periode (4) leitet schließlich das intelligente und kontrollierte Design von atomaren und molekularen Einheiten ein. Sie ist u.a. durch den Einsatz von intelligenten Nanomaschinen [10], biologischen Nanosystemen [115] und Mensch-Maschine-Verbindungen im Bereich des Gewebes und der Nerven gekennzeichnet.

Da die Entwicklung von der fundamentalen Entdeckung bis zur nanotechnologischen Anwendung 10-12 Jahre dauert<sup>3</sup>, ist hier die Dringlichkeit der aktuellen Forschung in diesem Bereich in besonderer Weise hervorzuheben [168].

Aufgrund der fortwährenden Miniaturisierung elementarer elektronischer Bauelemente, welche in der Tat die Grundlage des Erfolgs der heutigen Informationstechnologie darstellt, ist auch Letztere heute in den Bereich der Nanotechnologie mit lateralen Strukturgrößen von unter 32 nm vorgedrungen [59]. Die bisherige Entwicklung bestätigt somit das „Moore’sche Gesetz“, welches eine Verdopplung der Transistoren auf einem Chip alle 18 Monate prognostiziert. Dieser fortschreitende Prozess stößt jedoch in Form von exponentiell steigenden Fabrikationskosten durch die Notwendigkeit immer kleinerer lithografischer Herstellungsverfahren („top-down“-Prozesse) bald an seine Grenzen. Aus diesem Grund stellt der in der Nanotechnologie vertoterte „bottom-up“-Prozess unter Ausnutzung der Selbstorganisation organischer Moleküle eine vielversprechende Alternative dar und markiert u.a. in der Schlüsseltechnologie des letzten Jahrhunderts den Eintritt in das Nano-Zeitalter. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass die Nanotechnologie hier keinesfalls eine ablösende Funktion übernimmt, sondern vielmehr die bisherige Technologie ergänzt und erweitert.

---

<sup>3</sup>Diese Daten basieren auf den Zeitspannen der bisherigen fundamentalen Errungenschaften im Bereich der Nanotechnologie von dem ersten publizierten Artikel bis zur Marktreife: 9 Jahre für den „giant magneto resistance effect“, 12 Jahre für die Fotolacke, 12 Jahre für den magnetischen RAM [168].

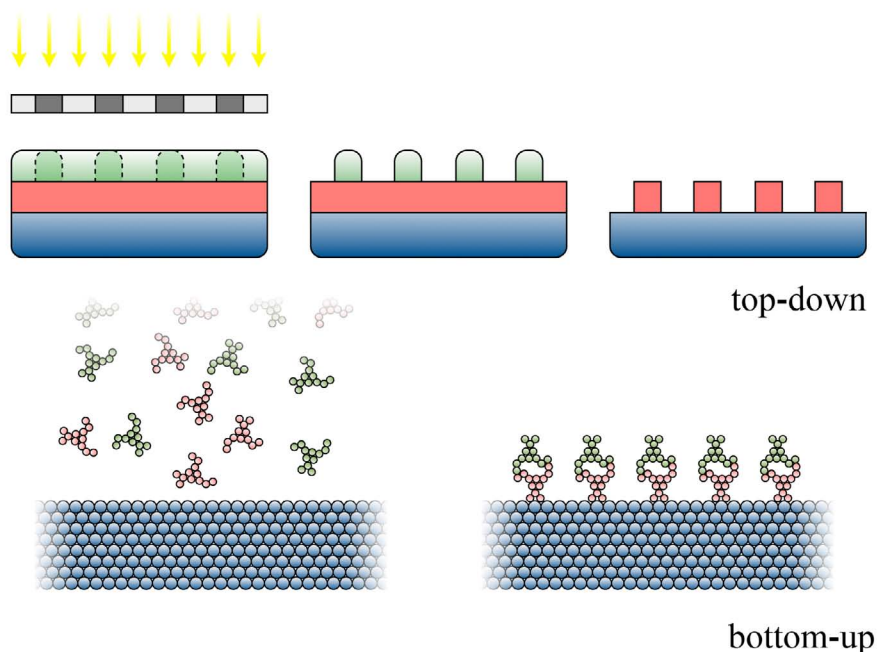


Abbildung 1.2: Illustration des ‘top-down’- und ‘bottom-up’- Prozesses. Erstgenannter beinhaltet klassische Lithografieprozesse, wobei Letztgenannter die Selbstorganisation von Molekülen ausnutzt.

Der bisher skizzierte Abriss über die Nanotechnologie konnte die notwendige Interdisziplinarität der verschiedenen Naturwissenschaften deutlich herausstellen. Zwar eröffnet das Verschwinden der Grenzen zwischen Physik, Chemie und Biologie einerseits einen breiten Diskurs, andererseits erhöht es jedoch auch die Komplexität der zugrunde liegenden Fragen deutlich. Die Notwendigkeit eines grundlegenden Verständnisses der Wechselwirkung von organischer und anorganischer Materie im atomaren, molekularen und kristallinen Bereich erhöht die Schwierigkeit von Vorhersagen und macht eine Kombination aus experimentellen und theoretischen Analysen unabdingbar.

Darüber hinaus erhält die Synthese von asymmetrischen Materialien durch die Verwendung von biologischen Molekülen Einzug in den Bereich der so genannten Chiralen Nanotechnologie. Die Ausnutzung von unterschiedlich händigen Molekülen erlaubt somit die Funktionalisierung von Nanostrukturen nach dem Vorbild der Natur. In diesem Zusammenhang sei auf die Linksdrehung der DNS und die Rechtsdrehung der Glukose verwiesen. Die Wechselwirkung von Molekülen mit einer Händigkeit und organischem Material spielt insbesondere in der Medizin eine große Rolle. Einer der größten Arzneimittelskandale des vergangenen Jahrhunderts unterstreicht die Wichtigkeit der in diesem Bereich verorteten Forschung. Die teratogene Wirkung von Thalidomid, besser bekannt als Contergan<sup>®</sup>, hatte in den Jahren von 1958–1962 zu mehreren tausend missgebildeten Neugeborenen geführt. Zwar zeigten beide Spiegelbilder des Moleküls eine sedative Wirkung, allerdings resultierte nur dessen

linksgedrehte Form in der besagten Missbildung. Auch die ausschließliche Einnahme des nicht schädlichen Moleküls hätte aufgrund der in-vivo Umwandlung zwischen den Händigkeiten dieselbe verheerende medizinische Konsequenz [79]. Die gesellschaftlichen Folgen erhielten somit Einzug in das Bewusstsein der Wissenschaft, weshalb heute fast ausschließlich Medikamente mit nur einer Händigkeit Marktzugang finden.

Der aktuelle Diskurs über die Nanotechnologie stellt den genannten Vorteilen dieser jedoch ebenfalls mögliche Gefahren gegenüber. So werden Langzeitfolgen der kreierten Nanopartikel ähnlich wie bei Asbest oder PCB befürchtet. Hier werden insbesondere den Kohlenstoff-Nanoröhren von einigen Wissenschaftlern ähnliche Eigenschaften wie der Asbestfaser zugeschrieben [91]. Mit diesen Auswirkungen der Nanopartikel auf den lebenden Organismus beschäftigt sich die so genannte Nanotoxologie. Etwaige außer Kontrolle geratene Nanoroboter sowie deren mögliche destruktive Tendenzen gehören an dieser Stelle aber vorerst in den Bereich der Science-Fiction. Laut Gerd Billen, Leiter des Bundesverbands der Verbraucherzentralen, sind derzeit 500 Nanoprodukte auf dem Markt, wobei jede Woche etwa drei weitere hinzukommen [174]. Das Problem liegt hier allerdings in der Kennzeichnungspflicht und der Regulierung der Produkte, da die Nano-Industrie bisweilen in einem „rechtlichen Vakuum“ [174] operiert. Erstmals sehen Wissenschaftler die Gefahren einer Technologie problematischer als die Gesellschaft. Die deutschen Verbraucher stehen dieser mit 60 Prozent Zustimmung bisher wohlwollend gegenüber [174]. Die Folgen der Partikel – in den meisten Fällen wesentlich kleiner als Blutzellen – sind derzeit kaum abzusehen. Ein öffentlicher Diskurs sowie weitere Forschungen über die Wechselwirkung sind folglich unabdingbar. Eine weitaus geringere Akzeptanz findet die Nanotechnologie in Amerika mit 29.5 Prozent [129]. Diese lässt sich laut Dietram Scheufele, Professor an der Universität Wisconsin-Madison, auf die religiöse Sicht der Technologie zurückführen und nicht aber auf fehlende Information: “They are rejecting it based on religious beliefs. The issue isn’t about informing these people. They are informed.” [129]. Wissenschaftler werden als spielende Götter angesehen, wenn sie Materialien schaffen, die nicht in der Natur vorkommen und am Schnittpunkt zwischen Nano- und Biotechnologie stehen. Demnach umfasst der öffentliche Diskurs in Bezug auf die Nanotechnologie nicht nur die Wissenschaft, sondern tangiert massiv die Bereiche des täglichen Lebens. Der Zusammenhang zwischen Religion und der moralischen Akzeptanz einer Technologie ist folglich auch heute nicht zu vernachlässigen.

Vor dem Hintergrund dieser Einführung in die Nanotechnologie lässt sich die grundlegende Erforschung des Verständnisses von Wechselwirkungen zwischen Atomen, Molekülen und Kristallen im Bereich der Nanometerskala als eine der wichtigsten Aufgaben innerhalb dieser Wissenschaft ableiten. Gilt dieses Verständnis einerseits als unerlässlich für die Reproduzierbarkeit und Herstellung von Nanoprodukten, so stellt es in Bezug auf die Auswirkungen auf den lebenden Organismus andererseits zudem einen entscheidenden Beitrag zur Akzeptanz innerhalb der Gesellschaft dar. In Form dieser doppelten Zielsetzung bildet die Erforschung von wesentlichen Effekten und der beteiligten Wechselwirkungen im Bereich der Nanometerskala ebenfalls

die Grundlage der vorliegenden Arbeit. Aufgrund der Komplexität sowie der interdisziplinären Wirkungsgefüge der beteiligten Effekte, beschränkt sich die Abhandlung jedoch ausgehend von experimentellen Beobachtungen im Folgenden auf die theoretische Vorstellung von drei grundlegenden Effekten und der beteiligten Wechselwirkungen für hochgradig geordnete oberflächenbasierte Strukturen. Gemessen an der Bedeutsamkeit des eben skizzierten Wissenschaftsbereichs, fungiert die Arbeit somit als Puzzlestück innerhalb der Erforschung eines der zukunftsweisendsten Technologien des 21. Jahrhunderts, dem es weitere hinzuzufügen gilt. Denn, so fasste es der französische Physiker und Philosoph Blaise Pascal in treffende Worte:

«[...] que quelque mouvement, quelque nombre, quelque espace, quelque temps que ce soit, il y en a toujours un plus grand et un moindre; de sorte qu'ils se soutiennent tous entre le néant et l'infini, étant toujours infiniment éloignés de ces extrêmes.» [143]

## 1.1 Übersicht

An dieser Stelle soll nun eine kurze Übersicht über die vorliegende Arbeit gegeben werden.

Die in *Kapitel 1* erfolgte Einleitung stellt eine grundlegende Motivation der Arbeit zugrunde liegenden Themas dar und ordnet dieses in den aktuellen wissenschaftlichen sowie gesellschaftlichen Kontext ein. Zudem wird die Wichtigkeit des Forschungsgebietes in Bezug auf die stetige Weiterentwicklung des Menschen aufgezeigt.

*Kapitel 2* gibt einen Überblick über die Thematik der Selbstorganisation. Hierbei werden grundlegende Mechanismen und Begrifflichkeiten erläutert. Darüber hinaus wird das der Arbeit als Motivation und Grundlage dienende experimentelle System vorgestellt.

Das *3. Kapitel* widmet sich den in der Arbeit verwendeten Methoden. Nach einer Einführung in die Dichtefunktionaltheorie und deren Erweiterung zur Beschreibung von dispersiven Wechselwirkungen werden hier Methoden vorgestellt, die eine Ableitung von diversen Größen aus den ab-initio Rechnungen erlauben. Hierzu gehört unter anderem die Vorstellung von Ladungsdichtedifferenzen, der Bader Analyse sowie den energetischen Ableitungen aus Gesamtenergierechnungen. Ein Überblick über die genutzten technischen Parameter dieser Arbeit rundet das Kapitel schließlich ab.

Eine Einführung der Konstituenten Kupfer, Silber, Gold, Adenin, Phenylglyzin, Glutaminsäure und der Rosettenmoleküle CYA, DEB sowie BuCYA erfolgt in *Kapitel 4*. Nach einem Überblick über die Substrate Kupfer, Silber, Gold und dessen Eigenschaften werden die Einzelmoleküladsorptionen der Adsorbaten vorgestellt. Komplettiert wird das Kapitel letztlich durch eine Überleitung zu höheren Bedeckungen der Oberfläche im Falle von Adenin und Phenylglyzin.

*Kapitel 5* liegt eine Diskussion der direkten und elektrostatischen Wechselwirkungen zugrunde. Hierbei liegt der Fokus vorerst auf der Behandlung des enantiomerischen Effekts zwischen den auf Kupfer adsorbierten Molekülen Adenin und Phenylglyzin. Nach einer Einführung in die Literatur der chiralen Selektion wird mit Hilfe der vorgestellten Methoden das System analysiert und schließlich eine Lösung aufgezeigt. Anschließend wird ein weiteres durch direkte Wechselwirkungen organisiertes System von Rosettenmolekülen vorgestellt und untersucht.

Die langreichweitige Ordnung der molekularen Reihenbildung der Phenylglyzinreihen bildet den Gegenstand des *6. Kapitels*. Hier wird nach einem detaillierten Überblick über die indirekten Wechselwirkungen eine Lösungsstrategie zur Klärung des Ursprungs des Effekts vorgestellt. Das Kapitel schließt mit einer Präsentation und Analyse eines weiteren für diesen Effekt interessanten Systems.

Zusammenfassung und Ausblick in *Kapitel 7* runden schließlich die gesamte Arbeit ab.

# Kapitel 2

## Molekulare Selbstorganisation

Während die DNS sicherlich eines der spektakulärsten Beispiele für molekulare Selbstorganisation hin zu geordneten Strukturen darstellt, sollen sich die Ausführungen im Folgenden aufgrund der Komplexität jedoch auf zwei Dimensionen beschränken. Das Rastertunnelmikroskop (STM) und die Rastertunnelspektroskopie (STS) stellen hier mächtige Werkzeuge dar, um die molekularen Strukturen abzubilden und zu analysieren, wobei sie sich allerdings auf oberflächenbasierte Strukturen beschränken.

Wie aber lässt sich das Verhalten von Molekülen, die sich einem präparierten Substrat nähern und sich schließlich selbst organisieren, beschreiben? Um dieser Frage nachzugehen, bedarf es zunächst einer Einführung in die unterschiedlichen Arten von Wechselwirkungen adsorbierter Moleküle sowie in Grundlagen der molekularen Wiedererkennung. Gemäß dem Titel der vorliegenden Arbeit, sei die Diskussion an dieser Stelle auf metallische Oberflächen beschränkt. Im weiteren Verlauf des Kapitels soll dann ein prominentes experimentelles Modellsystem vorgestellt werden.

### 2.1 Adsorptionsprozesse und molekulare Wechselwirkungen

Nähern sich Moleküle einem Substrat, so beeinflusst letzteres die Synthescharakteristik der Adsorbate untereinander. Das Substrat stellt hier durch seine Anwesenheit nicht nur die Zweidimensionalität sicher, sondern beschränkt das Adsorbat durch die Bindung zur Oberfläche auch in seiner lateralen und rotationellen Bewegungsfreiheit. Die durch thermische Aktivierung hervorgerufenen Prozesse der Oberflächenmigration sowie der zweidimensionalen Rotation der Adsorbate führen schließlich zur Bindung zwischen funktionellen Gruppen der Moleküle untereinander. Eine Übersicht über den gesamten Adsorptionsprozess ist in Abbildung 2.1 sowie über die in Tabelle 2.1 dargestellten Wechselwirkungen skizziert.



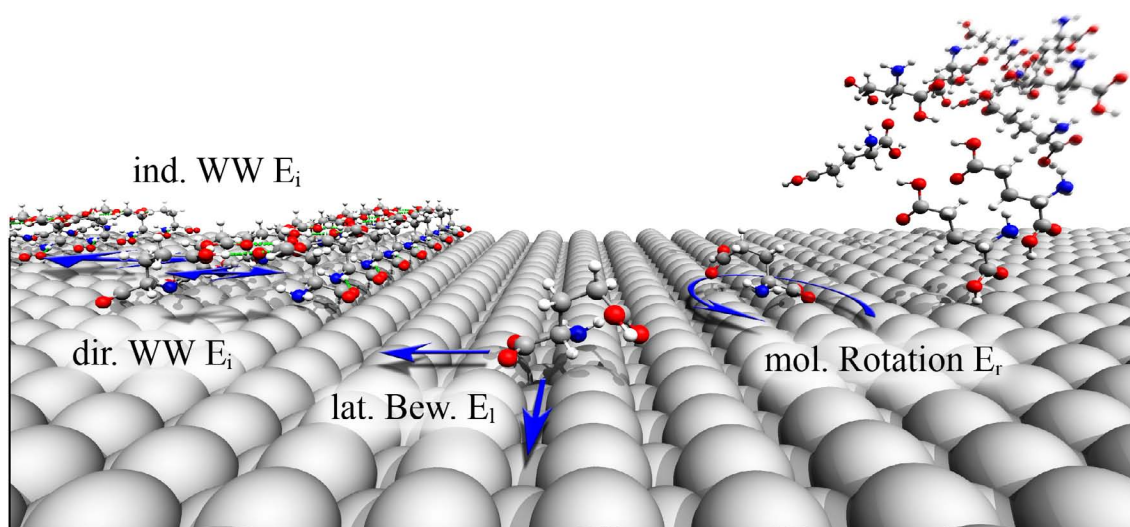


Abbildung 2.1: Illustration des Adsorptionsprozesses von Glutamin auf Silber mit anschließendem Selbstorganisationsprozess.

Die molekulare Wechselwirkung mit metallischen Oberflächen ist heute ein aktives Forschungsgebiet, welches in seiner Komplexität die Kombination von experimentellen Techniken und theoretischen Modellierungen unentbehrlich macht. Sie stellt eine wichtige Grundlage für die Selbstorganisation der Adsorbate dar und ist somit eine der möglichen Einstellungspunkte für das zukünftige Design von Nanostrukturen. Es zeigt sich, dass hier die Oberflächenbedeckung, die funktionellen Gruppen des Adsorbats, die elektronischen Eigenschaften des Substrats sowie die Adsorptionstemperatur eine wichtige, kontrollierbare Rolle spielen [13, 12, 22, 23, 18, 188, 124]. Für kleine organische Moleküle auf Metallen ergibt sich schließlich eine sehr stark von der Reaktivität, der Symmetrie und den elektronischen Eigenschaften des Substrats abhängige Adsorptionsenergie von 0.3-5.0 eV pro funktioneller Gruppe [13, 136, 12, 19, 160]. Aufgrund der Sensibilität der funktionellen Gruppen gegenüber der Oberflächenbeschaffenheit binden die Moleküle meist zu speziellen Substratpositionen [19, 160, 137]. Ist die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung schließlich stark genug, tritt mitunter eine Reorganisation des Substratgitters ein, welche die Adsorptionscharakteristik und somit die molekulare Selbstorganisation merklich beeinflussen kann [84, 181, 176].

Befinden sich die Adsorbate schließlich auf der Oberfläche, können diese zwischen verschiedenen Bindungspositionen wechseln und rotieren. Hierbei sind die Raten direkt mit der Temperatur und den lateralen Bewegungs- bzw. Rotationsbarrieren der Moleküle verknüpft ( $\Gamma_{l,r} = \nu_{l,r} \exp E_{l,r}/(k_B T)$ ) [13]. Die Bewegung und Rotation auf der Oberfläche ermöglicht somit die Selbstorganisation der Moleküle im Zusammenspiel mit deren Wechselwirkung untereinander. In Hinblick auf die Konstruktion von Nanomaschinen, die auf Oberflächen funktionieren sind aufgrund der mehrfachen intramolekularen Bewegungsfreiheiten dieser offensichtlich komplexere Bewegungsmodelle notwendig [11].



Tabelle 2.1: Klassifizierung der grundlegenden Wechselwirkungen und Prozesse der molekularen Selbstorganisation auf metallischen Oberflächen [13]. Hier bezeichnet  $l_{mol}$  die Länge des Adsorbatmolekuls und  $a_{subs}$  die Gitterperiodizität.

	Energiebereich	Reichweite	Charakter
Adsorption	$E_{ad} \approx 0.3 - 10\text{eV}$	$\approx 1.5 - 3.0\text{\AA}$	gerichtet, pos. selektiv
laterale Bew.	$E_l \approx 0.05 - 3\text{eV}$	$\approx 2.5 - 4.0\text{\AA}$	1D/2D
Rotation	$E_r \approx 0.05 - 3\text{eV}$	$l_{mol}$	2D
Indirekt	$E_i \approx 0.001 - 0.1\text{eV}$	$a_{subs}$ -nm Bereich	oszillatorisch
Rekonstruktion	$E_i \sim 1\text{eV}$	kurzreichweitig	kovalent
van der Waals	$E_d \approx 0.02 - 0.1\text{eV}$	$< 1\text{nm}$	nicht selektiv
H-Bindung	$E_d \approx 0.05 - 0.7\text{eV}$	$\approx 1.5 - 3.5\text{\AA}$	selektiv, gerichtet
Elektrostatisch	$E_d \approx 0.05 - 2.5\text{eV}$	langreichweitig	nicht selektiv

Durch die Wechselwirkung zwischen den Adsorbaten ist eine molekulare Selbstorganisation auf der Oberfläche möglich. Hierbei agiert das Substrat nicht nur als beschränkender Faktor auf zwei Dimensionen, sondern kann auch aufgrund seiner elektronischen Struktur sowie seiner Beschaffenheit die molekulare Wechselwirkung stark beeinflussen. Dementsprechend unterscheidet sich die Synthese von Strukturen auf Oberflächen deutlich von jenen in Lösung, Gasphase und Festkörper. Insgesamt gibt es drei verschiedene Klassen von molekularen Wechselwirkungen auf Substraten (Abbildung 2.2). Die direkten Wechselwirkungen, wie beispielsweise kovalente Bindungen oder Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen), entstehen aufgrund der Nähe der Moleküle zueinander, wodurch sie auf geringe Abstände beschränkt sind. Durch H-Bindungen entstehen hierbei insbesondere molekulare Netzwerke hoher Ordnung auf Oberflächen [193, 1]. Die Verwendung von organischen Molekülen zur Konstruktion solcher Strukturen folgt häufig, beispielsweise in Form der DNS, dem Vorbild der Natur. Ebenso zugehörig zur Klasse der direkten Wechselwirkungen sind die van-der-Waals-Interaktionen, die allerdings in Dichtefunktionalrechnungen nicht oder nur in zufälliger Weise berücksichtigt werden. Diese beeinflussen insbesondere flach liegende aus aromatischen Ringen bestehende Molekülstrukturen [173, 140], wobei sie durch ihre Schwäche das grundlegende Verständnis der Selbstorganisation zumeist nicht beeinträchtigen. Als eine weitere Klasse lassen sich die elektrostatischen Wechselwirkungen der Konstituenten untereinander nennen. Intrinsische sowie durch die Adsorption durch Ladungspolarisation oder -transfer hervorgerufene elektrostatische Momente beeinflussen das Verhalten der Adsorbate untereinander in nennenswerter Weise [20]. Die durch den Ladungstransfer hervorgerufene Interaktion unterstreicht hier aufgrund der Notwendigkeit des Substrats insbesondere den Unterschied zwischen den oberflachenbasierten und den dreidimensionalen Strukturen. Als indirekte Wechselwirkungen werden diejenigen bezeichnet, die mit Hilfe des Substrats vermittelt werden. Diese können auf der einen Seite durch meist oszillatorische elektronische Abschirmungseffekte resultierend aus den molekularen Störungen oder andererseits durch Spannungsfelder bzw. elastische Effekte hervorgeru-

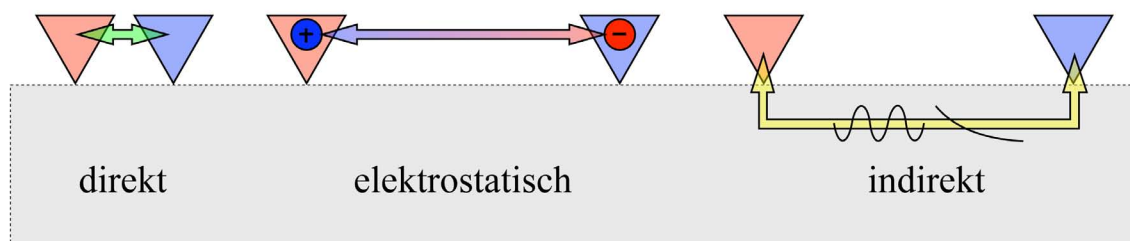


Abbildung 2.2: Arten der molekularen Wechselwirkungen auf einem metallischen Substrat: direkt, elektrostatisch und indirekt.

rufen werden. Die indirekten elektronischen und elastischen Wechselwirkungen sind zwar mit  $\sim 0.1$  eV relativ schwach, erklären aber die häufig langreichweitig beobachteten atomaren sowie molekularen Ordnungen mit einer Wellenlänge von  $\sim 10$  Å [165, 182, 25, 196, 122, 84]. Des Weiteren können Oberflächenrekonstruktionen hervorgerufen durch die Adsorbat-Substrat-Interaktion zu einer indirekten Wechselwirkung zwischen den Molekülen führen. Zwar ist hier die energetische Größenordnung signifikant höher als im Falle der elektronischen oder elastischen Wechselwirkungen, es bedarf allerdings einer thermischen Anregung um die interatomaren Bindungen des Substrats aufzubrechen ( $\sim$ eV) [13, 103, 181, 176, 102].

Bei näherer Betrachtung der Einflussgrößen für die molekulare Selbstorganisation auf Oberflächen wird die Komplexität dieser verdeutlicht und zeigt einmal mehr die Genialität der Natur in der Konstruktion von lebender Materie auf der Basis eben dieser Mechanismen.

## 2.2 Chirale Phänomene

Die Symmetriereduzierung hervorgerufen durch die Beschränkung auf zwei Dimensionen aufgrund der Substratadsorption, kann eine Reihe von chiralen Phänomenen mit sich bringen [36, 60, 55, 102, 12]. Da der Fokus dieser Arbeit ebenfalls auf enantiomerspezifischen Wechselwirkungen liegt, soll an dieser Stelle eine Einführung in die grundlegendsten Begriffe der Stereochemie<sup>1</sup> gegeben werden. Da die Begriffserklärung nur sehr kurz geschehen soll, sei an dieser Stelle für ein weitergehendes Verständnis auf die Literatur verwiesen [79].

Der etymologische Ursprung des Begriffes *Chiralität* liegt im griechischen Wort für Hand „ $\chi\epsilon\rho$ “ (cheir), wovon sich der Fachbegriff für Händigkeit ableitet [28]. Er beschreibt die Eigenschaft eines Gegenstandes, dessen Spiegelbild keine Deckungsgleichheit mit dem Original aufweist. Das beste und naheliegendste Beispiel sind in diesem Fall die menschlichen Hände. Beide sind, vernachlässigt man kleine Abweichungen, von gleicher Struktur, d.h. sie haben fünf Finger, eine Handfläche sowie

<sup>1</sup>Die Stereochemie repräsentiert ein Teilgebiet der Chemie, deren Schwerpunkt in der räumlichen Anordnung von Molekülen liegt.

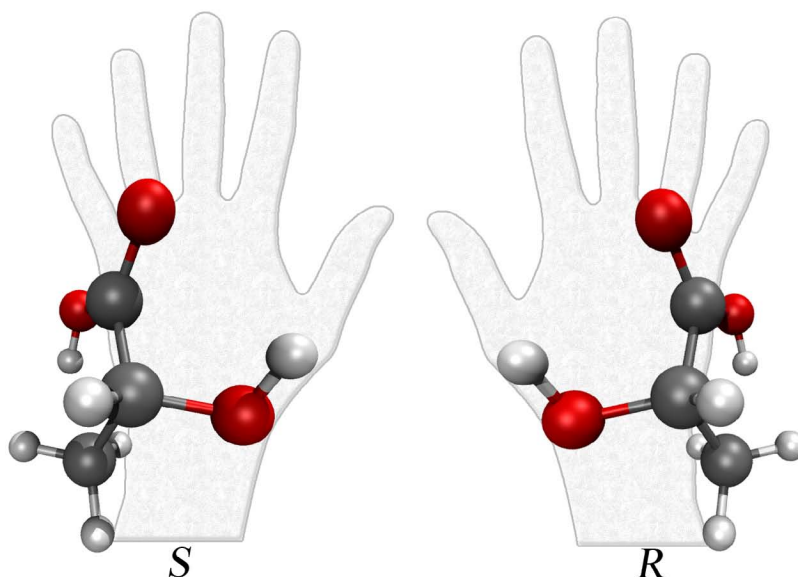


Abbildung 2.3: Illustration der Händigkeit bzw. Chiralität eines Moleküls anhand der Milchsäure ( $C_3H_6O_3$ ) in Überlagerung mit dem makroskopischen Beispiel der menschlichen Hand.

einen Handrücken und lassen sich dennoch nicht superpositionieren (Abbildung 2.3). Aus diesem Grund sind sie chiral. Im molekularen Bereich wird hierfür ebenfalls häufig der Begriff *Enantiomer* verwendet. Dieser bezeichnet Stereoisomere, die in ihrer Struktur identisch sind, allerdings Chiralität aufweisen. Enantiomere weisen zudem eine optische Aktivität auf, d.h. sie drehen linear polarisiertes Licht um den Drehwert  $\alpha$ , wobei die eine chirale Form eine positive und die andere eine negative Drehung um den gleichen Betrag verursacht.

Ist ein Molekül chiral, kann es je nach Komplexität ein oder mehrere *Chiralitätszentren* aufweisen. Bei Letzterem handelt sich um ein Atom mit einem Satz von räumlich angeordneten Substituenten, die mit ihrem Spiegelbild nicht deckungsgleich sind. Folglich ist ein Chiralitätszentrum die notwendige Bedingung für einen Enantiomer. Ein Beispiel hierfür stellt die Milchsäure dar (Abbildung 2.3), deren zentraler Kohlenstoff mit den Substituenten  $CH_3$ ,  $COOH$ ,  $OH$  und  $H$  das Chiralitätszentrum repräsentiert.

Als *prochiral* wird ein Molekül dann bezeichnet, wenn dieses durch eine einzige Transformation chiral werden kann. Beispielsweise wird die sonst achirale  $\alpha$ -Aminosäure Glyzin durch die Adsorption auf Kupfer (110) und der resultierenden substratbedingten Beschränkung chiral [138, 75], wodurch sie einen prochiralen Charakter aufweist.

Um Enantiomere richtig zuordnen zu können, sind Nomenklaturen für deren Repräsentation notwendig. Das D/L-System (lat. dexter/laevus für rechts/links) erlaubt eine Klassifikation von chiralen Molekülen in ihre Händigkeiten mit Hilfe der

Fischer-Projektion. Da diese Nomenklatur insbesondere bei Molekülen mit mehreren Chiralitätszentren nicht zwangsläufig einen eindeutigen Charakter aufweist, gibt es zudem das nach Cahn, Ingold und Prelog benannte CIP-System. Dieses verwendet zur Klassifikation die Stereodeskriptoren *R* und *S* (lat. rectus/sinister für rechts/links) und ist durch die Verwendung eindeutiger Zuordnungsregeln für die Bestimmung einer Rangfolge gekennzeichnet, wodurch die absolute Konfiguration festgelegt ist.

Hat man nun ein äquimolares Gemisch von zwei Enantiomeren, so spricht man von einem *Racemat*. Dieser weist aufgrund der gleichen Menge beider Enantiomere folglich keinen Drehwert auf und ist somit optisch inaktiv. Dem International Non-proprietary Name (INN) für Arzneistoffe der WHO wird beispielsweise die Vorsilbe „Race-“ vorangestellt, wenn einer der Enantiomere bereits einen INN erhalten hat und der Racemat einem pharmazeutischen Zweck dienen soll. In diesem Zusammenhang sei das bekannte Sympathomimetikum Racepinephrin als Beispiel genannt [79].

Der kleine Unterschied der Stereoisomere kann, wie in der Kapitel 1 am Beispiel des Thalidomids bereits aufgezeigt, eine erhebliche Wirkung auf den menschlichen Körper haben. Das Monoterpen *R*-Limonen beispielsweise, weist einen Geruch nach Orangen auf, während dessen *S*-Isomer unangenehm terpentinartig riecht. Ebenso zeigen sich Auswirkungen auf den Geschmackssinn: Die Aminosäure Asparagin schmeckt in der *R*-Form süßlich, wohingegen die andere Chiralität geschmacksneutral ist. Neben Thalidomin weisen D- und L-Penicillamin ebenfalls eine stark gegensätzliche Wirkung auf den Körper auf. Während D-Penicillamin als Antirheumatikum, zum Entgiften von Schwermetallen sowie zur Behandlung der Wilsonschen Krankheit<sup>2</sup> eingesetzt wird, zeigt die L-Form hingegen eine toxische Wirkung [79].

---

<sup>2</sup>Morbus Wilson ist eine degenerative Erberkrankung, bei der aufgrund von Gendefekten der Kupferstoffwechsel in der Leber gestört ist.

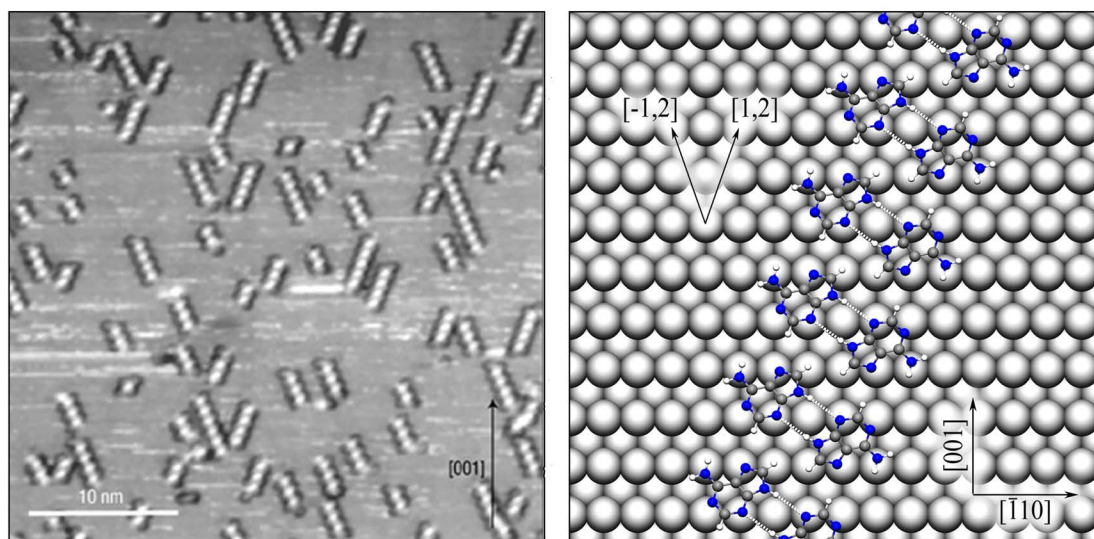


Abbildung 2.4: Links: STM Aufnahme der organisierten Struktur von adsorbierten Adenin Molekülen auf Cu(110) ( $I=1.24$  nA,  $V=-1.07$ V)[36]. Rechts: Mikroskopische Interpretation des STM Bildes.

## 2.3 Modellsystem: Adenin und Phenylglyzin

Nach einer grundlegenden Einführung in die molekulare Selbstorganisation bedarf es nun eines geeigneten Modellsystems zur Untersuchung der zugrunde liegenden Effekte.

Hier lässt sich das im Folgenden näher skizzierte Experiment von Chen und Richardson [36] aus dem Jahre 2003 als Ausgangspunkt anführen. Untersucht wurde die Adsorption der prochiralen DNS-Basis Adenin und der chiralen Aminosäure Phenylglyzin auf dem metallischen Substrat Kupfer.

Zu diesem Zweck wurde Adenin auf einer Cu(110)-Oberfläche bei Raumtemperatur und Vakuumbedingungen (UHV) adsorbiert. Mit Hilfe der STM zeigt sich, dass es zu einem Selbstorganisationsprozess kommt, der eine Bildung von 1-dimensionalen Ketten mit einer durchschnittlichen Länge von 65 Å in die lateralen  $[\pm 1,2]$  Richtungen des Substrats zur Folge hat (Abbildung 2.4). Aufgrund der Invarianz gegenüber der Spiegeloperation entlang der [001]-Richtung wird deutlich, dass das in der Gas- bzw. Flüssigphase achiral vorliegende Molekül durch die Adsorption chiral geworden ist. Folglich wird jede Kettenrichtung durch jeweils eine Händigkeit repräsentiert. Die mikroskopische Interpretation der STM-Aufnahmen, welche mittels Wasserstoffbrückenbindungen ausgebildete Adenin Dimere zeigt, untermauert die Schlussfolgerung zusätzlich.

Durch die weitere Adsorption von enantiomerreinem *S*-Phenylglyzin mit einer Bedeckung von 15-20% kommt es zu einer ausschließlichen Dekoration der [1,2] Adenin-Dimer-Ketten. Ein derartiges Verhalten legt die Vermutung nahe, dass es sich hierbei

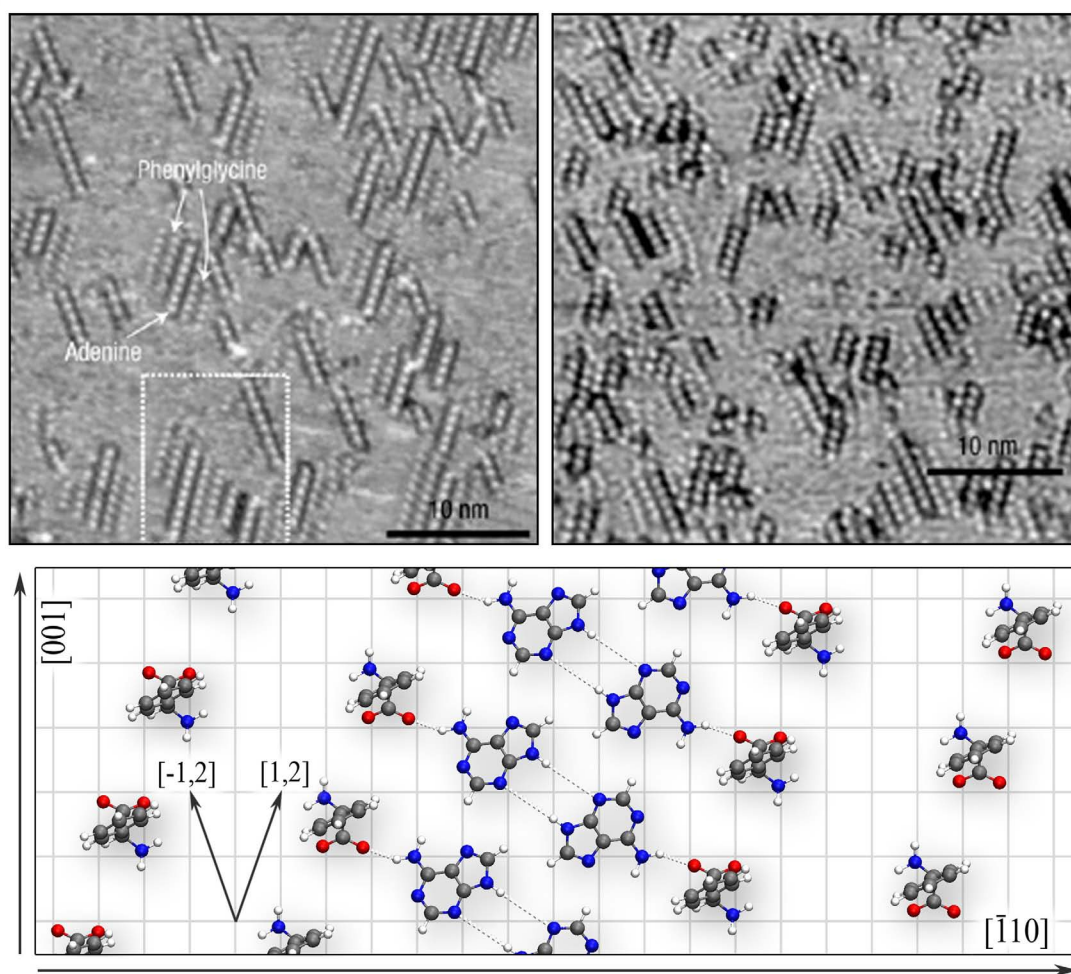


Abbildung 2.5: Oben: STM Aufnahmen für die Koadsorption von *S*- bzw. *R*-Phenylglyzin ( $I=0.27$  nA,  $V=0.02$  V)[36]. Unten: Vorgeschlagene mikroskopische Interpretation von Chen und Richardson für die  $[1,2]$  Kettenrichtung.

um einen enantiomerspezifischen Effekt zwischen den beiden Molekülspezies handelt. Dies wird durch die Adsorption mit der gegensätzlichen Chiralität und die in diesem Falle ausschließliche Dekoration der  $[-1,2]$  Ketten bestätigt (Abbildung 2.5). An dieser Stelle sei angemerkt, dass das Experiment somit die erste Beobachtung von diastereoisomerischer Wechselwirkung auf molekularer Ebene darstellt.

Neben dem soeben angesprochenen enantiomerspezifischen Effekts, kommt es durch die Koadsorption zu einem weiteren häufig beobachteten Effekt, bei dem die Dimer-Ketten durch Phenylglyzin-Doppel-Reihen mit einem spezifischen Abstand von  $12.8 \text{ \AA}$  zwischen den Molekülen dekoriert werden. Anzumerken ist hier, dass die intermolekulare Distanz, die die beiden Phenylglyzinreihen voneinander trennt, zu groß für direkte Wechselwirkungen ist und somit langreichweitige indirekte Wechselwirkungen vermuten lässt.

Aufgrund der Stabilität des Systems bei Raumtemperatur sowie der Menge an beobachteten Selbstorganisationseffekten, stellt dieses Experiment ein geeignetes Modellsystem zur Realisierung der eingangs erwähnten Ziele dieser Arbeit zur Verfügung. Der Fokus ist hierbei auf zwei wesentliche Effekte gerichtet: Zum einen gilt es den enantiomerspezifischen Effekt zwischen der DNS-Basis und der Aminosäure zu erklären, zum anderen soll die Reihenbildung mit einem relativ großen Abstand theoretisch analysiert und deren Ursprung aufgedeckt werden. Neben dem prominenten Modellsystem von Richardson werden zudem zwei weitere Experimente theoretisch analysiert, um eine umfangreiche Analyse von Wechselwirkungen, die in Abhängigkeit von der jeweiligen Kombination unterschiedliche Effekte hervorrufen können, gemäß Tabelle 2.1 zu gewährleisten. Lediglich rotationelle Bewegungen und Rekonstruktionen werden im Verlauf der Arbeit keine weitere Erwähnung finden. Die Kapitel teilen sich somit in die direkten und elektrostatischen sowie in die indirekten Wechselwirkungen auf.





# Kapitel 3

## Theoretische Grundlagen und Methoden

Aufgrund der schnellen Entwicklung des Computers, insbesondere innerhalb der vergangenen Jahre, revolutionierten rechnergestützte Methoden die Materialwissenschaft. Hierdurch wurde es möglich, die im Laufe des letzten Jahrhunderts entwickelten Methoden mit Hilfe der Informationstechnologie umzusetzen und auf reale physikalische Systeme anzuwenden. Das vorliegende Kapitel hat es sich zum Ziel gesetzt, einen tieferen Einblick in die Grundlagen der Theorien zu geben sowie die in dieser Arbeit verwendeten Methoden näher zu beleuchten.

Zu diesem Zweck wird eingangs die Dichtefunktionaltheorie (DFT) als grundlegende Theorie zur Beschreibung von Vielteilchensystemen vorgestellt. Des Weiteren wird eine Methode zur Berücksichtigung der van der Waals Wechselwirkungen innerhalb der Dichtefunktionaltheorie aufgezeigt. Im weiteren Verlauf des Kapitels werden dann Verfahren erläutert, die auf der Basis der DFT eine Charakterisierung von wichtigen Eigenschaften wie beispielsweise der Bindung erlauben.

### 3.1 Vielteilchensysteme

Eine fundamentale Beschreibung von chemischen sowie physikalischen Eigenschaften von Festkörpern, Molekülen und Atomen benötigt adäquate Methoden zur Charakterisierung von Vielteilchensystemen. So bedarf eine akkurate Beschreibung dieser Systeme, etwa aufgrund der für sie typischen Längenskala  $L \sim \text{\AA}$ , quantentheoretischer Methoden.

Hierbei wird die Zeitentwicklung sowie alle Eigenschaften des Vielteilchensystems durch den dazugehörigen Hamiltonian definiert. Zur Beschreibung des Systems zu einem bestimmten Zeitpunkt  $t$  dient nun im Folgenden die Lösung der zeitabhängigen Schrödinger-Gleichung, welche von ihrem Namensgeber Erwin Schrödinger [175] im Jahre 1925 erstmals vorgestellt wurde. Hierbei kann der Fokus allerdings häufig

auf die zeitunabhängige Lösung gelegt werden, so dass die Beschreibung mit Hilfe der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung möglich wird:

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (3.1)$$

mit dem Hamiltonian

$$H = T + V = T_K + T_e + V_{KK} + V_{eK} + V_{ee}. \quad (3.2)$$

Dabei beschreiben die Operatoren  $T_K$  und  $T_e$  die kinetische Energie der Kerne und Elektronen,  $V_{KK}$  die Wechselwirkung der Kerne,  $V_{eK}$  die potentielle Energie der Elektronen im Feld der Kerne und  $V_{ee}$  die Wechselwirkung der Elektronen.

Um nun schließlich die Eigenschaften eines Vielteilchensystems bestimmen zu können, sei darauf hingewiesen, dass die derzeit gängigen Computersysteme in Hinblick auf realistische Rechenzeiten einige Näherungen unabdingbar machen. Die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht eine grundlegende Reduzierung der Freiheitsgrade [27]. Legitimiert durch die erheblichen Massenunterschiede zwischen Kern und Elektron, werden deren Bewegungen unter Vernachlässigung der Elektron-Phonon-Kopplung separiert. Hieraus resultiert, dass die Kernkoordinaten nur noch parametrisch in das Vielteilchenproblem eingehen.

### 3.1.1 Die Dichtefunktionaltheorie

Wie bereits erwähnt, lassen sich mit Hilfe der Born-Oppenheimer-Näherung Elektronen- und Kerndynamik voneinander entkoppeln. Der folgende Abschnitt konzentriert sich nun auf die Behandlung des elektronischen Teilproblems im äußeren Potential fester Kerne. Die Lösung dieses Problems stellt sich selbst für numerische Verfahren bei größeren Systemen wie Molekülen oder Festkörpern als schwierig heraus. Erst die im weiteren Verlauf vorgestellte Dichtefunktionaltheorie ermöglicht die ab-initio Berechnung elektronischer Grundzustandseigenschaften großer Systeme.

Der Term  $V_{KK}$  (Gleichung (3.2)) stellt eine Konstante für feste Kernpositionen dar und wird somit im Folgenden zur Vereinfachung weggelassen; findet allerdings beim späteren Vergleich der Gesamtenergien verschiedener Konfigurationen Berücksichtigung. Ferner wird von relativistischen Effekten, wie beispielsweise der Spin-Bahn-Kopplung, abgesehen, wodurch sich die Wechselwirkung auf die Coulombwechselwirkung beschränkt:

$$T_e = -\frac{\hbar}{2m_e} \sum_i \Delta \quad (3.3)$$

$$V_{eK} = \sum_i v(\mathbf{r}_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \quad (3.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} u(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}. \quad (3.5)$$

### 3.1.1.1 Die Hohenberg-Kohn Theoreme

Die Basis der DFT-Theorie bilden die im Jahre 1964 von Hohenberg und Kohn veröffentlichten Theoreme [82], denen zufolge die Grundzustandsenergie in funktioneller Abhängigkeit von der Elektronendichte des Grundzustandes steht. Aus Gründen der Vereinfachung soll der Spin in diesem Abschnitt vernachlässigt werden, um die Freiheitsgrade zu reduzieren. Der Hamiltonian des elektronischen Problems sei wie folgt definiert:

$$H_e = T_e + V_{eK} + V_{ee} = T + V + U. \quad (3.6)$$

Somit lässt sich  $V$  als externes Potential der Kerne bezeichnen, in dem sich die Elektronen bewegen.

#### Theorem I

*Das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  (nicht zwingend ein Coulombpotential) und somit auch die Grundzustandsenergie  $E_0$ , sind durch die Grundzustandselektronendichte  $n(\mathbf{r})$  bis auf eine triviale additive Konstante für den nicht entarteten Grundzustand bestimmt.*

Der Beweis gliedert sich hier unter Konstruktion dreier Räume in zwei Schritte. Alle in Gleichung (3.4) möglichen Einteilchen-Potentiale  $v(\mathbf{r})$  für die  $H_e$  einen nicht-entarteten Grundzustand besitzt, gehören dem Raum  $\mathcal{V}$  an. Die Grundzustände  $|\Psi\rangle$  mit  $v(\mathbf{r}_i) \in \mathcal{V}$  sind im Raum  $\mathcal{P}$  enthalten, wohingegen die aus  $|\Psi\rangle \in \mathcal{P}$  zu bildenden Dichten  $n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \Psi \rangle$  Teil des Raumes  $\mathcal{N}$  sind. Die nachstehenden surjektiven Abbildungen existieren folglich aufgrund der ausgeschlossenen Entartung:

$$\mathcal{V} \xrightarrow{A} \mathcal{P} \xrightarrow{B} \mathcal{N}. \quad (3.7)$$

Um nun den Beweis durchzuführen, gilt es, die Existenz der Abbildung  $(BA)^{-1}$  nachzuweisen.

In einem ersten Schritt soll zunächst die Existenz von  $A^{-1}$  verifiziert werden. Hierfür wird angenommen, dass es zwei physikalisch verschiedene Potentiale  $v$  und  $\tilde{v}$  mit

$$v(\mathbf{r}_i) \neq \tilde{v}(\mathbf{r}_i) \quad \Rightarrow \quad v(\mathbf{r}_i) - \tilde{v}(\mathbf{r}_i) \neq \text{konst} \quad (3.8)$$

gibt. Diese definieren zwei Hamiltonoperatoren  $H$  und  $\tilde{H}$ . Wenn nun die Abbildung  $A^{-1}$  existieren soll, muss  $A$  injektiv sein, was bedeutet, dass beide Potentiale bzw. Hamiltonian zu nicht identischen Grundzuständen  $|\Psi_0\rangle$  und  $|\tilde{\Psi}_0\rangle$  führen. Dieser Beweis erfolgt nach der Methode „reductio ad absurdum“, bei der angenommen wird, dass die beiden Grundzustände gleich sind:

$$(\tilde{H} - H)\Psi_0 = \sum_i \left( \tilde{v}(\mathbf{r}_i) - v(\mathbf{r}_i) \right) \Psi_0 = (\tilde{E}_0 - E_0)\Psi_0. \quad (3.9)$$

Mit Ausnahme einer diskreten Menge von Punkten, an welchen  $\Psi_0$  verschwindet, ergibt sich:

$$\sum_i \left( \tilde{v}(\mathbf{r}_i) - v(\mathbf{r}_i) \right) = \tilde{E}_0 - E_0. \quad (3.10)$$

Dies widerspricht wiederum der Ausgangsannahme (3.8), dass sich die beiden Potentiale physikalisch unterscheiden. Somit ist bewiesen, dass  $A$  injektiv ist und somit  $A^{-1}$  existiert.

Wird nun noch die Injektivität von  $B$  gezeigt, ist auch die Existenz von  $(BA)^{-1}$  bewiesen. Der Beweis erfolgt hier wieder nach der Methode „reductio ad absurdum“. Es wird angenommen, dass die zwei Grundzustände  $\Psi_0$  und  $\tilde{\Psi}_0$  zur gleichen Teilchendichte  $n(\mathbf{r})$  führen. Mit dem Prinzip von Rayleigh-Ritz

$$E_0 = \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle < \langle \tilde{\Psi}_0 | H | \tilde{\Psi}_0 \rangle = \langle \tilde{\Psi}_0 | \tilde{H} - \tilde{V} + V | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (3.11)$$

folgt

$$E_0 < \tilde{E}_0 + \langle \tilde{\Psi}_0 | V - \tilde{V} | \tilde{\Psi}_0 \rangle \quad (3.12)$$

$$\text{bzw. } \tilde{E}_0 < E_0 - \langle \Psi_0 | V - \tilde{V} | \Psi_0 \rangle. \quad (3.13)$$

Mit

$$\langle \tilde{\Psi}_0 | V - \tilde{V} | \tilde{\Psi}_0 \rangle = \int d\mathbf{r} (v(\mathbf{r}) - \tilde{v}(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \stackrel{n=\tilde{n}}{=} \langle \Psi_0 | V - \tilde{V} | \Psi_0 \rangle \quad (3.14)$$

sowie durch die Addition von (3.12) und (3.13) ergibt sich

$$E_0 + \tilde{E}_0 < E_0 + \tilde{E}_0. \quad (3.15)$$

Der sich hieraus ergebene Widerspruch beweist folglich die Existenz von  $B^{-1}$  und somit auch von  $(BA)^{-1}$ . Die Beweisführung, nach der das äußere Potential sowie der Hamiltonian funktionell von der Grundzustandsdichte  $n_0$  abhängen, ist somit abgeschlossen.

## Theorem II

Das Funktional  $E_0[n] = \langle \Psi[n] | H | \Psi[n] \rangle$  nimmt im nichtentarteten Zustand bei Variation der Dichte  $n \in \mathcal{N}$  sein Minimum bei der Grundzustandsdichte  $n_0 \in \mathcal{N}$  an.

Der Beweis erfolgt auch hier durch das Rayleigh-Ritz Prinzip:

$$E_0[n_0] = \langle \Psi_0[n_0] | H | \Psi_0[n_0] \rangle < \langle \Psi_0[n] | H | \Psi_0[n] \rangle = E_0[n] \quad (3.16)$$

für  $n \neq n_0$  und  $n, n_0 \in \mathcal{N}$ . Somit ist die Beweisführung abgeschlossen und das Theorem II bewiesen.

Das Theorem II impliziert, dass die Grundzustandsenergie aus einem Minimalprinzip hinsichtlich der Dichte gewonnen werden kann:

$$E_0 = E_0[n_0] = \min_{n \in \mathcal{N}} E_0[n]. \quad (3.17)$$

Wie von Hohenberg und Kohn vorgeschlagen, lässt sich das Energiefunktional folgendermaßen zerlegen:

$$E_0[n] = \langle \Psi_0[n] | T + U + V | \Psi_0[n] \rangle = F_{HK}[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}). \quad (3.18)$$

Hierbei ist  $F_{HK}[n]$  aufgrund der Unabhängigkeit von  $v$  ein universell anwendbares Funktional. Dieses kann auf beliebige Systeme wie Atome, Moleküle und Festkörper zur Realisierung eines Elektronengases mit wechselwirkenden Elektronen gemäß (3.5) angewandt werden.

Die Erweiterung der Theoreme auf spin-polarisierte Systeme soll nicht mehr Gegenstand dieser Arbeit sein. An dieser Stelle sei jedoch zusätzlich auf das konzeptionelle Problem der Darstellbarkeit hingewiesen. Diese lässt sich in zwei Gruppen unterteilen. Hier ist zum einen die *N-Darstellbarkeit* zu nennen, welche die Frage aufwirft, ob eine beliebige Teilchendichte immer durch eine antisymmetrische N-Teilchen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$  in der Form

$$n = \langle \Psi | \Psi \rangle \quad (3.19)$$

repräsentierbar ist. Zum anderen geht es bei der *v-Darstellbarkeit* um die Frage, ob eine nach (3.19) darstellbare Dichte die Grundzustandsdichte eines lokalen Potentials  $v(\mathbf{r})$  repräsentiert. Das Problem der *N-Darstellbarkeit* für Einteilchen-Dichten ist bereits gelöst [30]: alle nicht-negativen Einteilchen-Dichten können demnach in der Form (3.19) ausgedrückt werden. Es stellt sich jedoch heraus, dass es für die *v-Darstellbarkeit* keine so allgemeine Lösung gibt. Aus diesem Grund beschränken sich Hohenberg und Kohn bei der in Theorem II vorgeschlagenen Minimierung im Rahmen ihrer Originalarbeit nur auf Dichten, die sich durch reine Grundzustände darstellen lassen. Der so genannte “constrained search” Formalismus [111, 112, 113] hingegen hat gezeigt, dass sich das Problem der *v-Darstellbarkeit* eliminieren lässt. Das Funktional  $F_{HK}$  wird zu diesem Zweck wie folgt umformuliert:

$$F_{cs}[n] = \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle. \quad (3.20)$$

Hierbei findet eine Suche über alle antisymmetrischen Wellenfunktionen statt, die zur Dichte  $n$  führen. Es ist anzumerken, dass die Dichte in diesem Fall nur noch *N-darstellbar* sein muss. Das Funktional liefert anschließend das Minimum von  $\langle T + U \rangle$ . Hieraus folgt  $F_{HK}[n_0] = F_{cs}[n_0]$ , wodurch nicht nur das erste Kohn-Sham Theorem bewiesen, sondern ebenfalls die ursprüngliche Beschränkung auf nicht-entartete Zustände aufgehoben wird. Die entsprechende Minimierung lautet:

$$E_0 = \min_n \left( F_{cs}[n] + \int d\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \right) = \min_n E[n]. \quad (3.21)$$

Abschließend lässt sich sagen, dass der Erfolg der Hohenberg-Kohn Theoreme in der Durchsetzung des Minimierungsprinzips bezüglich der Elektronendichte  $n(\mathbf{r})$  liegt, da sich hier im Gegensatz zur komplizierten Behandlung der N-Elektronen-Wellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1 \cdots \mathbf{r}_N)$  die Freiheitsgrade erheblich reduzieren.

### 3.1.1.2 Die Kohn-Sham Gleichungen

Es gibt eine Menge von Möglichkeiten die Dichtefunktionaltheorie zu implementieren, wobei sich die Minimierung eines expliziten Energiefunktionals nicht als die

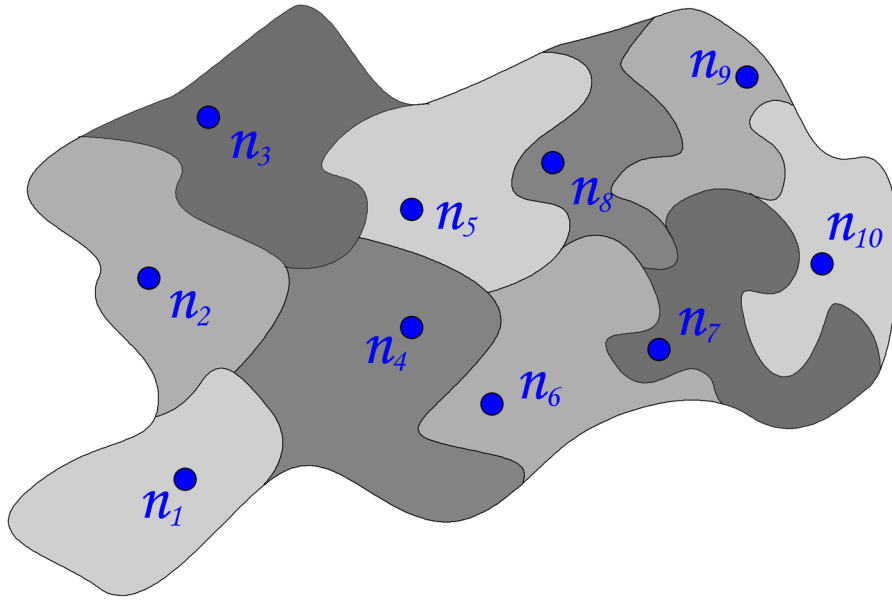


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Partitionierung des  $N$ -Elektronen Hilbertraums. Jedes Gebiet spiegelt eine Menge von  $\Psi$  wider, die zu einem bestimmten  $n$  führt. Die Minimierung (3.20) für ein bestimmtes  $n_i$  ist folglich auf das mit diesem  $n_i$  verbundene Gebiet beschränkt und wird nur von einem Punkt ( $\bullet$ ) in diesem Gebiet realisiert. Die zur Grundzustandsenergie führende Minimierung läuft über die gesamte Menge dieser Punkte (Gleichung (3.21)).

effektivste Methode herausgestellt hat. Weitaus verbreiteter ist hingegen die Methode von Kohn und Sham [99]. Ähnlich wie in der Hartree-Fock-Theorie reduziert diese Methode das wechselwirkende auf ein wechselwirkungsfreies System mit einem effektiven Einteilchen-Potential. Somit wird die Dichtefunktionaltheorie unter Berücksichtigung von Vielteilcheneffekten aufgrund des so genannten Austausch- und Korrelationsterms formell zu einer Einteilchen-Theorie.

Die kinetische Energie wird vorerst in einen Term für ein nicht-wechselwirkendes Elektronengas  $T_s[n]$  und einen verbleibenden Term  $T_c[n]$  aufgespalten. Das Elektron-Elektron-Wechselwirkungsfunktional  $U[n]$  wird durch die klassische elektrostatische Hartree Energie  $E_H[n]$  eines Elektronengases im eigenen Feld ersetzt. Die Selbstwechselwirkungskorrektur zu  $E_H[n]$  sowie der verbleibende Term der kinetischen Energie  $T_c[n]$  sind in dem durch Gleichung (3.22) definierten Austausch- und Korrelationsterm enthalten. Das Energiefunktional lässt sich nun wie folgt definieren:

$$F[n] = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (3.22)$$

mit

$$E_H[n] = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (3.23)$$

Für  $T_s[n]$  ergibt sich an dieser Stelle in Abhängigkeit von Einteilchen-Orbitalen  $\phi_i(\mathbf{r})$  eines nichtwechselwirkenden Systems der Dichte  $n$ :

$$T_s[n] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \Delta | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle. \quad (3.24)$$

Da alle Einteilchen-Orbitale  $\phi_i$  von  $n$  im Sinne des Hohenberg-Kohn Theorems abhängig sind, ist somit  $T_s$  ein explizites Funktional der Einteilchen-Orbitale und ein implizites Dichtefunktional  $T_s[n] = T_s[\{\phi_i[n]\}]$ . Dies hat zur Folge, dass sich das Funktional

$$E[n] = F[n] + V = T_s[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] + V \quad (3.25)$$

nicht direkt nach der Teilchendichte  $n$  minimieren lässt. Kohn und Sham entwickelten folglich ein Schema, mit dem diese Minimierung indirekt durchzuführen ist. Die allgemeine Minimierung von  $E[n]$  lässt sich wie folgt formulieren:

$$\begin{aligned} \left. \frac{\delta E[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_0} &= \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} + \left. \frac{\delta E_H[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} + \left. \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} + \left. \frac{\delta V}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} \\ &= \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_0} + v_H[n_0](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_0](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} 0. \end{aligned} \quad (3.26)$$

Hierbei sei anzumerken, dass der Term  $v_{xc}[n_0](\mathbf{r})$  nur zu berechnen ist, wenn  $V_{xc}[n]$  bekannt ist. Kohn und Sham führten nun ein System von nichtwechselwirkenden Teilchen ein, die sich in einem effektiven Potential  $v_{eff}(\mathbf{r})$  bewegen. Die Minimierung hierfür ist analog:

$$\left. \frac{\delta E_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n=n_s} = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_s} + \left. \frac{\delta V_{eff}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_s} = \left. \frac{\delta T_s[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \right|_{n_s} + v_{eff}[n_s](\mathbf{r}) \stackrel{!}{=} 0. \quad (3.27)$$

Der Vergleich der beiden Minimierungen (3.26) und (3.27) zeigt, dass beide Lösungen identisch sind, wenn

$$v_{eff}[n_s](\mathbf{r}) = v_H[n_0](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_0](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}), \quad n_0(\mathbf{r}) \equiv n_s(\mathbf{r}) \quad (3.28)$$

gilt. Somit lässt sich die Elektronendichte eines wechselwirkenden Vielteilchensystems mit der Lösung eines nicht-wechselwirkenden Einteilchen-Systems in einem effektiven Potential bestimmen. Die Schrödinger-Gleichung für dieses System lautet dementsprechend:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_{eff}[n_0](\mathbf{r}) \right) |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle. \quad (3.29)$$

Mit Hilfe der aus diesem Problem erhaltenen Einteilchen-Orbitalen lässt sich nun die Grundzustandselektronendichte  $n_0$  errechnen:

$$n_0(\mathbf{r}) = \sum_i f_i \langle \phi_i(\mathbf{r}) | \phi_i(\mathbf{r}) \rangle, \quad (3.30)$$

wobei  $f_i$  für die Besetzungszahl des  $i$ -ten Orbitals steht.

Da das effektive Potential  $v_{eff}[n_0](\mathbf{r})$  von  $n_0$  und dieses wiederum von den Einteilchen-Orbitalen  $\phi_i(\mathbf{r})$  abhängig ist, handelt es sich bei den Kohn-Sham Gleichungen um nichtlineare Gleichungen. Diese können jedoch aufgrund der Selbstkonsistenzigenschaften der Einteilchen-Orbitale iterativ gelöst werden. Hierfür muss allerdings das Austausch-Korrelations-Potential bekannt sein. Ist die Selbstkonsistenz erreicht, so ermöglicht die Lösung eine Berechnung der Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems. Um die kinetische Energie  $T_s[n]$  in (3.25) zu ersetzen, wird hier die Gesamtenergie des Kohn-Sham Systems  $E_s[n]$  benutzt:

$$E_s[n] = T_s[n] + V_{eff}[n] = \sum_{besetzt} \epsilon_i \quad (3.31)$$

$$\Rightarrow T_s[n] = \sum_{besetzt} \epsilon_i - \int d\mathbf{r} \left( v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v[n](\mathbf{r}) \right) n(\mathbf{r}). \quad (3.32)$$

Hieraus folgt für die Gesamtenergie des wechselwirkenden Systems:

$$E[n] = \sum_{besetzt} \epsilon_i - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} v_H[n](\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E_{xc}[n] - \int d\mathbf{r} v_{xc}[n](\mathbf{r}) n(\mathbf{r}), \quad (3.33)$$

wobei deutlich wird, dass diese nicht bloß die Summe der Kohn-Sham Einteilchen-Energien  $\epsilon_i$  ist. Auch ist die Wellenfunktion  $|\Psi\rangle$  nicht mit den Wellenfunktionen des Kohn-Sham Systems identisch. Folglich ergibt sich aus dem Kohn-Sham Einteilchen-Problem keine vollständige Lösung des wechselwirkenden Gesamtsystems. Mit Hilfe des Kohn-Sham Schemas sind lediglich die resultierende Grundzustandsdichte und die mit Gleichung (3.33) beschriebene Gesamtenergie prinzipiell korrekt bestimmbar. Auf der anderen Seite stehen die Kohn-Sham Eigenwerte jedoch in qualitativer (nicht quantitativer) Übereinstimmung mit dem echten Energiespektrum [97]. Was die quantitative Übereinstimmung betrifft, so entspricht der am höchsten besetzte KS-Eigenwert der negativen Ionisierungsenergie des physikalischen N-Teilchen-Systems:  $\epsilon_N(N) = -I$ . Dies ist allerdings nur dann der Fall, wenn das Funktional exakt und ohne Näherungen beschrieben wird. Dennoch werden die KS-Eigenwerte zur Berechnung von Bandstrukturen eingesetzt und somit zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften genutzt. Die Rechtfertigung liegt hier in der Interpretation als “mean field”-Theorie sowie im weitreichenden Erfolg dieses Vorgehens. Gerade bei der Bestimmung von Bandlücken kommt es jedoch zu großen Abweichungen von der Realität, was mitunter zu irrtümlichen Vorhersagen des metallischen Verhaltens des Materials führt. An dieser Stelle sei angemerkt, dass im Rahmen der Vielteilchenstörungstheorie entwickelte Verfahren wie die GW-Approximation sehr erfolgreich in der Korrektur der DFT-Bandstruktur sind und einen quantitativen Vergleich mit dem Experiment erlauben.

Für spin-polarisierte Systeme bleibt das Kohn-Sham Schema erhalten. Hier ergeben sich jedoch unterschiedliche Kohn-Sham Gleichungen für den jeweiligen Spin mit dem entsprechenden Austausch-Korrelations-Term.



### 3.1.1.3 Das Austausch-Korrelations-Funktional

Im vorigen Abschnitt wurde die Kenntnis des Austausch-Korrelations-Potentials stets vorausgesetzt. In der Realität ist dieses allerdings nicht bekannt, da eine Berechnung wiederum die Lösung des Vielteilchenproblems erfordern würde. Der folgende Abschnitt beschreibt nun mögliche Approximationen dieses Funktionals, wobei zunächst jedoch eine kurze Vorstellung der Eigenschaften des exakten Funktionals erfolgen soll.

Wie bereits erwähnt, beinhaltet das exakte Austausch-Korrelations-Funktional die Selbstwechselwirkungskorrektur zu  $E_H[n]$  sowie den verbleibenden Term  $T_c[n]$  der kinetischen Energie:

$$E_{xc}[n] = (U[n] - E_H[n]) + (T[n] - T_s[n]). \quad (3.34)$$

Die Methode der “adiabatic connection” [73, 71, 72] macht es nun möglich, die Eigenschaften dieses nicht bekannten Funktionals zu bestimmen. Sie versucht, mit Hilfe von Systemen verringerter Kopplung das nicht-wechselwirkende System mit dem wechselwirkenden zu verbinden, wobei hier von dem im “constrained search” definierten Funktional

$$\begin{aligned} F_\lambda[n(\mathbf{r})] &= \min_{\Psi \rightarrow n} \langle \Psi | T + \lambda U | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi_n^\lambda | T + \lambda U | \Psi_n^\lambda \rangle \end{aligned} \quad (3.35)$$

für eine *N-darstellbare* Dichte  $n(\mathbf{r})$  ausgegangen wird. In diesem Fall repräsentiert  $|\Psi_n^\lambda\rangle$  die Wellenfunktion, die die Funktion  $\langle T + \lambda U \rangle$  minimiert und somit zur Dichte  $n$  führt. Der Parameter  $\lambda$  gibt in diesem Zusammenhang die Stärke der Elektron-Elektron-Wechselwirkung an. Für  $\lambda = 1$  repräsentiert das System das wechselwirkende Vielteilchensystem, wohingegen es sich bei  $\lambda = 0$  um das Einteilchen-Kohn-Sham System handelt.  $\Psi \rightarrow n(\mathbf{r})$  lässt sich wie folgt ausdrücken:

$$n(\mathbf{r}) = \langle \Psi | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle = \langle \Psi | \sum_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \Psi \rangle. \quad (3.36)$$

Zur Bestimmung von  $E_{xc}[n]$  wird nun die Bedingung eingeführt, dass die Dichte der Zustände  $|\Psi_n^\lambda\rangle$  konstant bleibt. Im Folgenden wird ein Hamiltonoperator  $H_\lambda$  definiert, welcher mittels der Potentiale  $v_\lambda(\mathbf{r})$  diese Bedingung erfüllt. Somit ist  $|\Psi_n^\lambda\rangle$  der Eigenvektor zu der durch den Hamiltonian  $H_\lambda$  bestimmten Schrödinger-Gleichung

$$H_\lambda |\Psi_n^\lambda\rangle = (T + \lambda U + V_\lambda) |\Psi_n^\lambda\rangle = E_\lambda |\Psi_n^\lambda\rangle. \quad (3.37)$$

Das Energiefunktional lautet dann folgendermaßen:

$$E_\lambda = \langle \Psi_n^\lambda | T + \lambda U + V_\lambda | \Psi_n^\lambda \rangle. \quad (3.38)$$

Da sich das nicht wechselwirkende System ( $\lambda = 0$ ) auf Einteilchen-Wechselwirkungen bezieht, lässt es sich wie folgt formulieren:

$$F_0[n] = T_s[n] \quad (3.39)$$

und für das Funktional des wechselwirkenden Systems ergibt sich:

$$F_1[n] = T[n] + U[n]. \quad (3.40)$$

Die Austausch-Korrelations-Energie lässt sich gemäß nachstehender Form schreiben:

$$E_{xc}[n] = U[n] - E_H[n] + T[n] - T_s[n] \quad (3.41)$$

$$= F_1[n] - F_0[n] - E_H[n] \quad (3.42)$$

$$= \int_0^1 d\lambda \frac{\partial F_\lambda[n]}{\partial \lambda} - E_H[n]. \quad (3.43)$$

Mit Hilfe des Hellmann-Feynman Theorems kann die Ableitung von  $F_\lambda$  nach  $\lambda$  formuliert werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F_\lambda}{\partial \lambda} &= \frac{\partial}{\partial \lambda} \langle \Psi_n^\lambda | T + \lambda U | \Psi_n^\lambda \rangle \stackrel{He-Fe}{=} \langle \Psi_n^\lambda | \frac{\partial(T + \lambda U)}{\partial \lambda} | \Psi_n^\lambda \rangle \\ &= \langle \Psi_n^\lambda | U | \Psi_n^\lambda \rangle. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Somit ergibt sich für die Austausch-Korrelations-Energie:

$$E_{xc}[n] = \int_0^1 d\lambda \langle \Psi_n^\lambda | U | \Psi_n^\lambda \rangle - E_H[n] \quad (3.45)$$

$$= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - E_H[n] \quad (3.46)$$

$$= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \bar{h}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.47)$$

$$= \frac{1}{2} \iint d\mathbf{r} d\mathbf{r}' u(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}) \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (3.48)$$

wobei die so genannte durchschnittliche Paarkorrelationsfunktion  $\bar{h}$  durch

$$\bar{n}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda n^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}') \{1 + \bar{h}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')\} \quad (3.49)$$

mit

$$n^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \langle \psi_n^\lambda | \hat{n}(\mathbf{r}) \hat{n}(\mathbf{r}') - \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \hat{n}(\mathbf{r}') | \Psi_n^\lambda \rangle, \quad (3.50)$$

und die durchschnittliche Austausch-Korrelations-Dichte  $\bar{n}_{xc}$  durch

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n(\mathbf{r}') \bar{h}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3.51)$$

gegeben ist.

Hieraus lassen sich nun die folgenden zwei wichtigen Eigenschaften ableiten [71]: die Summenregel durch die Integration der mittleren Austausch-Korrelations-Dichte über  $\mathbf{r}$ :

$$\int d\mathbf{r}' \bar{n}_{xc} = \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}') \bar{h}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1. \quad (3.52)$$

Sie besagt, dass  $\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ein Loch um  $\mathbf{r}$  mit einer positiven Ladung repräsentiert (daher die Bezeichnung Austausch-Korrelations-Loch), bzw. dass wenn sich ein Elektron definitiv bei  $\mathbf{r}$  befindet, es nirgendwo sonst anzutreffen ist. Die zweite Konsequenz ist, dass  $E_{xc}$  nur von einem sphärisch mittleren Verhalten von  $\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  abhängt:

$$E_{xc}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int_0^\infty ds 4\pi s n_{xc}^{SA}(\mathbf{r}, s) \quad (3.53)$$

mit

$$n_{xc}^{SA}(\mathbf{r}, s) = \frac{1}{4\pi} \int_\Omega d\mathbf{r}' \bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad \Omega = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = s. \quad (3.54)$$

Abschließend lässt sich nun  $\bar{n}_{xc}$  in seine Austausch- und Korrelationsbeiträge aufteilen:

$$\bar{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (3.55)$$

In Analogie zum vorherigen Vorgehen, lässt sich schließlich das Austausch-Loch definieren:

$$\int d\mathbf{r} n_x(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -1 \quad (3.56)$$

und für die Korrelationsdichte ergibt sich folgende Summenregel:

$$\int d\mathbf{r}' n_c(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0. \quad (3.57)$$

Vergleichbar mit dem XC-Loch, trägt nur das sphärische Mittel zur Austauschdichte bei.

Mit Hilfe dieser Eigenschaften lassen sich Approximationen finden, um das Austausch-Korrelations-Funktional sinnvoll zu nähern.

### Die Lokale-Dichte-Approximation (LDA)

Historisch gesehen ist die Lokale-Dichte-Approximation (LDA) wohl die wichtigste Art der Approximation. Sie ist nicht nur in dem hier beschriebenen Umfeld von Bedeutung, sondern auch bei anderen Anwendungen, wie z.B. bei der Berechnung von Bandstrukturen und Gesamtenergien in der Festkörperphysik, praktikabel. Schon in ihrer Originalarbeit [99] schlugen Kohn und Sham vor, das Austausch-Korrelations-Funktional durch die LDA zu nähern. Hierbei wird angenommen, dass an jedem Punkt im Raum die Austausch-Korrelations-Energie pro Elektron mit der  $xc$ -Energie eines homogenen Elektronengases der gleichen Dichte  $n$  übereinstimmt. Diese Annahme wäre folglich sowohl für ein homogenes Elektronengas exakt als auch offensichtlich für schwach variierende Dichten zu rechtfertigen.  $E_{xc}[n]$  sei somit wie folgt beschrieben:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{LDA}[n] = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{homo}(n), \quad (3.58)$$

wobei  $\epsilon_{xc}^{homo}(\mathbf{r})$  die  $xc$ -Energie pro Elektron eines homogenen Elektronengases der Dichte  $n$  darstellt. Das Funktional  $\epsilon_{xc}^{homo}(n)$  kann nun in einen Austausch- und einen Korrelationsterm aufgeteilt werden:

$$\epsilon_{xc}^{homo}(n) = \epsilon_x^{homo}(n) + \epsilon_c^{homo}(n). \quad (3.59)$$

Der Austauschterm lässt sich in diesem Falle mit der Diracschen Austauschenergie eines homogenen Gases ausdrücken:

$$\epsilon_x^{homo}(n) = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} n^{1/3}. \quad (3.60)$$

Allerdings ist die Korrelationsenergie für das homogene Elektronengas ebenfalls unbekannt, da auch hier die Lösung eines Vielteilchenproblems notwendig wäre. Frühere Approximationen von  $\epsilon_c^{homo}(n)$  basierten auf der Behandlung des Problems im Rahmen der Vielteilchen-Störungstheorie [201, 71]. Diese wurden jedoch durch die Quanten-Monte-Carlo (QMC) Rechnungen, welche eine numerische Bestimmung erlauben, abgelöst [31]. Moderne Ausdrücke für  $\epsilon_c^{homo}(n)$  sind Parameterisierungen dieser QMC-Ergebnisse [203, 152, 151].

Reale Systeme, wie beispielsweise Festkörper oder Moleküle, sind inhomogen und wechselwirkend. In der LDA-Approximation unterteilt die Dichtefunktionaltheorie dieses inhomogene Vielteilchensystem in zwei einfachere, nicht aber triviale Probleme: ein räumlich-homogenes Vielteilchensystem beschrieben durch die Austausch-Korrelations-Energie, sowie ein räumlich-inhomogenes Einteilchen-System definiert durch die Teilchendichte. Beide Sachverhalte sind durch die LDA miteinander verknüpft. Die Anwendung von LDA zeigt, dass sich trotz teilweise stark variierender Dichten in einigen Systemen, wie beispielsweise im Falle kovalent gebundener Moleküle, sehr akkurate Resultate ergeben. Der Erfolg von LDA lässt sich nicht vollständig erklären; die Eigenschaften des exakten  $xc$ -Funktionals liefern jedoch Hinweise hierfür. So wird die XC-Energie durch das a priori radialsymmetrische XC-Loch der LDA sehr gut approximiert, da nach Gleichung (3.53) nur das sphärische Mittel des exakten XC-Lochs zur XC-Energie beiträgt. Des Weiteren wird durch die LDA die Summenregel der XC-Dichte eingehalten. Die gute Beschreibung des XC-Lochs führt folglich zu einer partiellen Fehlerkompensation. Eine Erweiterung auf spinpolarisierte Systeme im Rahmen der so genannten Lokalen-Spin-Dichte-Approximation (LSDA) von Gunnarsson und Lundqvist [71] ist ebenfalls möglich.

### Die Gradienten-Korrekturen

Wie bereits bei der Vorstellung der LDA erwähnt, ist jedes reale System räumlich inhomogen und weist somit variierende Dichten auf. Es wäre daher sinnvoll, Informationen hinsichtlich dieser Veränderung in die Approximation für das Austausch-Korrelations-Funktional zu implementieren. So schlugen auch Kohn und Sham neben der LDA eine mögliche Erweiterung durch die Entwicklung nach den Gradienten der

Dichte vor. In der so genannten Gradienten-Expansions-Approximation (GEA) lässt sich das Austauschfunktional in zweiter Ordnung dann wie folgt nähern:

$$E_x[n] \approx E_x^{GEA_2}[n] = E_x^{LDA}[n] - \frac{10}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} \int d\mathbf{r} \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|^2}{n(\mathbf{r})^{4/3}}. \quad (3.61)$$

Es stellt sich heraus, dass die Hinzunahme der Terme zweiter Ordnung die LDA nicht systematisch verbessert, sondern häufig noch verschlechtert. Terme höherer Ordnung sind hingegen schwer zu berechnen, weshalb nur wenig Informationen über sie vorhanden sind. Zudem zeigten Langreth und Perdew [105] mittels einer kompletten Wellenfunktionsanalyse, dass der Korrelationsanteil des XC-Lochs nur eine abgeschnittene Entwicklung darstellt und somit nicht das exakte Loch für ein physikalisches System beschreibt. Eine Verletzung der Summenregel liegt darüber hinaus ebenfalls vor.

Durch die Entwicklung der Generalisierten-Gradienten-Approximation (GGA) [150] gelang dann eine systematische Verbesserung der LDA. Hierzu wird das Austausch-Korrelations-Funktional wie folgt approximiert:

$$E_{xc}[n] \approx E_{xc}^{GGA}[n] = \int d\mathbf{r} f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})). \quad (3.62)$$

Für die Formulierung des Funktionals  $f(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r}))$  gibt es heute unterschiedliche Möglichkeiten. Die von Perdew und Wang vorgeschlagenen Funktionale PW86 [150] und PW91 [149] nutzen die Tatsache aus, dass GEA die nähere Umgebung eines Elektrons gut durch das GEA XC-Loch beschreibt, was jedoch bei größeren Abständen nicht mehr der Fall ist [104, 150, 147, 105]. Hierfür korrigierten sie das langreichweitige Verhalten durch eine Abschneidefunktion im Ortsraum, durch welche das GGA XC-Loch die Eigenschaften der exakten XC-Dichte grundlegend erfüllt. Das PBE-Funktional [146] von Perdew, Burke und Enzerhof hingegen wird durch Grenzwert- und Skalierungsrelationen der exakten Austausch-Korrelations-Energie konstruiert.

Eine Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen im Rahmen von LDA und GGA ist jedoch prinzipiell aufgrund der Lokalität dieser Funktionale nicht möglich. PBE stellt hier nur scheinbar eine Ausnahme dar [145, 187], da ausschließlich das kurzreichweitige Verhalten berücksichtigt wird. Um van-der-Waals-Wechselwirkungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie mit einzubeziehen, gibt es mehrere Methoden [141, 98, 110, 48, 3, 88], die jedoch an dieser Stelle nicht näher erläutert werden sollen (vgl. Kapitel 3.2).

Auch so genannte nicht-lokale Funktionale wie die Exact-Exchange (EXX) und Selbstwechselwirkungs-Korrekturen (SIC) wären weitere mögliche Approximationen für das Austausch-Korrelations-Funktional, die allerdings ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit unkommentiert bleiben.

Die Behandlung eines Vielteilchensystems ist nun durch die Dichtefunktionaltheorie möglich, durch welche die Grundzustandseigenschaften bis auf die approximative Behandlung des Austausch-Korrelations-Funktionals prinzipiell exakt bestimmbar sind.

### 3.1.2 Die Methode der Pseudopotentiale

Die Behandlung von Vielteilchensystemen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie erfolgt in der Praxis numerisch und lässt sich folglich nur für die Betrachtung kleiner Systeme durchführen. Ein weiteres Problem stellt das stark anziehende Coulombpotential der Kerne dar, da es hierdurch zu starken Oszillationen der elektronischen Wellenfunktion nahe der Kerne<sup>1</sup> kommt. Dies führt im Falle numerisch leicht handhabbarer Basissätze (z.B. ebene Wellen) zu einer großen zu berücksichtigenden Anzahl von Basisfunktionen, wodurch sich die Behandlung als sehr speicher- und rechenintensiv gestaltet. Da allerdings die elektronische Wellenfunktion in einem gewissen Abstand von den Kernen sehr glatt ist, kann dieses Problem durch die so genannte Pseudopotential-Methode umgangen werden.

#### 3.1.2.1 Die Näherung unveränderlicher Ionen

Um im Folgenden zur Pseudopotential-Methode überzuleiten, sei an dieser Stelle die Näherung unveränderlicher Ionen kurz vorgestellt. Diese beruht auf der Tatsache, dass chemische Bindungen und viele andere Eigenschaften fast ausschließlich von Valenzelektronen bestimmt werden. Entsprechend lässt sich die räumliche Verteilung der Elektronen in zwei Bereiche aufteilen: zum einen in den Rumpfbereich, also die abgeschlossenen elektronischen Schalen eines Atoms, bei dem die Überlagerung der Wellenfunktion mit anderen Atomrümpfen nahezu null ist, und zum anderen in den Valenzbereich, in dem die Wellenfunktion hinsichtlich des Rumpfbereichs glatt ist. Dieser Bereich ist für strukturelle und elektronische Eigenschaften wichtig, da die Valenzelektronen, im Gegensatz zu den Rumpfelektronen, empfindlich auf ihre chemische Umgebung reagieren. Die Intention der Näherung unveränderlicher Ionen ist folglich eine von der chemischen Umgebung eines Atoms unabhängige Betrachtung der Rumpfelektronendichte, wobei Letztere als unveränderlich angesehen wird. Dabei ist zu beachten, dass die Rumpfelektronendichte eines gebundenen Atoms nicht signifikant mit den Valenz- und Rumpfelektronendichten eines anderen Atoms überlappen darf.

Die Valenzelektronen können nun formal vom effektiven Potential der KS-Gleichungen abgetrennt werden:

$$v_{eff}[n](\mathbf{r}) = v_H[n_v](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_v](\mathbf{r}) + v_{core}[n_c, n_v](\mathbf{r}) \quad (3.63)$$

mit

$$v_{core}[n_c, n_v](\mathbf{r}) = v_H[n_c](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_c + n_v](\mathbf{r}) - v_{xc}[n_v](\mathbf{r}) + v(\mathbf{r}). \quad (3.64)$$

Es ist zu erkennen, dass das effektive Kernpotential  $v_{core}[n_c, n_v](\mathbf{r})$  nicht unabhängig von der Valenzelektronendichte ist, da sich der Austausch-Korrelations-Beitrag des

---

<sup>1</sup>Die Begründung hierfür liegt in der Orthogonalität der Valenz- und Rumpfelektronenwellenfunktionen.

Rumpfes nur über die Differenz von Gesamt- und Valenzelektronendichte exakt ausdrücken lässt. Im Falle einer räumlich guten Separierung der Valenz- und Rumpfelektronendichten gilt für den lokal behandelten Austausch-Korrelations-Term (z.B. LDA und GGA):

$$v_{xc}[n_c + n_v](\mathbf{r}) - v_{xc}[n_v](\mathbf{r}) \approx v_{xc}[n_c](\mathbf{r}). \quad (3.65)$$

Somit lässt sich im Rahmen der Näherung unveränderlicher Ionen das effektive Potential der Kerne als Summe der einzelnen Kernpotentiale darstellen:

$$v_{core}[n_c](\mathbf{r}) = \sum_s^{Atome} v_{xc}[n_{c,s}](\mathbf{r}), \quad (3.66)$$

mit  $n_{c,s}$  als Rumpfelektronendichte des  $s$ -ten Atoms. Das effektive Kernpotential aller Kerne ist nun durch eine selbstkonsistente Rechnung zu bestimmen. Aus diesem Grund müssen die Kohn-Sham Gleichungen folglich nur noch in Abhängigkeit der Valenzelektronendichte selbstkonsistent gelöst werden:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_H[n_v](\mathbf{r}) + v_{xc}[n_v](\mathbf{r}) + v_{core}(\mathbf{r}) \right) |\phi_i(\mathbf{r})\rangle = \epsilon_i |\phi_i(\mathbf{r})\rangle \quad (3.67)$$

$$n_v(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_{core}} |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.68)$$

Auch die Gesamtenergie kann nun in Anteile von Valenz- und Rumpfelektronendichten aufgespalten werden und lässt sich somit in eine explizite und alleinige Abhängigkeit von der Valenzelektronendichte überführen.

Es wurde gezeigt, dass die Näherung unveränderlicher Ionen das Problem der großen Anzahl von Elektronen in einem Vielteilchensystem auf die Anzahl der Valenzelektronen reduziert. Dies ermöglicht schließlich auch die Betrachtung größerer und interessanterer Systeme. Die durch diese Näherung verursachte Ungenauigkeit ist stark von der gewählten Partitionierung abhängig, liegt aber im Allgemeinen im Bereich von einem Hundertstel eV.

### 3.1.2.2 Das Pseudopotential-Konzept

Zwar wurde in der eben beschriebenen Näherung unveränderlicher Ionen die Anzahl der zu behandelnden Elektronen stark verringert, die Wellenfunktion blieb jedoch unverändert. Somit ist auch das Problem der schon erwähnten starken Oszillationen der Wellenfunktion in Kernnähe noch nicht gelöst. Mit Hilfe der Pseudopotential-Methode soll nun das effektive Kernpotential  $v_{core}$  durch ein hinreichend glattes Pseudopotential ersetzt werden, um glatte Valenzwellenfunktionen im Kernbereich zu gewährleisten. Es wird also angenommen, dass die interessanten Eigenschaften des Systems nicht nur unabhängig von den Rumpfelektronen, sondern auch von der Form der Valenzwellenfunktion in Kernnähe sind.

Innerhalb der Einteilchen-Approximation sei zunächst die Schrödinger-Gleichung mit den Valenz-  $|\phi_{v,i}\rangle$  und Rumpfwellenfunktionen  $|\phi_{c,i}\rangle$  wie folgt bestimmt:

$$H|\phi_{\gamma,i}\rangle = \epsilon_{\gamma,i}|\phi_{\gamma,i}\rangle \quad (3.69)$$

mit  $\gamma = \{v, c\}$ . Nun kann aus einem Valenzzustand mittels Addition von Kernzuständen eine so genannte Pseudo-Valenzwellenfunktion formuliert werden, die den gewünschten Eigenschaften entspricht:

$$|\psi_{v,i}\rangle = |\phi_{v,i}\rangle + \sum_j \alpha_{ij} |\phi_{c,j}\rangle. \quad (3.70)$$

So lässt sich beispielsweise eine Pseudo-Valenzwellenfunktion konstruieren, die keinerlei Knoten in Kernnähe aufweist. Mittels der Orthogonalität der Valenz- und Rumpfungszustände lautet die Schrödinger-Gleichung nun:

$$(H + V_{PS})|\psi_{v,i}\rangle = \epsilon_{v,i}|\psi_{v,i}\rangle \quad (3.71)$$

mit dem nicht-lokalen Pseudopotential

$$V_{PS} = \sum_j (\epsilon_{v,i} - \epsilon_{c,j}) |\phi_{c,j}\rangle \langle \phi_{c,j}|, \quad (3.72)$$

das die Pseudo-Valenzwellenfunktionen erzeugt. Diese Methode zur Erzeugung von Pseudopotentialen aus dem Jahre 1959 geht zurück auf Phillips und Kleinman [156]. Zur Berechnung von  $V_{PS}$  ist hier die Lösung des All-Elektronen-Problems erforderlich.

In der Praxis sieht die Erzeugung von Pseudopotentialen allerdings anders aus und sei im Folgenden für die so genannten ab-initio Pseudopotentiale kurz verbal skizziert. Begonnen wird mit der Berechnung des All-Elektronen-Problems eines isolierten Atoms, um die exakten Valenz- und Rumpfwellenfunktionen zu erhalten. Wichtig hierbei ist die Festsetzung eines Rumpfradius  $r_c$ , der den Rumpfbereich markiert. Bei dieser Wahl ist zu beachten, dass die Kernregionen verschiedener Atome in späteren Systemen faktisch nicht überlappen. Je kleiner also  $r_c$  ist, desto besser lässt sich folglich das Pseudopotential auf andere Systeme übertragen, was sich wiederum in der Größe der Basisfunktion niederschlägt. In einem nächsten Schritt wird die All-Elektronenwellenfunktion innerhalb von  $r_c$  so verändert, dass die resultierende Pseudo-Valenz-Wellenfunktion keine Knoten mehr aufweist. Dies geschieht über analytische Fits unter Berücksichtigung bestimmter Bedingungen für die Pseudo-Wellenfunktion. Abschließend wird die Schrödinger-Gleichung invertiert, um das Pseudopotential zu finden, welches die gefundene Pseudo-Wellenfunktion produziert.



An dieser Stelle sei noch einmal betont, dass ein Pseudopotential im Allgemeinen semilokal und folglich drehimpulsabhängig ist. Für ein Atom  $s$  kann somit das Potential nachfolgend formuliert werden:

$$v_{PS}^s(\mathbf{r}) = \sum_l v_{PS,l}^s(\mathbf{r}) \hat{P}_l \quad (3.73)$$

$$= v_{PS,local}^s(\mathbf{r}) + \sum_l \left( v_{PS,l}^s(\mathbf{r}) - v_{PS,local}^s(\mathbf{r}) \right) \hat{P}_l, \quad (3.74)$$

wobei  $\hat{P}_l$  den Projektionsoperator auf den Drehimpuls  $l$  darstellt. Hier wurde das Pseudopotential künstlich in einen lokalen und einen nicht-lokalen Term aufgespalten. Der Rumpfradius  $r_c$  kann folglich ebenfalls von den betrachteten Drehimpulskomponenten abhängen.

Es gibt heute verschiedene Arten von ab-initio Pseudopotentialen, die an dieser Stelle nur kurz erwähnt werden sollen. Die so genannten normerhaltenden Pseudopotentiale setzen folgende Grundbedingungen voraus: die Übereinstimmung der integrierten Ladung der Pseudo-Wellenfunktion (PS-Wfkt.) innerhalb des Kernbereichs mit der der All-Elektronen-Wellenfunktion (AE-Wfkt.) (Normerhaltung), die Übereinstimmung der Pseudopotential- und All-Elektronen-Eigenwerte sowie die Übereinstimmung der jeweiligen Valenzzustände der PS-Wfkt. und der AE-Wfkt. außerhalb des Rumpfradius. Allerdings reichen diese drei Forderungen nicht aus, um ein eindeutiges normerhaltendes Pseudopotential zu erzeugen, weshalb heute verschiedene Ansätze existieren [5, 194]. So werden beispielsweise zusätzlich die Stetigkeit des Pseudopotentials und seiner ersten beiden Ableitungen bei  $r_c$ , sowie eine verschwindende Krümmung des Pseudopotentials am Kern gefordert [194]. Da die Valenzwellenfunktionen der  $p$ -Zustände sehr stark in der Nähe des Kerns lokalisiert sind, muss bei der Behandlung von first-row-Elementen der Rumpfradius sehr klein gewählt werden. Die erzeugten Pseudopotentiale sind somit nicht mehr weich und es kann folglich nur eine geringe Reduktion der Größe der Basissätze vorgenommen werden. Aus diesem Grund lassen sich first-row-Elemente mit den normerhaltenden Pseudopotentialen nur sehr schwer behandeln. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu umgehen, bietet das Verfahren von Vanderbilt [198] zur Konstruktion von ultrasoftem Pseudopotentialen. Zugunsten einer Erzeugung möglichst glatter Potentiale, wird hierbei die Bedingung der Normerhaltung fallen gelassen. Das Konzept der Pseudopotentiale wurde dann schließlich von Blöchl [24] in seiner vorgestellten Projector-Augmented-Wave Methode (PAW) erweitert, welcher eine exakte Abbildung zwischen PS- und AE-Wfkt. zugrunde liegt. In der Praxis kombiniert diese Methode die bewährte Beschreibung des Rumpfbereichs mittels Atomorbitalen (gutmütigen Pseudowellenfunktionen) und die der Bindungen über ebene Wellen. Hierbei sind die Koeffizienten der Atomorbitale explizite Funktionen der Koeffizienten der ebenen Wellen, wodurch weiterhin nur eine elektronische Struktur berechnet werden muss.

In diesem Abschnitt wurde, ausgehend von dem All-Elektronenproblem, der Bereich der Betrachtung auf die Valenzelektronen beschränkt. Die Beschreibung des

Rumpfbereichs erfolgte komplett über die so genannten Pseudopotentiale, wodurch eine effiziente Behandlung von großen Systemen mit kleinen Basissätzen möglich wird.

### 3.1.3 Der Impulsraum-Formalismus

Um die Lösung der Kohn-Sham Gleichungen zu erhalten, müssen die Wellenfunktionen, wie bereits erwähnt, nach einem geeigneten Basissatz entwickelt werden. Eine mögliche Grundlage hierfür bilden die ebenen Wellen, welche eine Vereinfachung der Rechnungen für translationsinvariante Systeme bieten. Zudem verfügen sie über den Vorteil einer mathematisch einfachen Handhabbarkeit und die Berechnung der Pulay-Kräfte entfällt [162]. Es zeigt sich ebenfalls, dass Berechnungen mit ebenen Wellen mit der Größe des Basissatzes systematisch konvergieren. Zwecks einer späteren numerischen Integration im Impulsraum ( $k$ -Raum), soll im weiteren Verlauf eine Wahl spezieller Integrationspunkte vorgestellt werden.

#### 3.1.3.1 Ebene Wellen als vollständiger Basissatz

Lange Zeit war der Fokus der Festkörpertheorie auf die Eigenschaften kristalliner Festkörper gerichtet. Da diese allerdings durch eine große Anzahl von Atomen bestimmt sind, wurde durch die Einführung von periodischen Randbedingungen die Anzahl der zu betrachtenden Elektronen erheblich reduziert. Hierbei wird die Translationsinvarianz des Systems ausgenutzt und die Betrachtung auf die primitive Elementarzelle mit dem Volumen  $\Omega$  beschränkt.  $N_0$  sei nun die Anzahl der Elementarzellen aus welchen der Kristall mit dem Volumen  $V = N_0\Omega$  aufgebaut ist.  $\mathbf{R}$  und  $\mathbf{G}$  stellen den realen und reziproken Gittervektor dar, wobei Letzterer über  $\mathbf{R} \cdot \mathbf{G} = 2\pi m$  mit  $m \in \mathbb{N}$  definiert ist. Nun genügt jeder Eigenzustand eines periodischen Operators dem Bloch-Theorem

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (3.75)$$

$$\phi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (3.76)$$

mit dem gitterperiodischen Anteil  $u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Der Blochwellenvektor  $\mathbf{k}$  wird auf die erste Brillouin-Zone beschränkt, wobei der Bandindex  $n$  zur Kennzeichnung der Zustände für feste  $k$ -Werte dient. Zur Gewährleistung der Normierbarkeit der Wellenfunktion werden im Allgemeinen so genannte Born-von Karmann Randbedingungen gefordert, bei denen  $\mathbf{k}$  folgendermaßen diskretisiert ist:

$$\mathbf{k} = 2\pi \left( \frac{n_1}{L_1}, \frac{n_2}{L_2}, \frac{n_3}{L_3} \right) \quad (3.77)$$

mit  $L_i$  als Kantenlänge des makroskopischen Festkörpers. Hierbei ist jedoch anzumerken, dass die diskreten Wellenvektoren  $k$  dicht zusammenliegen. Die Pseudo-Wellenfunktionen können nun wie folgt nach ebenen Wellen entwickelt werden:

$$\phi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (3.78)$$

Da sich die Basisfunktionen der ebenen Wellen  $|\mathbf{k}\mathbf{G}\rangle$  im Ortsraum mit der Orthonormierungs- und Vollständigkeitsrelation

$$\langle \mathbf{k}\mathbf{G} | \mathbf{k}'\mathbf{G}' \rangle = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} \quad (3.79)$$

$$\sum_{\mathbf{k}, \mathbf{G}} |\mathbf{k}\mathbf{G}\rangle \langle \mathbf{k}\mathbf{G}| = \hat{1} \quad (3.80)$$

wie folgt darstellen lassen

$$\langle \mathbf{r} | \mathbf{k}\mathbf{G} \rangle = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (3.81)$$

können die Pseudo-Wellenfunktionen in eine andere Darstellung überführt werden:

$$|\phi_{nk}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) |\mathbf{k}\mathbf{G}\rangle. \quad (3.82)$$

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es ein Abbruchkriterium, die so genannte cutoff-Energie, für die Entwicklung der ebenen Wellen geben muss:

$$\frac{\hbar^2}{2m} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{cut}. \quad (3.83)$$

Die Kohn-Sham Gleichungen lassen sich mit (3.80) nun wie folgt schreiben:

$$\sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}'} \left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + v_H[n](\mathbf{r}) + v_{xc}[n](\mathbf{r}) + v_{PS}(\mathbf{r}) \right) |\mathbf{k}'\mathbf{G}'\rangle \langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \phi_{nk} \rangle = \sum_{\mathbf{k}', \mathbf{G}'} \epsilon_{nk} |\mathbf{k}'\mathbf{G}'\rangle \langle \mathbf{k}'\mathbf{G}' | \phi_{nk} \rangle. \quad (3.84)$$

Da das Kohn-Sham Potential (inklusive der lokalen und nicht-lokalen Anteile des Pseudopotentials) gitterperiodisch ist, lassen sich durch die Projektion auf  $\langle \mathbf{k}\mathbf{G}|$  unter Verwendung von (3.79) und (3.82), die Kohn-Sham Gleichungen in eine numerisch gut umsetzbare Matrixdarstellung überführen:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left( \frac{\hbar^2}{2m_e} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + v_H(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{xc}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + v_{PS}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right) c_{nk}(\mathbf{G}') = \epsilon_{nk} c_{nk}(\mathbf{G}), \quad (3.85)$$

wobei hier die Kurzschreibweise

$$v(\mathbf{G} - \mathbf{G}') = \langle \mathbf{k} \mathbf{G} | v | \mathbf{k} \mathbf{G}' \rangle \quad (3.86)$$

benutzt wird. Die Elektronendichte ergibt sich dann aus den Entwicklungskoeffizienten  $c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G})$ :

$$n(\mathbf{G}) = \frac{2}{\sqrt{V}} \sum_{n,\mathbf{k}}^{\text{besetzt}} \sum_{\mathbf{G}'} c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}')^* c_{n\mathbf{k}}(\mathbf{G}' + \mathbf{G}), \quad (3.87)$$

wobei der Faktor 2 aus der Spinartung resultiert. Die Fouriertransformationen der einzelnen Potentiale sollen nicht mehr Teil dieser Arbeit sein. Erwähnt sei in diesem Zusammenhang lediglich, dass sich der Hartree Term mittels der Poisson-Gleichung analytisch transformieren lässt. Die Fouriertransformation des XC-Terms ergibt sich numerisch über die FFT (Fast Fourier Transformation) und der Pseudopotentialterm lässt sich in Abhängigkeit von der Form ebenfalls analytisch bzw. numerisch transformieren.

Nun kann das allgemeine Eigenwertproblem (3.85) bei einer gegebenen Valenzelektronendichte mittels Standardverfahren gelöst werden. Nach Bestimmung der neuen Dichte sowie der Rücktransformation in den Ortsraum, kann das effektive Potential ( $v_H$ ,  $v_{xc}$ ,  $v_{PS}$ ) neu berechnet und somit der Hamiltonian neu aufgestellt werden. Diese Schleife lässt sich so lange wiederholen bis die Selbstkonsistenz der Elektronendichte erreicht ist.

### 3.1.3.2 Spezielle $k$ -Punkte

Durch die Verwendung von ebenen Wellen sowie durch die damit verbundenen Rechnungen im Impulsraum, kommt es häufig zur Berechnung von Integralen über Funktionen im reziproken Raum. Ein Beispiel hierfür ist die Elektronendichte oder auch die Bandstrukturenergie pro Elementarzelle. Durch die Verwendung der Born-von Karmann-Randbedingungen lassen sich diese Integrale auf die Berechnung innerhalb der ersten Brillouin-Zone reduzieren. Um bei der numerischen Umsetzung die entsprechenden Summen in angemessener Zeit berechnen zu können, muss die Anzahl der  $k$ -Punkte möglichst stark reduziert werden. Sei nun der Integrand  $f(\mathbf{k})$  eine im  $k$ -Raum periodische und symmetrische Funktion, die invariant gegenüber Operationen der Punktsymmetriegruppe des Bravais-Gitters ist, so lautet das zu berechnende Integral:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) = \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}}^{BZ} f(\mathbf{k}). \quad (3.88)$$

Um die Anzahl der  $k$ -Punkte zu reduzieren, gilt es im Folgenden einen Satz spezieller Punkte zu finden, bei denen eine vorgegebene Genauigkeit erreicht wird. Einen ersten Punkt, an dem  $f(\mathbf{k})$  den Mittelwert sehr gut approximiert, entdeckte Baldereschi 1973 [9]. Voraussetzung hierfür ist jedoch, dass  $f(\mathbf{k})$  nicht zu stark innerhalb der Brillouin-Zone variiert. Chadi und Cohen erweiterten dieses Verfahren [32] für

die Konstruktion einer größeren Anzahl von  $k$ -Punkten, wobei der Mittelwert mit Hilfe einer gewichteten Summation über diese speziellen konstruierten  $k$ -Punkte approximiert wird:

$$\bar{f} \approx \sum_{\mathbf{k}_i}^N w_i f(\mathbf{k}_i). \quad (3.89)$$

Bei beiden Verfahren ist der Satz von speziellen  $k$ -Punkten jedoch abhängig von der gewählten Kristallklasse. Um dieses Problem zu umgehen, schlugen Monkhorst und Pack [132] 1976 ein weiteres Schema zur Erzeugung von speziellen  $k$ -Punkten vor. Da Letzteres die Basis der dieser Arbeit zugrunde liegenden Rechnungen bildet, soll es im Folgenden kurz vorgestellt werden. Die gewählten Punkte liegen hierbei in einem äquidistanten Gitter von  $q^3$  Punkten innerhalb der Brillouin-Zone:

$$u_i = \frac{2i - q - 1}{2q}, \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (3.90)$$

$$\mathbf{k}_{prs} = u_p \mathbf{b}_1 + u_r \mathbf{b}_2 + u_s \mathbf{b}_3, \quad (3.91)$$

wobei  $\mathbf{b}_j$  die reziproken Gittervektoren repräsentiert. Bei der Summation sind die Gewichte  $w_i$  für alle Punkte mit  $w_i = q^{-3}$  konstant. An dieser Stelle sei bemerkt, dass sich die Summe mit Anpassung der Gewichtung durch die Symmetrie von  $f(\mathbf{k})$  auf den irreduziblen Anteil der Brillouin-Zone reduzieren lässt. Um nun den Fehler abzuschätzen, der durch die Reduktion auf die speziellen  $k$ -Punkte verursacht wird, entwickelten Monkhorst und Pack die Funktion  $f(\mathbf{k})$  nach symmetrischen ebenen Wellen:

$$f(\mathbf{k}) = \sum_m f_m A_m(\mathbf{k}) \quad (3.92)$$

$$A_m(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{N_m}} \sum_{|\mathbf{R}|=C_m} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}}. \quad (3.93)$$

Die Summe der symmetrischen ebenen Wellen  $A_m(\mathbf{k})$  läuft hier über alle  $\mathbf{R}$ , die den Operationen der Gitterpunktgruppe zugeordnet sind. Diese Gruppe von Vektoren wird als Stern bezeichnet, wobei die Sterne entsprechend ihrer Radien in aufsteigender Reihenfolge (beginnend mit  $C_1 = 0 \leftrightarrow \mathbf{R} = 0$ ) angeordnet sind.  $N_m$  bezeichnet die Anzahl der Mitglieder bzw. Vektoren des Sterns  $m$ . Aufgrund der Orthogonalität der symmetrischen ebenen Wellen basierend auf dem diskreten Satz von Brillouin-Zonen-Punkten  $\mathbf{k}_{prs}$ , gilt für die Entwicklungskoeffizienten  $f_m$ :

$$f_m = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) A_m(\mathbf{k}). \quad (3.94)$$

Somit lässt sich das Integral von  $f(\mathbf{k})$  über die Brillouin-Zone offensichtlich durch den Koeffizienten des ersten Sterns ausdrücken:

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{BZ} d\mathbf{k} f(\mathbf{k}) = f_1. \quad (3.95)$$

Dieser kann durch die gewichtete Summe über die speziellen Punkte  $\mathbf{k}_{prs}$  approximiert werden:

$$\bar{f} \approx \frac{1}{q^3} \sum_{\mathbf{k}_{prs}} f(\mathbf{k}_{prs}). \quad (3.96)$$

Monkhorst und Pack errechneten für den entstehenden Fehler folgenden Ausdruck:

$$\epsilon_{BZ} = \sum_{m>1} f_m N_m^{\frac{1}{2}} S_{m1}(q) \quad (3.97)$$

$$S_{m1}(q) = \begin{cases} (-1)^{(q+1)(R_1+R_2+R_3)/q} & \text{für } R_i \in \mathbb{N} \text{ Vielfache von } q \\ 0 & \text{sonst.} \end{cases} \quad (3.98)$$

Hieraus wird deutlich, dass nur solche Sterne zum Fehler beitragen, deren Radius größer als das  $q$ -te Vielfache des kleinsten primitiven Gittervektors ist. Folglich kann mit der Wahl von  $q$  eine beliebige Genauigkeit erreicht werden.

Abschließend lässt sich sagen, dass sich das Monkhorst-Pack Schema nicht zuletzt durch seine einfache Konstruktion sowie durch die hier gezeigte strenge Fehlerabschätzung durchgesetzt hat.

### 3.1.4 Die Superzellenmethode

Wie im letzten Kapitel gezeigt, können auf der Basis der Translationsinvarianz die Vorteile des Bloch-Theorems und die damit verbundene Formulierung mit ebenen Wellen im Impulsraum benutzt werden. Da allerdings nur so genannte „Bulk-Systeme“ eine Translationssymmetrie aufweisen, stellt sich die Frage, ob sich auch niederdimensionale Systeme mit den Vorteilen der ebenen Wellenentwicklung behandeln lassen. Dies ist im Rahmen der Superzellenmethode möglich. Hierbei wird dem zu betrachtenden System eine Translationssymmetrie auferlegt, wodurch sich auch 2D-periodische Systeme wie Oberflächen, 1D-periodische Systeme, etwa in Form unendlich langer Ketten, und 0D-periodische Systeme, denkbar als Atome und Moleküle, mit der vorgestellten Methode behandeln lassen.

Um das Vorgehen physikalisch zu rechtfertigen, muss gewährleistet sein, dass das Maß der Wechselwirkung zwischen den zu beschreibenden Systemen vernachlässigbar klein ist. Dies wird durch eine hinreichend große Superzelle in Richtung der Nullsymmetrie erreicht. Im Falle einer Oberfläche heißt das, dass ein so genannter Slab erzeugt wird. Dabei handelt es sich um einen 2D unendlich ausgedehnten Film, der durch hinreichend viel Vakuum von seinen künstlichen Nachbarn getrennt ist (Abbildung 3.2). Hierbei ist es

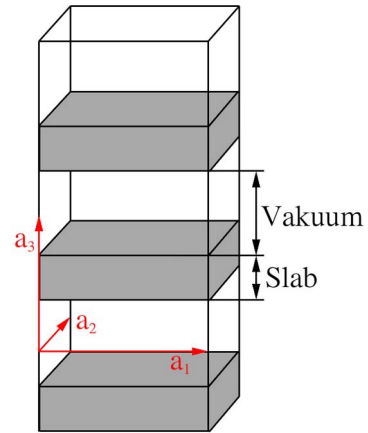


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung einer Superzelle mit Oberfläche. Die Basisvektoren  $\mathbf{a}_i$  zeigen die Periodizität.

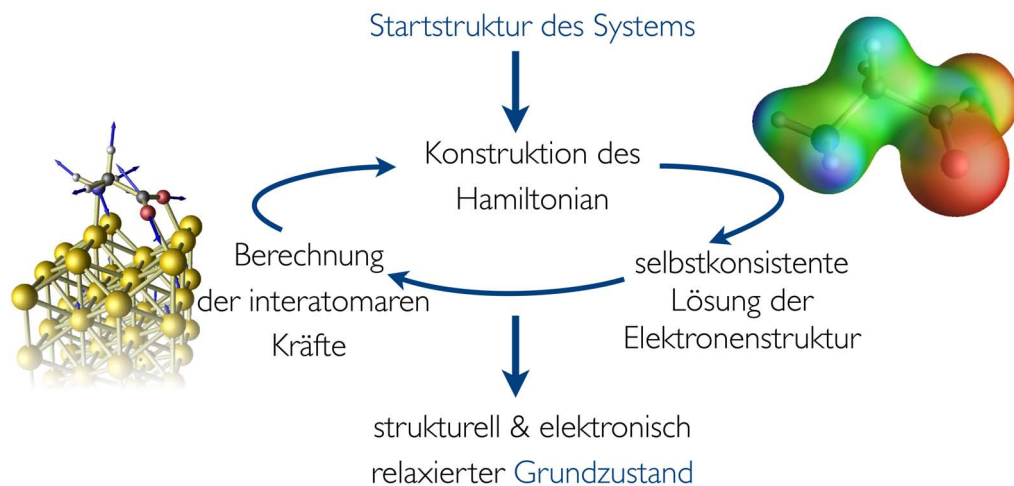


Abbildung 3.3: Darstellung des Berechnungsschemas der in VASP implementierten Dichtefunktionaltheorie.

wichtig, dass die zwei entstandenen Oberflächen des Slabs weder durch den Slab hindurch, noch durch die Vakuumregion miteinander wechselwirken können. Die durch die Oberfläche induzierten Dipolmomente lassen sich durch das Anlegen eines entsprechenden Potentials entlang der Oberflächennormalen kompensieren. Auch für Moleküle können die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen in erster Ordnung durch entsprechende Punktdipole ausgeglichen werden. Die praktische Umsetzung ist allerdings anspruchsvoll und hängt stark von der Wahl der Parameter ab.

Es ist zu beachten, dass die Effizienz eines ebenen Wellen-Codes mit der Größe der Zelle abnimmt, da die Anzahl der benötigten ebenen Wellen bei konstanter Cutoff-Energie kubisch steigt (der reziproke Gittervektor nimmt mit steigender Größe ab). Deshalb ist die Behandlung von Molekülen im Allgemeinen mit einer lokalisierten Basis schneller.

### 3.1.5 Das Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP)

Das Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) stellt eine Implementierung der Dichtefunktionaltheorie im Rahmen des Basissatzes der ebenen Wellen und Pseudopotentiale (USPP oder PAW) dar. Auch die Behandlung von spinpolarisierten Systemen ist möglich. Die Kohn-Sham Gleichungen werden durch iterative Verfahren („block Davidson scheme“, „Residual minimization scheme - direct inversion in the iterative subspace“ (RMM-DIIS)) und gegebene Fehlertoleranzen gelöst. Nach jedem dieser Selbstkonsistenzschritte wird die Ladungsdichte mittels des Broyden-Pulay Verfahrens aktualisiert. Zur Beurteilung der Selbstkonsistenz wird die Änderung der Gesamtenergie zu Hilfe genommen. Die ionische Relaxation umgibt die elektronische Selbstkonsistenzschleife, wobei die Hellmann-Feynman Kräfte durch

das “quasi Newton”- oder das “conjugate gradient”-Verfahren minimiert werden. Durch eine verschmierte Hintergrundladung kann die elektrische Neutralität von geladenen Superzellen erreicht werden. Die angesprochenen Dipolkorrekturen der Superzellenmethode sind ebenfalls integriert.

## 3.2 Van-der-Waals-Wechselwirkungen

Aufgrund der nur zufälligen Berücksichtigung der van-der Waals-Wechselwirkungen innerhalb der DFT und der Notwendigkeit einer Berücksichtigung dieser insbesondere bei molekularen Strukturen, soll an dieser Stelle eine Methode vorgestellt werden, die disperse Wechselwirkungen innerhalb der DFT mit einbezieht.

Obgleich Elektronen-Korrelation ein quantenmechanisches Phänomen ist, können die vdW-Wechselwirkungen als eine Wechselwirkung zwischen unmittelbar fluktuierenden Dipolen verstanden werden. Aus diesem Grund basiert der semiempirische Ansatz, die dispersiven Wechselwirkungen in die DFT mit einzubeziehen auf dem asymptotischen Verhalten von  $R^{-6}$  der den vdW-Beitrag für das Energiefunktional ersetzt [141]. Dieses Vorgehen basiert auf der Beschreibung von London für die dispersiven Wechselwirkungen [54, 120, 121].

Um nun die langreichweitige Elektronen-Korrelation zu berücksichtigen, wird die Wechselwirkung für jedes Atompaar  $i$  und  $j$  mit dem Abstand  $R = |\mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1|$  mit der attraktiven Energie

$$\epsilon_{ij}^{vdW} = -f_{ij}(R) \frac{C_6^{ij}}{R^6} \quad (3.99)$$

korrigiert, wobei  $f_{ij}(R)$  eine Dämpfungsfunktion darstellt, die für große Werte von  $R$  eins und für kleine null ist. Die Virial-Koeffizienten sind mit dem Ionisierungspotential<sup>2</sup>  $I_i$  und den Polarisierbarkeiten  $\alpha_i$  nach London

$$C_6^{ij} = \frac{3}{2} \alpha_i \alpha_j \frac{I_i I_j}{I_i + I_j}. \quad (3.100)$$

Die eingehenden Variablen  $I_i$  und  $\alpha_i$  können prinzipiell mit Hilfe von ab-initio Rechnungen bestimmt werden [141]; zur Vereinfachung werden allerdings im Folgenden die experimentellen Werte verwendet (Tabelle 3.1).

Da die vdW-Wechselwirkungen für kleine atomare Distanzen vernachlässigbar sind, wird eine exponentielle Dämpfungsfunktion für den Umgang mit der  $R^{-6}$  Singularität eingeführt

$$f_{ij} = 1 - \exp \left[ -\lambda \left( \frac{R}{r_i^{cov} + r_j^{cov}} \right)^n \right]. \quad (3.101)$$

Hierbei wird die interatomare Distanz  $R$  mit der Summe der kovalenten Radien  $r_i^{cov}$  normiert. Die verbleibenden Parameter des Exponenten und der Dämpfungskonstante werden so gewählt, dass diese die Gitterkonstante  $c$  von Graphit reproduzieren

<sup>2</sup>London interpretierte  $I_i$  als charakteristische Energie des Atoms  $i$ , wobei die Ersetzung mit dem Ionisierungspotential als akkurat angesehen wird [121].



Tabelle 3.1: Experimentelle Ionisierungspotentiale  $I_i$ , Polarisierbarkeiten  $\alpha_i$  und kovalente Radien  $r_i^{cov}$  für die in dieser Arbeit verwendeten Elemente.

Element	$\alpha_i$ [ $\text{\AA}^3$ ] [114]	$I_i$ [eV] [128]	$r_i^{cov}$ [ $\text{\AA}$ ] [128]
H	0.67	13.598	0.32
C	1.76	11.260	0.77
N	1.10	14.534	0.75
O	0.80	13.618	0.73
Ag	7.20	7.576	1.34
Au	5.80	9.225	1.34

(vgl. [141]):  $n = 8$ ;  $\lambda = 7.5 \cdot 10^{-4}$ . Die Gesamtenergie der DFT wird schließlich um die Summe über alle möglichen Paarwechselwirkungen erweitert  $E^{vdw} = 0.5 \sum_{i,j} \epsilon_{ij}^{vdw}$ , wodurch die Gleichgewichtsgeometrie ebenfalls verändert wird.

Abschließend sei auf die Einfachheit der Approximation hingewiesen (bspw. unveränderliche Polarisierbarkeit, gleiche Virial-Koeffizienten für gleiche Atompaaare in unterschiedlichen Bindungssituationen etc.). In Anbetracht der Komplexität und des numerischen Aufwandes einer ab-initio Beschreibung der dispersiven Wechselwirkungen stellt die hier vorgestellte Methode allerdings eine Möglichkeit zur Beschreibung von großen Systemen mit geringem numerischen Aufwand dar.

### 3.3 Informationsgehalt der Ladungsdichte

Die Ladungsdichte repräsentiert ein wesentliches Resultat der DFT. Sie beinhaltet wichtige Informationen bezüglich des Elektronen- und somit des Bindungsverhaltens. Um nun Rückschlüsse auf die chemischen Eigenschaften eines Adsorptionsprozesses aus der Ladungsdichte ziehen zu können, ist darauf hinzuweisen, dass die Größe und somit die Komplexität bei der Modellierung von Adsorptionen nur schwer Rückschlüsse zulässt. Daher sollen an dieser Stelle in dieser Arbeit häufig verwendete Methoden zur Untersuchung der Ladungsdichte und Klassifizierung von Bindungen aufgezeigt werden.

#### 3.3.1 Zustandsaufgelöste Ladungsdichten

Informationen über die Lokalisierung von Zuständen sind für die Untersuchung von Systemen unabdingbar. Hierbei lässt sich mit Hilfe der DFT eine zustandsaufgelöste Ladungsdichte wie folgt aus den Kohn-Sham Einteilchen-Orbitalen  $|\phi_i(\mathbf{r})\rangle$  bestimmen:

$$n_i(\mathbf{r}) = |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (3.102)$$

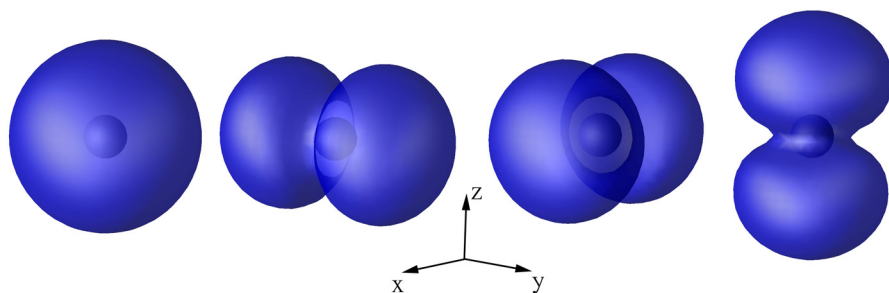


Abbildung 3.4: Zustandsaufgelöste Ladungsdichten des Stickstoffatoms (Isoflächenwert:  $0.1e/\text{\AA}^3$ ). Die quantenmechanischen Atomorbitale ( $2s$ -,  $2p_y$ -,  $2p_x$ - und  $2p_z$ ) sind deutlich zu erkennen.

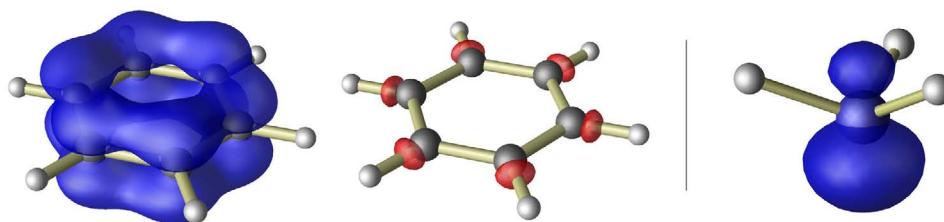


Abbildung 3.5: Visualisierung der zustandsaufgelösten Ladungsdichte des HOMOs (Isoflächenwert:  $0.05e/\text{\AA}^3$ ) und LUMOs (Isoflächenwert:  $0.03e/\text{\AA}^3$ ) des Benzenmoleküls sowie des HOMOs von Ammoniak (Isoflächenwert:  $0.7e/\text{\AA}^3$ ).

Durch die anschließende Visualisierung kann nun eine spezifizierte Untersuchung der einzelnen Zustände erfolgen. Beispielsweise lassen sich so die quantenmechanischen Atomorbitale der Elemente darstellen, um eine Überprüfung der verwendeten Methode durchzuführen. Bei den in Abbildung 3.4 dargestellten zustandsaufgelösten Ladungsdichten des Stickstoffatoms sind die einzelnen besetzten Orbitale deutlich zu erkennen. Sobald die Systeme wie beispielsweise in Molekülen oder Festkörpern komplexer werden, ist die zustandsaufgelöste Ladungsdichte hilfreich, um Gesamteigenschaften eines Systems näher zu klassifizieren. Bei Molekülen ist es somit möglich, das Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) sowie das Lowest Occupied Molecular Orbital (LUMO) zu visualisieren und folglich die in den meisten Fällen reaktivsten Regionen zu bestimmen. Als Beispiel ist in Abbildung 3.5 das HOMO und LUMO von Benzen ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) sowie das HOMO von Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) dargestellt. Beim Benzenmolekül ist das delokalisierte  $\pi$ -Elektronensystem (HOMO) sowie das antibindende Molekülorbital der C-H Bindung (LUMO) deutlich zu erkennen. Im Falle von Ammoniak ist das freie Elektronenpaar  $sp^3$ -Molekülorbital visualisiert.

### 3.3.2 Ladungsdichtedifferenzen

Eine weitere Möglichkeit, Informationen aus der Ladungsdichte zu extrahieren ist die Bildung von Ladungsdichtedifferenzen. Hier werden Informationen über die La-

dungsneuverteilung ermöglicht, die durch die Differenz der Dichten der verglichenen Systeme erzielt wird:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \sum_i \rho_{end,i}(\mathbf{r}) - \sum_j \rho_{start,j}(\mathbf{r}), \quad (3.103)$$

wobei  $\rho_{end,i}(\mathbf{r})$  die Dichten der Endstrukturen und  $\rho_{start,i}(\mathbf{r})$  die Dichten der Startstrukturen darstellen. Gerade bei komplexen Systemen wie Adsorbatsystemen ist es notwendig, Ladungsdichtedifferenzen interpretieren zu können, da hier eine eindeutige Zuordnung der zustandsaufgelösten Dichten nicht mehr möglich ist. Dazu ist es hilfreich, sich vorerst kleine bekannte Systeme, wie beispielsweise biatomare Moleküle, genauer anzusehen, um schließlich Rückschlüsse auf die Bindungsstruktur komplexerer Systeme zu erlauben.

### 3.3.2.1 Biatomare Moleküle

Im speziellen Fall eines biatomaren Moleküls lässt sich die Dichtedifferenz mit Hilfe der Dichten des Moleküls  $\rho_{mol}(\mathbf{r})$  und der einzelnen Atome  $\rho_{atom,i}(\mathbf{r})$  wie folgt formulieren:

$$\Delta\rho(\mathbf{r}) = \rho_{mol}(\mathbf{r}) - \rho_{atom,1}(\mathbf{r}) - \rho_{atom,2}(\mathbf{r}). \quad (3.104)$$

In Abbildung 3.6 ist diese für das Wasserstoffmolekül ( $\text{H}_2$ ) sowie das Heliummolekül ( $\text{He}_2$ ) dargestellt. Die beiden jeweils mit einem Elektron besetzten  $1s$ -Orbitale der Wasserstoffe bilden ein vollbesetztes, bindendes  $\sigma_s$  Molekülorbital aus. Die dadurch entstandene kovalente Bindung ist durch eine Ladungsdichteerhöhung auf der Bindungsachse sowie einer Verarmung an den abgewandten Seiten der Atome bestätigt. Hier kommt es zu der Bildung eines bindenden Elektronenpaares. Da es im Falle des Heliummoleküls aufgrund der vollen Besetzung des antibindenden  $\sigma_s^*$  nach dem Pauliprinzip zu einer Abstoßung kommt, wird der gleiche Bindungsabstand wie im Falle des Wasserstoffmoleküls gewählt ( $d = 0.77\text{\AA}$ )<sup>3</sup>. Die Differenz der Ladungsdichten zeigt hier eine Polarisierung entgegen dem Massezentrum hervorgerufen durch die „Pauli-Repulsion“.

Um die Komplexität der Darstellung zu erhöhen, ist es sinnvoll, ein biatomares Molekül auszuwählen, bei welchem ebenfalls  $p$ -Orbitale an der Bindung beteiligt sind. Ein prädestiniertes System stellt hier das Stickstoffmolekül aufgrund der einfachen Besetzung aller  $2p$ -Orbitale dar. Eine qualitativ zuverlässige Darstellung des Molekülorbitalschemas lässt sich unter Zuhilfenahme der Kohn-Sham-Energien  $\epsilon_j$  der freien Atome und des Moleküls erzielen (Abbildung 3.7). Hier bilden die  $2s$ -Orbitale der einzelnen Stickstoffe ein vollbesetztes bindendes und antibindendes Molekülorbital aus. Durch die Bildung von zwei bindenden  $\pi_p$ - ( $p_x$  und  $p_y$ ) sowie einem bindenden  $\sigma_p$ - ( $p_z$ ) Molekülorbital wird eine kovalente Dreifachbindung aufgebaut.

<sup>3</sup>Das Heliummolekül wird in der Realität durch van-der-Waals-Kräfte stabilisiert, welche GGA-DFT Rechnungen allerdings nicht berücksichtigen.

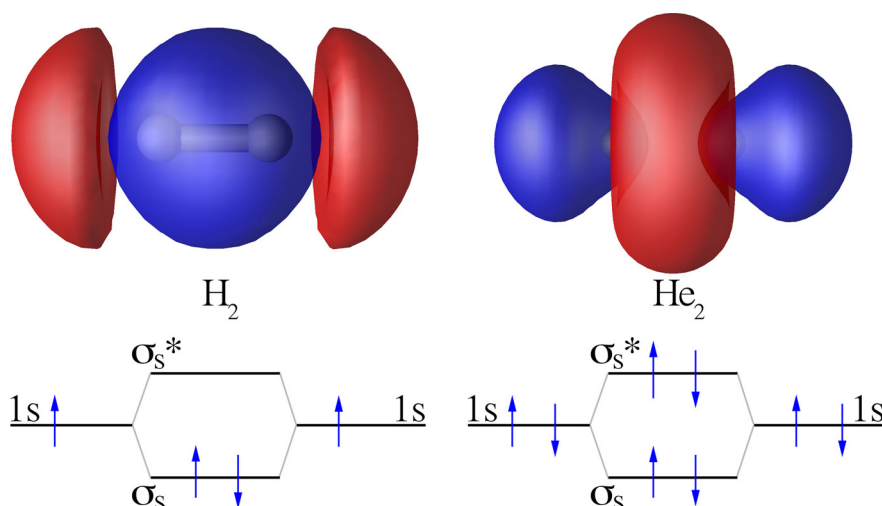


Abbildung 3.6: Visualisierung der Gesamtladungsdichtedifferenzen von  $\text{H}_2$  (Isoflächenwert:  $\pm 0.02e/\text{\AA}^3$ ) und  $\text{He}_2$  (Isoflächenwert:  $\pm 0.05e/\text{\AA}^3$ ) mit Regionen von Elektronenanhäufung (blau) und Elektronenverarmung (rot). Im Falle von Helium wurden die Atome repräsentierenden Sphären abweichend von ihrer realen Atomgröße zur besseren Darstellung der Isoflächen optisch verkleinert. Zusätzlich sind im unteren Bereich die entsprechenden Molekülorbitalschemata skizziert.

Der Ladungsdichtedifferenzplot in Abbildung 3.7 spiegelt diese Sachverhalte wider. Zur Verdeutlichung der Beiträge der einzelnen Molekülorbitale sind in Abbildung 3.8 zusätzlich die zustandsaufgelösten Ladungsdichten visualisiert. Die durch die „Pauli-Repulsion“ verursachte Polarisierung entgegen dem Bindungszentrum lässt sich anhand der Elektronenanhäufung an den abgewandten Seiten der Atome nachvollziehen, welche zusätzlich durch die  $\sigma_{p_z}$ -Bindung verstärkt wird (vgl. Abbildung 3.8). Die Elektronenverarmung um die Atome in der  $xy$ -Ebene sowie die Anhäufung auf der Bindungsachse, sind, wie im Falle des Wasserstoffs bereits gezeigt, auf die bindenden  $\pi_{p_{x,y}}$ - und  $\sigma_{p_z}$ -Orbitale zurückzuführen.

### 3.3.2.2 Wasserstoffbrückenbindungen

Im Rahmen der Adsorption von organischen Molekülen auf Oberflächen ist die Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen oft unabdingbar. An dieser Stelle soll nun der Wasserdimer als einfaches Modellsystem vorgestellt werden. Mit Hilfe von DFT-GGA ergibt sich ein mit dem Experiment sehr gut übereinstimmender O-O Abstand von  $d_0 = 2.91 \text{ \AA}$  (Exp.:  $d_0 = 2.96 \pm 0.04 \text{ \AA}$ [50]). Die Gesamtenergie des Dimers  $E_{\text{Dimer}}$  und des einzelnen Wassermoleküls  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  erlaubt die Berechnung der Wasserstoffbrückenbindungsenergie :

$$E_{\text{H-Bindung}} = E_{\text{Dimer}} - 2E_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.105)$$

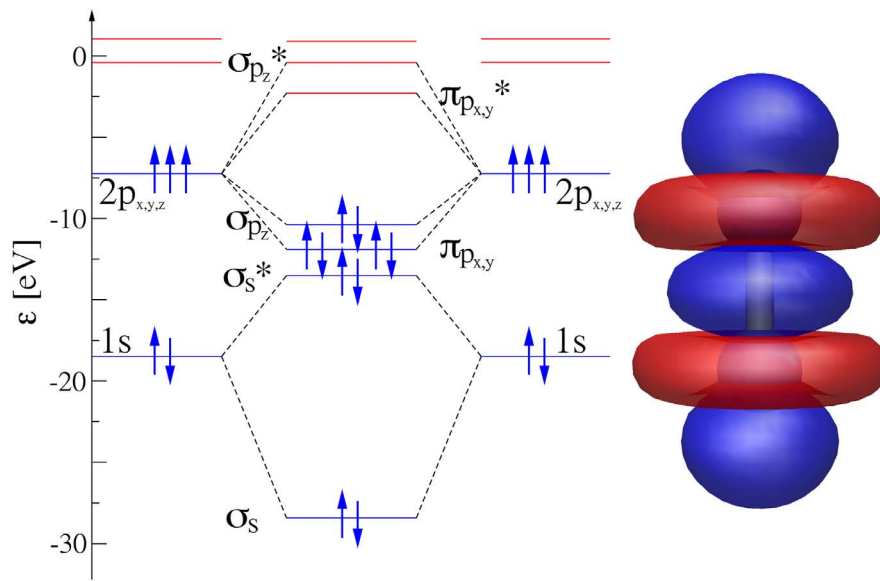


Abbildung 3.7: Darstellung des Molekülorbitalschemas mit Hilfe der Kohn-Sham-Energien  $\epsilon_j$  und der Gesamtladungsdichtedifferenz von  $\text{N}_2$ . Regionen mit Elektronenanhäufung sind in blau, solche mit Elektronenverarmung in rot dargestellt (Isoflächenwert:  $\pm 0.05e/\text{\AA}^3$ ).

Im Gleichgewichtsabstand  $d_0$  wurde diese zu  $E_{H\text{-Bindung}} = -0.22$  eV ermittelt und stimmt folglich sehr gut mit dem Experiment überein ( $E_{H\text{-Bindung}} = 0.23 \pm 0.03$  eV [51]). Dennoch sei darauf hingewiesen, dass eine Vielzahl an theoretischen Untersuchungen, wie beispielsweise die Abweichung der Kohäsionsenergie von Eis Ih um 120 meV pro Molekül [190], gezeigt haben, dass die Dichtefunktionaltheorie innerhalb der GGA-Approximation die Energie der H-Bindungen deutlich überschätzen kann [197, 89, 190].

Um eine H-Bindung bilden zu können, muss ein elektronegatives Atom (meist O, N, F) vorhanden sein, welches über eine polarisierte kovalente Bindung an ein Wasserstoff gebunden ist. Dieses Atom wird Donator (D) genannt. Es muss jedoch ebenfalls ein zweites elektronegatives Atom existieren, das eine negative Teilladung und ein freies Elektronenpaar besitzt: der so genannte Akzeptor (A). Die “Morokuma decomposition”-Methode [133] teilt die Bindungsenergie in folgende Terme auf: elektrostatischer, Polarisations-, Austausch-Repulsions-, Ladungstransfer- und Koppelungsterm. Die elektrostatischen Komponenten beinhalten Monopol-Monopol ( $\frac{1}{r}$ ), Monopol-Dipol ( $\frac{1}{r^2}$ ) und Dipol-Dipol ( $\frac{1}{r^3}$ ) Terme sowie höhere Kombinationen von klassischen Wechselwirkungen zwischen ungestörten Monomer Elektronenverteilungen. Durch die Annäherung der Monomere werden die Elektronenverteilungen aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung gestört. Letztere führt zur Polarisierung sowie zu den quantenmechanischen Wechselwirkungen (Austausch-Repulsion, Ladungstransfer und Dispersion). Durch die Veränderung der Elektronenverteilung von D-H

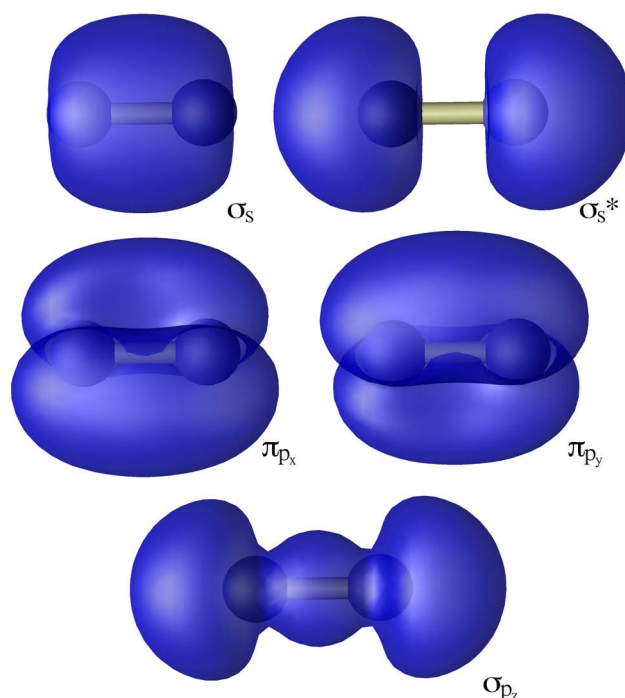


Abbildung 3.8: Zustandsaufgelöste Ladungsdichten des Stickstoffmoleküls (Isoflächenwert:  $0.1e/\text{\AA}^3$ ). Bezeichnungen sind aus Abbildung 3.7 zu entnehmen.

durch A und A durch D-H, kommt es zu dem stabilisierenden Effekt der Polarisation. Die Austausch-Repulsion kommt durch die kurzreichweitige „Pauli-Repulsion“ der Elektronenverteilung der Donator- und Akzeptorgruppe zustande und ist somit der größte destabilisierende Term. Der Ladungstransfer ist das Resultat des Elektronentransfers von besetzten Donor-Orbitalen zu unbesetzten Akzeptor-Orbitalen und umgekehrt. Da diese vier Wechselwirkungen nicht unabhängig voneinander sind, wird ebenfalls der Austausch-Term eingeführt. Im Gleichgewichtsabstand ist die Austausch-Repulsion der einzig abstoßende und folglich balancierende Term. Da dieser durch die größere Elektronegativität des Donors Elektronen vom Proton entzieht, kann die H-Bindung als Konsequenz der Reduktion der Austausch-Repulsion angesehen werden. Singh und Kollman [179] fanden durch ab-initio-SCF-Rechnungen heraus, dass die Ladungstransfer-, Polarisations- und Dispersionskomponenten 48% der attraktiven Energie im Gleichgewichtsabstand ( $d_{0,SK} = 2.98 \text{ \AA}$ ) ausmachen. Reduziert man den O-O Abstand auf  $2.50 \text{ \AA}$ , so erhöht sich dieser Wert auf 85%; bei einer Erhöhung des Abstandes auf  $3.20 \text{ \AA}$  sinkt er hingegen auf 33% bis er schließlich ab  $4.00 \text{ \AA}$  bei null ist.

Mit Hilfe der Ladungsdichtedifferenzen lassen sich für unterschiedliche O-O Abstände ( $d = d_0$ ,  $d = d_0 - 0.3 \text{ \AA}$ ,  $d = d_0 + 0.5 \text{ \AA}$ ) die Polarisationen aufgrund der Wasserstoffbrückenbindung visualisieren (Abbildung 3.9). Der Donator-Sauerstoff weist bei allen drei Abständen eine Erhöhung der Elektronendichte in einem seiner

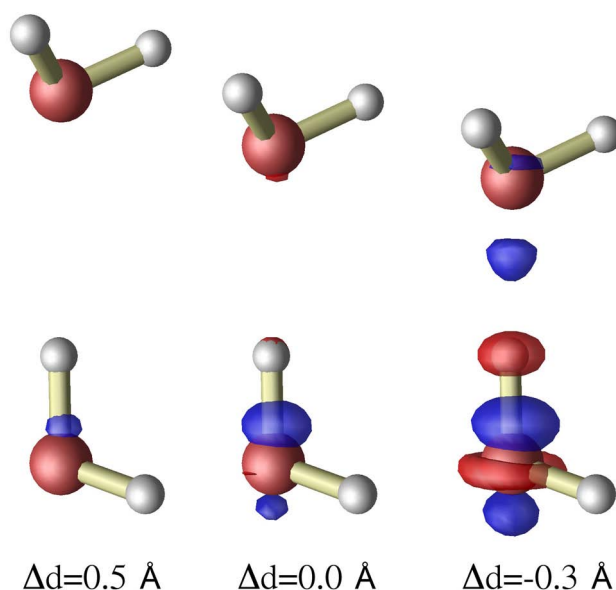


Abbildung 3.9: Ladungsdichtedifferenzplots des Wasserdimers mit verschiedenen O-O Abständen ( $\Delta d = d - d_0$ ). Gezeigt sind Regionen der Elektronenanhäufung (blau) und -verarmung (rot) (Isoflächenwert:  $\pm 0.04e/\text{\AA}^3$ ).

$sp^3$ -Orbitale auf, was durch den „Protonpartage“ mit dem Akzeptor erklärt werden kann. Am Akzeptor selbst kommt es durch den neuen Bindungspartner zu einer leichten Elektronendichteverringerung, wie es im Falle des Gleichgewichtsabstandes (Abbildung 3.9) zu sehen ist. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Stärke der Umverteilung mit der Verringerung des Abstandes zunimmt, was mit den Ergebnissen von Singh und Kollman übereinstimmt. H-Bindungen lassen sich folglich mit Hilfe der Ladungsdichtedifferenzen visuell klassifizieren.

### 3.3.3 Topologische Analyse der Elektronendichte

Die soeben vorgestellten Methoden erlauben eine visuelle Klassifizierung der Art und Stärke einer Bindung. Allerdings bieten sie keine Möglichkeit, quantitative Größen, wie beispielsweise die Ladung der einzelnen Atome, sauber zu definieren. Aus diesem Grund soll nun im Folgenden mit der topologischen Analyse der Elektronendichte bzw. Bader's Theorie der „Atoms in Molecules“ (AIM) eine Möglichkeit vorgestellt werden, die diese Art der Klassifizierung erlaubt. Für eine ausführliche Erläuterung sei hier auf die Literatur von R. F. W. Bader [6, 7] und P. Popelier [157] verwiesen.



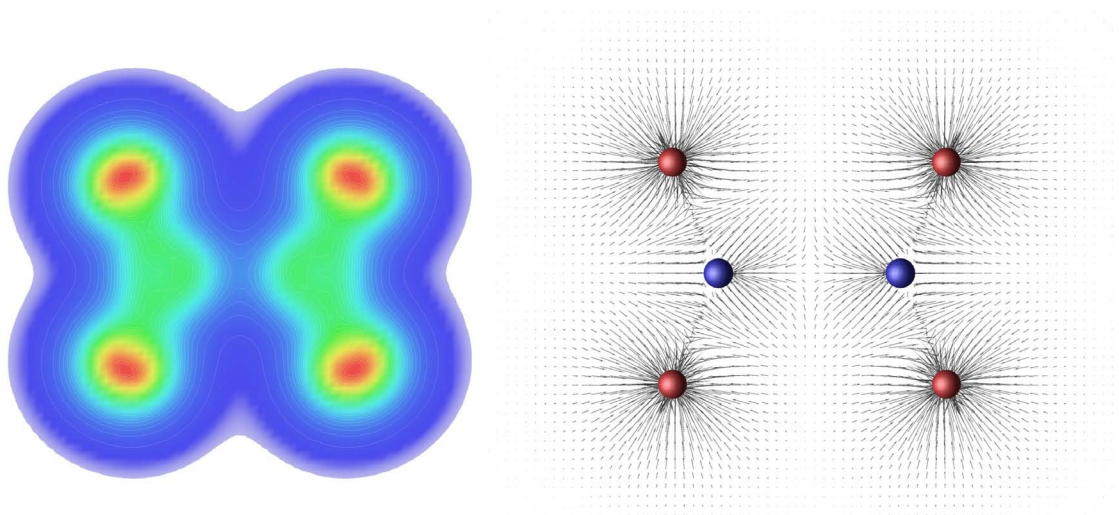


Abbildung 3.10: Ladungsdichte (links) und Gradientenvektorfeld (rechts) des  $\text{N}_2\text{O}_4$  Moleküls.

### 3.3.3.1 Baderanalyse

Die Theorie der “Atoms in Molecules” basiert auf der topologischen Analyse der Ladungsdichte. Somit wird nicht nur die Dichte selbst analysiert, sondern auch der Gradient und die Laplacefunktion dieser.

Ein Gradient zeigt, sofern dieser im Falle von Extrema nicht verschwindet, in Richtung des stärksten Anstiegs der Funktion. Das durch die Gradientenbildung der Ladungsdichte entstandene Gradientenvektorfeld bietet nun die Möglichkeit, lokale Extrema zu bestimmen, die in diesem Zusammenhang als kritische Punkte bezeichnet werden. Lokale Maxima stellen Attraktoren dar, die in den meisten Fällen eine Atomposition repräsentieren. Abbildung 3.10 zeigt die Ladungsdichte und deren Gradientenvektorfeld des  $\text{N}_2\text{O}_4$  Moleküls. Im Gegensatz zu den deutlich zu erkennenden atomaren Attraktoren der Sauerstoffe, stellen die Stickstoffe aufgrund der nicht endenden Gradiententrajektorien keinen deutlichen Attraktor dar. Hier sei angemerkt, dass die Atomkerne im Allgemeinen ein lokales Maximum der Elektronendichte darstellen, dies aber aufgrund der ausschließlichen Darstellung der Valenzelektronendichte im Pseudopotentialbild der angewendeten DFT-Methode nicht zwingend zutrifft. Die hierdurch entstehenden Probleme bei der Anwendung der Baderanalyse werden zu einem späteren Zeitpunkt in diesem Kapitel thematisiert. Nichtsdestoweniger sind sowohl in der Ladungsdichte als auch im Gradientenvektorfeld die Atompositionen deutlich zu erkennen.

Die angesprochenen kritischen Punkte (CP) stellen jedoch nicht nur lokale Maxima der dreidimensionalen Elektronendichte dar. Im Folgenden soll nun eine Klassifi-



zierung dieser Punkte vorgenommen werden, wobei die Voraussetzung für einen kritischen Punkt in dem Verschwinden des Gradienten besteht:

$$\nabla\rho(\mathbf{r}) = \left( \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial x}, \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial y}, \frac{\partial\rho(\mathbf{r})}{\partial z} \right) = 0. \quad (3.106)$$

Die so definierten Punkte können mit Hilfe der Hesse-Matrix

$$H(\mathbf{r}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial x\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y^2} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial y\partial z} \\ \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial x} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z\partial y} & \frac{\partial^2\rho(\mathbf{r})}{\partial z^2} \end{pmatrix} \quad (3.107)$$

und deren Eigenwerten  $\lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \lambda_3$  über deren Rang  $\sigma^4$  und die algebraische Summe der Vorzeichen der Eigenwerte  $\lambda$  charakterisiert werden. Man unterscheidet zwischen vier durch  $(\sigma, \lambda)$  klassifizierten kritischen Punkten:

- (3,-3) Der Punkt repräsentiert ein lokales Maximum aufgrund der drei negativen Eigenwerte. Somit befindet sich an diesem CP ein Nukleus<sup>5</sup>.
- (3,-1) Zwei positive und ein negativer Eigenwert bestimmen einen Sattelpunkt. Punkte mit dieser Eigenschaft werden als Bindungskritische Punkte (BCP) bezeichnet. Die Gradiententrajektorien, die von diesen Punkten ausgehen, enden an nuklearen Attraktoren und bilden somit eine so genannten Atomare Interaktionslinie (AIL). Entlang dieser AIL besitzt die Ladungsdichte an dieser Stelle ein Minimum, senkrecht dazu zwei Maxima. Die AIL bezeichnet man als Bindungspfad, wenn sich das Molekül in einem Energieminimum befindet [157].
- (3,+1) Dieser Ringkritische Punkt (RCP) wird durch zwei Minima innerhalb einer so genannten Ringebene und ein Maxima senkrecht zu dieser definiert.
- (3,+3) Durch die drei positiven Eigenwerte wird ein lokales Minimum der Elektronendichte beschrieben. Dieser Punkt wird als Käfigkritischer Punkt (CPP) bezeichnet.

Insbesondere der Bindungskritische Punkt stellt hier eine wichtige Eigenschaft des Moleküls dar. Er erlaubt mit dem zugehörigen Bindungspfad die Charakterisierung einer chemischen Bindung und beschreibt eine Grenze zwischen den einzelnen Bindungsatomen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass es sich bei einem Bindungspfad nicht zwangsläufig um die direkte Verbindung zwischen den beiden beteiligten Bindungsatomen handelt. Somit bietet die Theorie der AIM an dieser Stelle eine Möglichkeit, die reale Form der Bindung zu charakterisieren. Der Bindungskritische Punkt stellt in diesem Zusammenhang einen Kommunikationspunkt dar. Die

<sup>4</sup> $\sigma$  beschreibt die Anzahl der von Null verschiedenen Eigenwerte.

<sup>5</sup>In seltenen Fällen wurden lokale Maxima ohne die Anwesenheit von nuklearen Attraktoren beobachtet [65, 29]. Diese CPs werden dann als Nicht-Nukleare Attraktoren bezeichnet.

im Folgenden vorgestellten Definitionen erlauben die Bestimmung von Werten an dieser Stelle, die die Bindung klassifizieren. Die Bindungselliptizität

$$\epsilon = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} - 1 \quad (3.108)$$

beschreibt mit Hilfe der Eigenwerte der Hesse-Matrix ein Verhältnis der beiden senkrecht zur Bindungsachse stehenden Krümmungen. Im Falle einer Einfachbindung besitzt die Bindungselliptizität den Wert 0 und steigt beispielsweise für eine Zweifachbindung aufgrund der Asymmetrie an.  $\Delta\rho$  ermöglicht eine Bindungscharakterisierung am BCP. Die Laplacefunktion der Ladungsdichte lässt sich am BCP als Summe der Eigenwerte der Hesse-Matrix ausdrücken:  $\Delta\rho = \sum_{i=1,3} \lambda_i$ . Folglich besteht bei  $\Delta\rho < 0$  eine Ladungsakkumulation aufgrund der dominierenden negativen Werte von  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  entlang des Bindungspfades, welche sich als eine “shared-shell interaction” interpretieren lässt. Bei  $\Delta\rho > 0$  dominiert die positive Krümmung von  $\lambda_3$ , welche in einer Kontraktion zu den Atomkernen resultiert. Dieser Sachverhalt lässt sich als “closed-shell interaction” bezeichnen.

Um nun atomare Eigenschaften in einem Molekül bestimmen zu können, ist es notwendig, mit Hilfe der Ladungsdichte atomare Volumen festzulegen. Diese werden über das Volumen, in dem alle Gradiententrajektorien an dem zugehörigen Nuklearen Attaktor enden, definiert. Die Grenzflächen zwischen den Atomen bilden folglich so genannte zero-flux-Flächen, dessen Normalenvektor  $\mathbf{n}$  senkrecht zum Gradientenvektor  $\nabla\rho$  steht:

$$\mathbf{n} \cdot \nabla\rho = 0. \quad (3.109)$$

Diese Flächen sind unabhängig und keinem der Atome zugehörig. Die Gradiententrajektorien auf diesen Flächen enden in diesem Fall an einem BCP. Die so entstandenen Flächen partitionieren das Molekül in einzelne Atome, dessen Außenseiten durch die van-der-Waals-Flächen ( $\rho = 0.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) charakterisiert sind (Abbildung 3.11). Integrationen über diese atomaren Volumina erlauben nun beispielsweise die Bestimmung der Ladung eines Atoms innerhalb eines Moleküls. Aufgrund der oben angesprochenen Beschränkung durch die Pseudopotentialmethode wurde die Partitionierung innerhalb dieser Arbeit nicht durchgeführt. Für eine detailliertere Beschreibung sei somit an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.

### 3.3.3.2 Probleme der Pseudopotentialmethode

Wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, zeigt sich bei der topologischen Analyse der Valenzelektronendichte mit Hilfe der Pseudopotentialmethode der DFT eine grundlegende Schwierigkeit auf. In Abbildung 3.12 sind die Ladungsdichten  $\rho$  entlang der C-C Bindungsachse für Ethin ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ), Ethen ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) und Ethan ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) respektive eine Dreifach-, Doppel- und Einfachbindung visualisiert. Es wird deutlich, dass der C-Atomkern aufgrund der Valenzelektronendichte kein Maximum dieser repräsentiert. Um nun die Bindungskritischen Punkte bestimmen zu können, wird auf der Bindungsachse ein Minimum vorausgesetzt, welches erst im Falle von

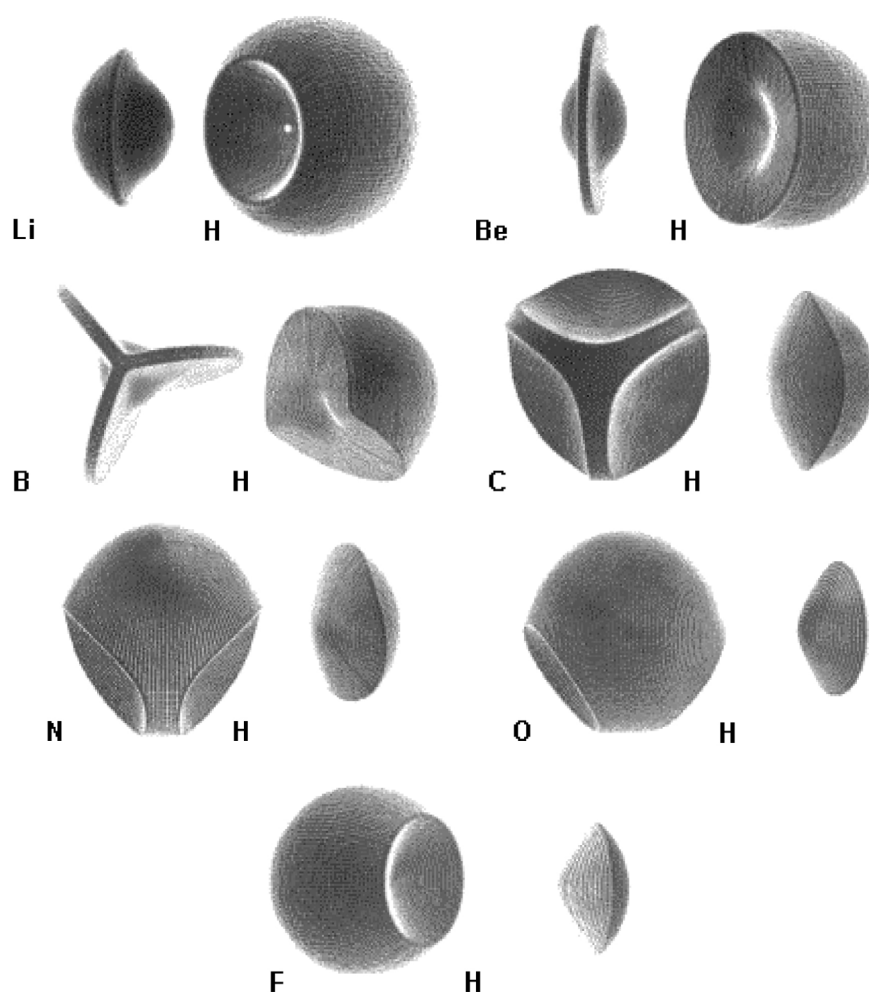


Abbildung 3.11: Repräsentation der Baderoberflächen der Hydride  $AH_n$  der zweiten Reihe. Die Oberflächen bestehen aus zwei Komponenten: den zero-flux-Flächen sowie den van-der-Waals-Flächen für  $\rho = 0.06 \text{ e}/\text{\AA}^3$  (Bilder übernommen aus [6]).

Ethan sichtbar wird. Folglich wird die Theorie der AIM aufgrund des Fehlens der hohen Ionladungsdichte in Kernnähe erst bei größeren Bindungsabständen im Rahmen der Analyse der Valenzelektronendichte möglich. Dieser Sachverhalt wird ebenfalls durch die Ladungsdichten von Disilin ( $\text{Si}_2\text{H}_2$ ), Disilen ( $\text{Si}_2\text{H}_4$ ) und Disilan ( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) entlang der Si-Si Bindungsachse unterstützt (Einsätze in Abbildung 3.12). An dieser Stelle sei angemerkt, dass es mit Hilfe der Verwendung von PAW-Pseudopotentialen zwar möglich ist, die All-Elektronendichte zu rekonstruieren, es hierbei allerdings eines sehr feinen numerischen Netzes im Realraum zur adäquaten Beschreibung der Ionelektronen bedarf. In Kombination mit den Größen der in dieser Arbeit vorgestellten Systeme übersteigt diese Rekonstruktion allerdings die dem Autor zur Verfügung stehenden Rechnerkapazitäten.

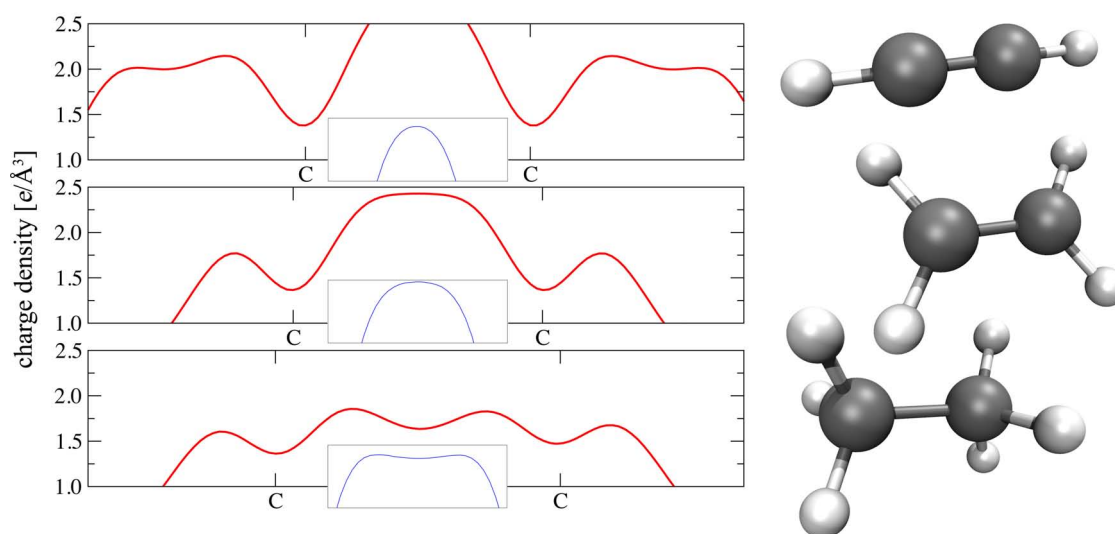


Abbildung 3.12: Ladungsdichten entlang der C-C Bindungsachse des Ethin, Ethen und Ethan Moleküls. Die Einsätze repräsentieren die Ladungsdichten der Si-Si Bindungsachse von Disilin, Disilen und Disilan. Hier sind jeweils Ausschnitte um den Bindungsmittelpunkt mit einer Breite von 1 Å und einer Ordinatenlänge von  $0.05e/\text{Å}^3$  gezeigt.

### 3.3.3.3 Wasserstoffbrückenbindungen

Im Folgenden soll nun die Anwendung der AIM Theorie auf die Charakterisierung von Wasserstoffbrückenbindungen aufgezeigt werden. Diese stellt im Gegensatz zur visuellen und somit qualitativen Bestimmung von H-Bindungen (vgl. Kapitel 3.3.2.2) eine quantitative Methode zur Verfügung. Mit Hilfe der Bestimmung der BCPs sowie der an dieser Stelle abgeleiteten Energiedichten, lassen sich somit die Dissoziationsenergien von einzelnen H-Bindungen quantifizieren. Die im vorigen Abschnitt aufgezeigten Probleme der Pseudopotentialmethode treten in diesem Falle aufgrund der relativ großen Bindungsabstände mit  $d_{H...A} = 1.2 - 3.2 \text{ Å}^6$  [87] im Vergleich zur C-Doppelbindung  $d_{C_2H_4} = 1.33 \text{ Å}$  nicht auf. Es zeigt sich zwar, dass im Bereich der starken Wasserstoffbrückenbindungen die Bindungslänge unterhalb der von  $C_2H_4$  liegt, allerdings ist aufgrund der nicht vorhandenen Kernelektronen des Wasserstoffs die Dichte auf der Bindungsachse deutlich niedriger und erlaubt aus diesem Grund die Bestimmung von kritischen Punkten für diese Bindungen innerhalb der Pseudopotentialmethode.

Um die Existenz einer Wasserstoffbrückenbindung mit Hilfe der AIM Theorie aufzuzeigen, wurden folgenden Kriterien etabliert [157]:

<sup>6</sup>Die Einteilung der H-Bindung in stark, moderat und schwach lässt sich anhand der Bindungslänge zwischen dem Wasserstoff und dem Akzeptor durchführen:  $d_{H...A} = 1.2 - 1.5 \text{ Å}$  (stark);  $d_{H...A} = 1.5 - 2.2 \text{ Å}$  (moderat);  $d_{H...A} = 2.2 - 3.2 \text{ Å}$  (schwach) [87].

- Konsistente Topologie für jede H-Bindung; d.h. es sind ein BCP, ein Bindungspfad sowie eine zero-flux-Fläche vorhanden.
- Der Wert der Ladungsdichte am BCP  $\rho(\mathbf{r}_{bcp})$  liegt im Bereich von 0.01-0.27  $e/\text{\AA}^3$ .
- Die Laplacefunktion der Ladungsdichte am BCP  $\Delta\rho(\mathbf{r}_{bcp})$  liegt im Bereich von 0.48-3.62  $e/\text{\AA}^5$ .
- Gegenseitige Penetration des Wasserstoff- und Akzeptoratoms.
- Verringerung der Ladung des Wasserstoffatoms.

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass die Bestimmung der gegenseitigen Penetration und die Verringerung der Ladung<sup>7</sup> im Rahmen der gesamten Theorie zwar möglich ist, aufgrund der verwendeten Pseudopotentialmethode auf diese aber verzichtet wird.

Da die Dimension einer Energiedichte mit der des Drucks übereinstimmt, kann man nach Bader [6] die lokale potentielle Energiedichte  $V(\mathbf{r}_{bcp})$  am bindungskritischen Punkt als den Druck des Bindungssystems auf die Elektronen um den BCP und die lokale kinetische Energiedichte  $G(\mathbf{r}_{bcp})$  als den Druck der Elektronen um den BCP auf das Bindungssystem interpretieren. Folglich repräsentiert  $V(\mathbf{r}_{bcp})$  die Möglichkeit des Systems, Elektronen am BCP zu konzentrieren und  $G(\mathbf{r}_{bcp})$  die Tendenz, diese an dem Punkt zu verringern.

Um die lokale kinetische Energiedichte am kritischen Punkt auszudrücken, formulierte Abramov [2], basierend auf der semiklassischen Thomas-Fermi Gleichung [123] mit quantenmechanischen Gradientenkorrekturen von Kirzhnits [93] und von Weizsacker [202], einen Ausdruck in Abhängigkeit von  $\rho$ ,  $\nabla\rho$  und  $\Delta\rho$ :

$$G[\rho] = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} + \frac{1}{72}(\nabla\rho)^2 + \frac{1}{6}\nabla^2\rho. \quad (3.110)$$

Im mittleren Abstandsbereich, d.h.  $\sim 0.5$ - $2.1$   $\text{\AA}$  [2] (relativer Fehler liegt bei 4%), wird hier eine sehr gute Übereinstimmung von durch topologische Analysen von experimentellen Ladungsdichten sowie Hartree-Fock Rechnungen bestimmten  $G$  erzielt. Da  $G$  nicht ausschließlich durch  $\rho$  bestimmt werden kann, ist die Beschreibung von “shared-shell interactions” nicht möglich [2]. Somit lässt sich die Anwendung des lokalen kinetischen Energiedichteausdrucks  $G$  sehr gut auf die “closed-shell interaction” der H-Bindung anwenden, da hier die BCPs im Abstand von  $0.5$ - $1.6$   $\text{\AA}$  von den jeweiligen Kernen entfernt sind [58]. Bei einem Vergleich von mit Møller-Plesset (MP2) Rechnungen sowie mit Hilfe von topologischer Analyse und Gleichung (3.110) bestimmten kinetischen Energiedichten von 37  $\text{H}\cdots\text{F}$  H-Bindungen, lag der relative Fehler bei 4% [57].

---

<sup>7</sup>Die Verringerung der Ladung lässt sich auch visuell mit Hilfe von Ladungsdichtedifferenzen bestimmen (vgl. Kapitel 3.3.2.2).

Die Laplacefunktion der Ladungsdichte  $\Delta\rho$  setzt mit Hilfe der lokalen Form des Virial Theorems die lokale kinetische und lokale potentielle Energiedichte ( $G$  und  $V$ ) in Relation [6]:

$$V[\rho] = \frac{1}{4}\nabla^2\rho - 2G[\rho]. \quad (3.111)$$

Espinosa et al. setzten nun die mit Hilfe von experimentellen Ladungsdichten bestimmten lokalen Energiedichten am BCP  $G(\mathbf{r}_{bcp})$  und  $V(\mathbf{r}_{bcp})$  in Relation mit theoretisch bestimmten Dissoziationsenergien von 83 Wasserstoffbrückenbindungen der Form  $X-H \cdots O$  ( $X=C,N,O$ ) [58]. Die so entstandene empirische Relation

$$E_{HB} = \frac{1}{2}V(\mathbf{r}_{bcp}) \quad (3.112)$$

erlaubt schließlich eine quantitative Abschätzung der Dissoziationsenergie von Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Systems.

Das Kapitel hat gezeigt, dass mit Hilfe einer topologischen Analyse der Ladungsdichte Bindungen und Atome innerhalb von Molekülen bzw. Systemen charakterisiert und klassifiziert werden können. Aufgrund der Pseudopotentialmethode beschränkten sich die Ausführungen hier nach einer kurzen Einführung in die AIM Theorie allerdings auf die Beschreibung von H-Bindungen. Die Bestimmung der bindungskritischen Punkte innerhalb dieser Arbeit erfolgte mit Hilfe eines selbstentwickelten Programms, dessen Funktionsweise in Anhang A erläutert ist.

### 3.4 Energetische Ableitungen aus der Gesamtenergie

Mit Hilfe der Gesamtenergie eines Systems lassen sich verschiedene energetische Größen ableiten. Zwecks einer einheitlichen Nomenklatur im weiteren Verlauf, sollen an dieser Stelle einige Definitionen und Erläuterungen vorgestellt werden.

Als Adsorptionsenergie eines Adsorbaten auf einem Substrat wird die Energie bezeichnet, die notwendig ist, um das Molekül aus der Gasphase in seine endgültige Adsorptionsposition zu bringen. Sie berechnet sich aus der Gesamtenergie des Adsorbat/Substrat Systems  $E_{ads/substr}$ , der Energie des Substrats in seiner ungestörten Geometrie  $E_{substr}$  sowie den Referenzenergien der Adsorbate in der Gasphase  $E_{ads,\alpha}^{gas}$  und deren Anzahl  $n_\alpha$  auf der Oberfläche (Abbildung 3.13):

$$E_{ad} = E_{ads/substr} - E_{substr} - \sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{ads,\alpha}^{gas} \quad , \quad \sum_{\alpha} n_{\alpha} = N, \quad (3.113)$$

wobei  $\alpha$  die unterschiedlichen Arten der Adsorbate bestimmt. Durch die anschließende Division des Ausdrucks durch die Gesamtzahl an Adsorbaten  $N$  ergibt sich folglich die Adsorptionsenergie pro Molekül. Im Falle einer chemischen Veränderung der Moleküle während der Adsorption, müssen die so entstandenen Produkte ebenfalls mitberücksichtigt werden. Beispielsweise kommt es während der Adsorption der

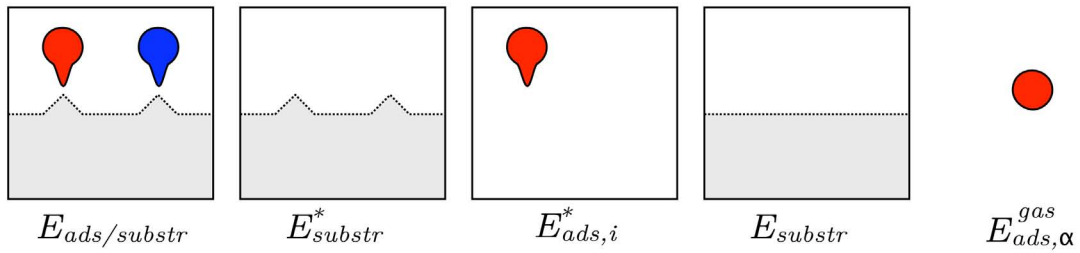


Abbildung 3.13: Illustration der für die Energieanalyse notwendigen Systeme.

Aminosäure Glyzin zu einer Deprotonierung, d.h. ein in der Gasphase gebundener Wasserstoff verlässt aufgrund der Reaktion mit der Oberfläche das Molekül als  $H_2$ . Um eine Zerlegung der Adsorptionsenergie in ihre Einzelbeiträge zu ermöglichen, seien nun drei weitere wichtige Kenngrößen vorgestellt.

Nicht zu verwechseln ist die soeben vorgestellte Adsorptions- mit der Bindungsenergie. Diese spiegelt die rein chemische Energie der Bindung zur Oberfläche wider und setzt sich aus den einzelnen Bindungsenergien der Adsorbate zusammen. Sie wird durch die Energien des Substrats  $E_{substr}^*$  und der Adsorbate  $E_{ads,i}^*$  in ihren aktuellen Bindungspositionen unter Anwesenheit des jeweils anderen sowie durch die Adsorbatsysteme  $E_{ads/substr,i}$  mit jeweils nur einem anwesenden Molekül in gleicher Geometrie wie im Gesamtsystem bestimmt:

$$E_{bind} = \sum_i E_{bind,i} = \sum_i (E_{ads/substr,i}^* - E_{substr}^* - E_{ads,i}^*). \quad (3.114)$$

Zusätzlich zur Bindungsenergie wird das Adsorbatsystem ebenfalls durch die Deformationsenergie, die nötig ist, um die Konstituenten in ihre endgültige Bindungsposition zu bringen, sowie durch die Wechselwirkungsenergie, der auf dem Substrat befindlichen Adsorbate untereinander, charakterisiert:

$$E_{def} = (E_{substr}^* - E_{substr}) + \left( \sum_i^N E_{ads,i}^* - \sum_{\alpha} n_{\alpha} E_{ads,\alpha}^{gas} \right), \quad (3.115)$$

$$E_{ww} = E_{ads/substr} - \sum_i^N E_{ads/substr,i}^* + (N - 1) E_{subs}^*. \quad (3.116)$$

Die somit definierten Kenngrößen sind über die Adsorptionsenergie miteinander verknüpft und stellen folglich dessen Bestandteile dar:

$$E_{ad} = E_{bond} + E_{def} + E_{ww}. \quad (3.117)$$

Durch die soeben vorgestellten Definitionen soll im weiteren Verlauf dieser Arbeit zwecks Übersichtlichkeit auf die Angabe der spezifizierten Ausdrücke dieser Größen verzichtet werden.

### 3.5 Technische Parameter

Um nicht in jedem Kapitel die benutzten Parameter der Berechnungen wieder aufzugreifen, soll an dieser Stelle zusammenfassend dessen Bestimmung erfolgen.

Alle im Rahmen dieser Arbeit vorgestellten ab-initio Rechnungen wurden mit Hilfe der in dem Vienna Ab-Initio Simulation Package (VASP) [100] implementierten Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Zur Beschreibung der Austausch-Korrelation wurde hierbei das Gradienten-Korrigierte Funktional PW91 verwendet [148]. Eine Beschreibung der Elektron-Ion Wechselwirkung erfolgte durch die Projector-Augmented-Wave (PAW) Methode [101]. Aufgrund der Weichheit dieser Pseudopotentiale wurde der Basissatz der ebenen Wellen bis zu einer Energie von  $E_c = 340 \text{ eV} = 25 \text{ Ry}$  entwickelt. Es sei angemerkt, dass dieser Wert numerisch auskonvergierte Resultate für die Gesamtenergie sowie deren abgeleitete Größen für die in dieser Arbeit vorgestellten Systeme liefert. Nur die in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Rechnungen für den Vergleich zwischen Glyzin und Phenylglyzin wurden mit einem Energie-Cutoff von  $E_c = 400 \text{ eV} = 29.4 \text{ Ry}$  durchgeführt. Die molekularen sowie die Oberflächenstrukturen werden für Hellmann-Feynman Kräfte unterhalb von  $30 \text{ meV/\AA}$  als im Gleichgewicht befindlich betrachtet. Die dieser Arbeit zugrunde liegenden Rechnungen wurden in ihrer Gesamtheit mit Hilfe der in Kapitel 3.1.4 vorgestellten Superzellenmethode durchgeführt.

Das Substrat Kupfer wird innerhalb der gesamten Abhandlung mit der theoretisch errechneten Gitterkonstante  $a_{Cu} = 3.635 \text{ \AA}$  beschrieben<sup>8</sup>. Für dessen Oberflächen wurden sechs atomare Schichten zuzüglich einer Vakuumregion von  $20 \text{ \AA}$  gewählt, wobei die Fixierung der untersten Reihe hier während struktureller Optimierungen erfolgte. Zwecks einer Vermeidung ungewollter Wechselwirkungen mit den Nachbarzellen innerhalb der im weiteren Verlauf beschriebenen Adsorptionsprozesse ist ein derart großer Vakuumabstand notwendig.

Die Rechnungen zu Silber und Gold werden mit der theoretischen Gitterkonstante von  $a_{Ag} = 4.157 \text{ \AA}$  und  $a_{Au} = 4.175 \text{ \AA}$  durchgeführt. Die Beschreibung der Ag(110) Oberfläche erfolgt ebenfalls mit sechs Lagen zuzüglich einer Vakuumregion von  $22 \text{ \AA}$ . Bei der Au(111) Oberfläche hingegen ist die Anzahl auf zwei beschränkt und ein Vakuumabstand von  $15 \text{ \AA}$  hinzugefügt.

Die Brillouin-Zonen Integration wird in Kapitel 5.1.2 und 6.3 auf einem  $2 \times 2 \times 1$  und in Kapitel 6.2 auf einem  $1 \times 2 \times 1$  Gitter durchgeführt. Im Falle des Glyzin-/Phenylglyzin-Vergleichs aus Kapitel 4.2.2 hingegen wird ein  $4 \times 4 \times 1$  Gitter verwendet. In Kapitel 5.2 ist die Integration auf den  $\Gamma$ -Punkt beschränkt.

Die jeweils benutzten Größen der Oberflächenperiodizität sind aufgrund der Variation dieser in den zugehörigen Kapiteln aufgeführt.

---

<sup>8</sup>Die Vinet-Zustandsgleichung [199] der Freien Energie  $F(T, V)$  ermöglicht durch Variation der Gitterkonstante  $a$  und den resultierenden Gesamtenergien  $E_g(a)$  die Bestimmung der Gleichgewichtsgitterkonstante.



# Kapitel 4

## Die Konstituenten

Nach einer Einführung in die dieser Arbeit zugrunde liegenden Methoden sollen im weiteren Verlauf die molekulare Selbstorganisation anhand des in Kapitel 2 erwähnten Modellsystems sowie weitere Beispiele näher untersucht werden. Aus diesem Grund widmet sich das vorliegende Kapitel zunächst einer kurzen Vorstellung der beteiligten Konstituenten der Systeme in Form der Substrate Kupfer, Silber und Gold sowie der Adsorbate Adenin, Phenylglyzin, Glutaminsäure, Cyanur- (CYA), Diethylbarbitur- (DEB) und Butylcyanursäure (BuCYA).

### 4.1 Substrate

#### 4.1.1 Kupfer

Der etymologische Ursprung des Wortes Kupfer liegt im lateinischen „cuprum“, was soviel bedeutet wie „von Zypern stammendes Erz“ [28]. Neben Gold und Zinn gehört Kupfer zu den ersten, von der Menschheit im Zuge ihrer Evolution entdeckten, Metallen. Aufgrund seiner leichten Verarbeitbarkeit wurde es bereits von den ersten bekannten Kulturen vor etwa 10.000 Jahren verwendet. Heutzutage kommt Kupfer in den unterschiedlichsten Bereichen zum Einsatz. So wird es etwa zur Herstellung von Münzen, Sanitärinstallationen, Schmuck, Besteck, Kunstgegenständen, Musikinstrumenten sowie zur Stromleitung verwendet, um nur einige Beispiele zu nennen. Aufgrund der relativ inerten Oberfläche wird Kupfer darüber hinaus häufig zur Untersuchung von molekularen Selbstorganisationen auf festen Oberflächen genutzt.

Bei Kupfer handelt es sich um ein Übergangsmetall der 4. Reihe, welches in der einatomigen primitiven fcc-Einheitszelle („face-centered cubic“) auskristallisiert. Die errechnete Bandstruktur aus den Kohn-Sham-Energien in Abbildung 4.2 steht qualitativ in sehr guter Übereinstimmung mit den experimentellen Daten [191, 163, 94, 47, 37, 38, 39, 46, 116, 77]. Da es sich bei Kupfer um ein Metall han-

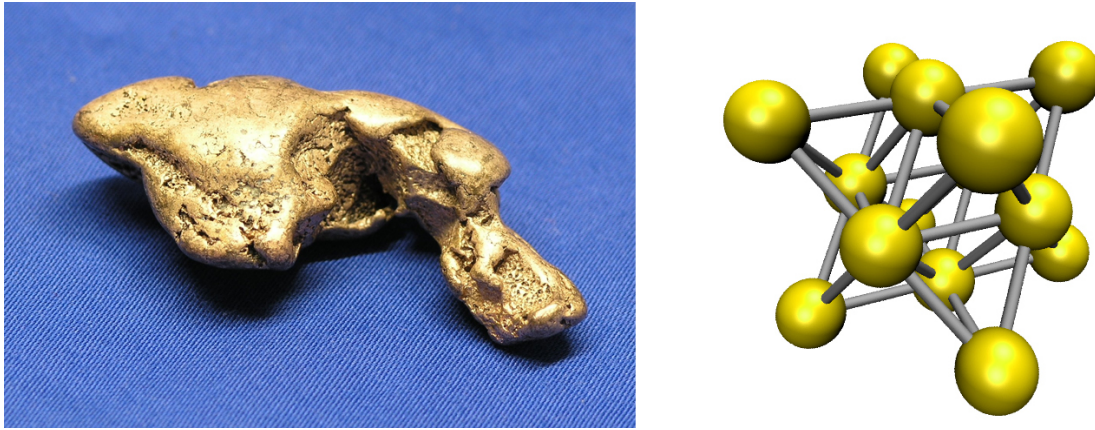


Abbildung 4.1: links: Kupfer Nugget (ca. 25g) [211, Ikiwaner]. Rechts: Volumenkristall von Kupfer in der fcc-Einheitszelle.

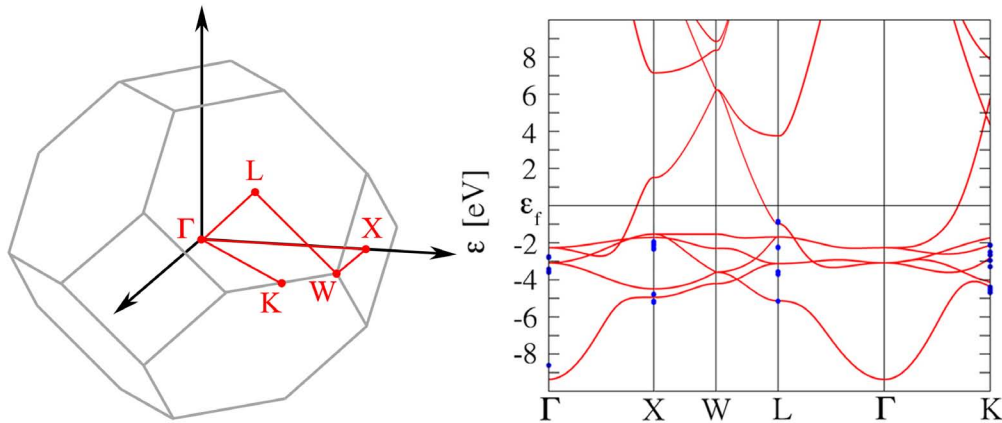


Abbildung 4.2: links: Erste Brillouin-Zone des fcc-Gitters mit Hochsymmetriepunkten. Rechts: Mit VASP errechnete Bandstruktur von Kupfer, wobei die blauen Punkte die experimentellen Ergebnisse [191, 163, 94, 47, 37, 38, 39, 46, 116, 77] darstellen.

delt, besitzt es im Gegensatz zu Isolatoren oder Halbleitern keine Bandlücke und die Fermienergie wird von einer der elektronischen Einteilchenenergien geschnitten. Dies führt dazu, dass für eine akkurate Berechnung der Ladungsdichte mehr  $k$ -Punkte benötigt werden als beispielsweise im Falle von Halbleitern. Da die erste Summe des Terms der Gesamtenergie (Gleichung (3.33)) über die besetzten Zustände der Kohn-Sham-Energien läuft, ist ein feineres Sampling des  $k$ -Raums nötig, um die Gesamtenergie möglichst exakt zu berechnen. Hierbei ist eine Anzahl von  $8^3$  Monkhorst-Pack- $k$ -Punkten notwendig, um den Volumenkristall von Kupfer als auskonvergiert zu bezeichnen. Da sich allerdings im Folgenden die Größe der Superzelle stark verändert, wird die Anzahl der  $k$ -Punkte abhängig vom System gewählt und

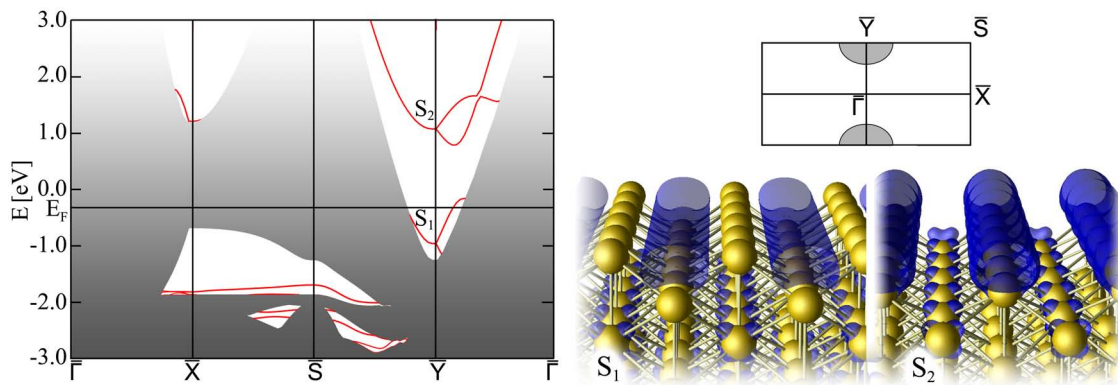


Abbildung 4.3: Projizierte Bandstruktur mit den Oberflächenbändern der Cu(110)-Oberfläche und der Visualisierung der zu dem besetzten und unbesetzten Oberflächenzustand zugehörigen Ladungsdichte im Realraum.

aufgrund der Berechnung einer Oberfläche senkrecht zu dieser auf einen  $k$ -Punkt beschränkt<sup>1</sup>.

Durch die Erzeugung einer Oberfläche verändert sich die elektronische Struktur an deren Grenze zum Vakuum. Die projizierte Bandstruktur dient nun dazu zu analysieren, inwieweit sich durch diese Grenzfläche neue Zustände bilden oder andere verschwinden. Sie erlaubt durch die Projektion der Volumenkristallzustände die Visualisierung von neuen Zuständen innerhalb der Bulk-Bandlücken. Abbildung 4.3 zeigt die projizierte Bandstruktur mit den Oberflächenbändern von Cu(110). Hierbei treten so genannte Oberflächenzustände auf, die als Potentialtopfzustände bezeichnet werden können [15]. Auf der einen Seite sind diese durch die Spiegelpotentialbarriere und auf der anderen Seite durch Bragg-Reflexionen an dem periodischen Potential des Volumenkristalls beschränkt. Im vorliegenden Fall existiert sowohl ein besetzter als auch ein unbesetzter Oberflächenzustand bei  $\bar{Y}$ , wodurch dieser quasi eindimensional ist und in  $[001]$ -Richtung des Substrats verläuft. Die Visualisierung der Zustände mit Hilfe der zugehörigen Ladungsdichte im Realraum wird ebenfalls in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Lokalisierung oberhalb des Substrats aufgrund der Beschränkung in Vakuum- und Volumenkristallrichtung ist deutlich zu erkennen.

### 4.1.2 Silber und Gold

Nach der ausführlichen Behandlung des Substrats Kupfer, sollen nun die beiden ebenfalls verwendeten Substrate Silber und Gold kurz vorgestellt werden. Hierbei handelt es sich um Übergangsmetalle der 5. bzw. 6. Reihe, welche ebenfalls in der einatomigen primitiven fcc-Einheitszelle auskristallisieren. Aufgrund der gleichen

<sup>1</sup>Bei der Berechnung einer Oberfläche verschwindet im Idealfall, d.h. der Vakuumabstand zwischen den Slabs ist groß genug, die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Zellen sowie folglich auch die Dispersion senkrecht zur Oberfläche, was die Beschränkung auf nur einen  $k$ -Punkt in dieser Richtung erlaubt.

Valenzelektronenbesetzung von Kupfer, Silber und Gold, zeigt sich für die Beschreibung des Volumenkristalls der gleiche  $k$ -Punktsatz als auskonvergiert.

Die Silber(110)-Oberfläche wird durch ähnliche Oberflächenzustände wie im Falle von Kupfer charakterisiert. Diese existieren ebenfalls bei  $\bar{Y}$  und zeigen eine quasi eindimensionale Struktur in  $[001]$ -Richtung des Substrats (vgl. Abbildung 4.3).

Da im Folgenden ausschließlich die Au(111) Oberfläche behandelt wird und diese vorwiegend für die zweidimensionale Beschränkung genutzt wird, soll deren elektronische Struktur nicht ausführlich diskutiert werden.

## 4.2 Adsorbate

### 4.2.1 Die DNS-Basis Adenin

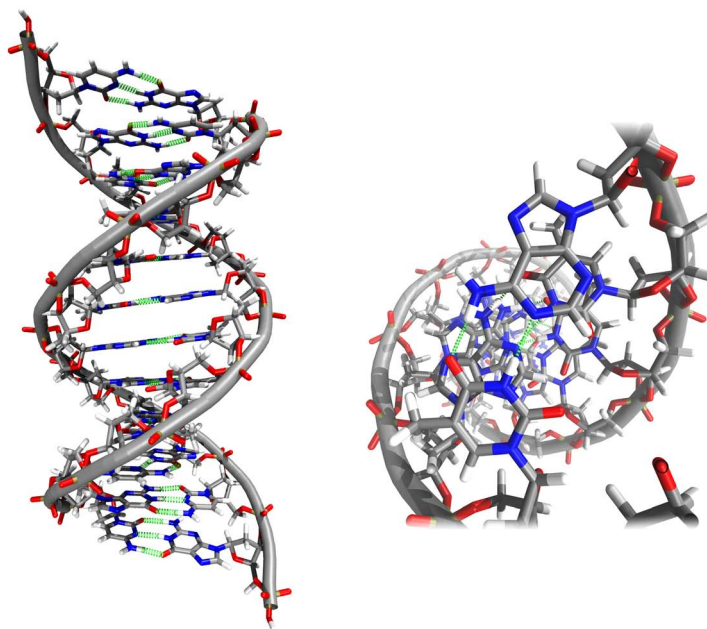


Abbildung 4.4: Modell der Doppelhelix von B-DNS. Die zweifache H-Bindung von Adenin (bzw. Adenosin) und Thymin (bzw. Thymidin) als Bestandteil dieser ist vergrößert dargestellt.

Als eine der vier Nukleinbasen<sup>2</sup> der Desoxyribonukleinsäure (DNS) stellt Adenin zugleich einen der wichtigsten Bausteine des terrestrischen Lebens dar. In diesem Zusammenhang gehört es zu der Gruppe der Purin-Basen und bindet über zwei H-Bindungen zu seinem Partner Thymin. Hier liegt es aufgrund der Bindung an das Zuckermolekül Desoxyribose, welches das Rückrad der DNS bildet, als Desoxyadenosin vor. Neben der Wichtigkeit von Adenin innerhalb der genetischen Kodierung, repräsentiert es als Adenosintriphosphat (ATP) ebenfalls einen entscheidenden Baustein des Energiestoffwechsels der Zelle. Aufgrund der auch beim Aufbau der DNS sichtbaren Komplementarität der DNS-Basen A-G und T-C spielen somit insbesondere DNS-Basen eine grundlegende Rolle in der aktuellen Erforschung von molekularen Selbstorganisationen.

Das Adenin-Molekül ( $C_5N_5H_5$ ) besteht aus einem Fünf- und einem Sechsnachbar-Ring, der sich aus Kohlenstoff und Stickstoff zusammensetzt (Abbildung 4.5). Es liegt in der Gasphase vollständig flach vor und weist eine mit der  $C_s$ -Symmetrie korrespondierende Spiegelebene auf. Da das Molekül in diesem Fall achiral ist, lässt dies auf ein prochirales Verhalten während der Adsorptionsprozesse schließen, da hier

<sup>2</sup>Die vier Nukleinbasen der DNS sind Adenin, Thymin, Cytosin und Guanin.

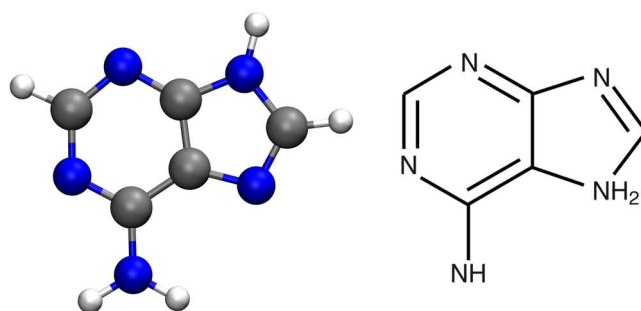


Abbildung 4.5: Ball-and-Stick-Modell von Adenin sowie dessen schematische Struktur.

die Symmetrie aufgrund der Oberfläche gebrochen werden kann [34]. Die Adsorption von Adenin auf Cu(110) soll im weiteren Verlauf Gegenstand der Betrachtung sein. Hierbei erfolgt zunächst eine Konzentration auf die Beschreibung der Einzelmoleküladsorption, um im Folgenden die experimentell beobachtete Dimeradsorption kurz beschreiben zu können.

Preuss et. al. [160] untersuchten bereits 2005 die Adsorption von Adenin auf dem Substrat Kupfer und konnten nachweisen, dass sich die Adsorption auf eine wechselseitige Polarisierung sowie induzierte Bildladungen zurückführen lässt. Hierbei polarisieren sich die Aminogruppe<sup>3</sup> des Adenins und das Substrat gegenseitig, während sie sich bis zur endgültigen Adsorptionsposition nähern. Beginnend mit einer Induzierung einer Spiegelladung im Substrat, rehybridisiert sich der Stickstoff der Aminogruppe von  $sp^2$  zu  $sp^3$ , um einen einfachen Ladungstransfer zur Unterseite des Moleküls zu ermöglichen. Dieser wiederum induziert einen Dipol im Substrat, welcher ein attraktives Potential für das Molekül darstellt. Die errechnete Adsorptionsenergie liegt bei  $E_{ad} = -0.34$  eV. Hierbei ist anzumerken, dass die untersuchte Molekülorientierung in diesem Fall zu einer Bindung mit ausschließlich einem Stickstoffatom führt. Durch die Rehybridisierung wird das in der Gasphase flach vorliegende Molekül gekippt und bindet somit nicht flach auf der Oberfläche.

Vergleicht man nun allerdings die laterale Molekülorientierung mit der mikroskopischen Interpretation des Experimentes in Abbildung 2.4, wird deutlich, dass es sich hierbei um verschiedene Ausrichtungen handelt. Die im Experiment beobachtete laterale Orientierung für den Dimer soll somit auf die Einzeladsorption übertragen werden. Die berechnete Adsorptionsenergie beläuft sich in diesem Fall auf  $E_{ad} = -0.76$  eV und zeigt folglich eine deutliche Erhöhung im Vergleich zur ersten Molekülorientierung auf. Letztere ist auf die Bindung eines weiteren Stickstoffs zum Substrat zurückzuführen. Der kovalente Anteil der beiden Bindungen lässt sich anhand der Ladungsdichtedifferenzen aus Abbildung 4.6 visualisieren, wobei angemerkt sei, dass es sich hier um einen relativ geringen Isoflächenwert handelt (vgl.

<sup>3</sup>Als Aminogruppe wird die  $\text{NH}_2$ -Gruppe des Moleküls bezeichnet.



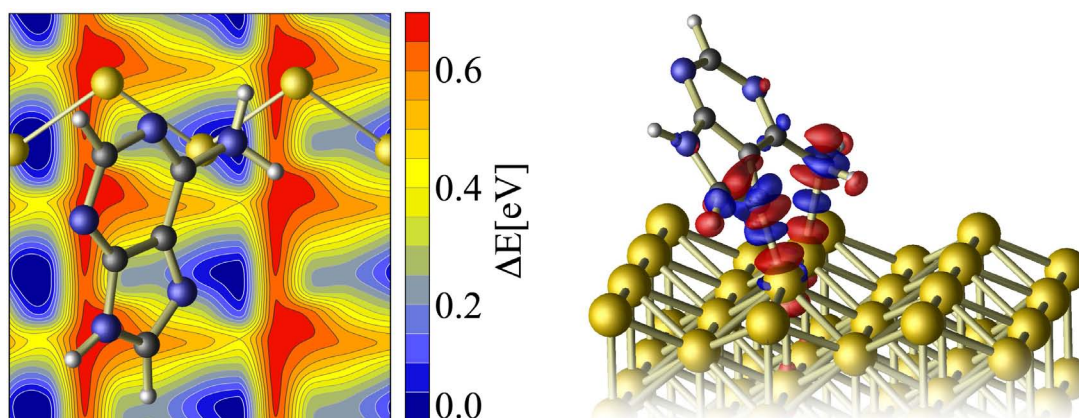


Abbildung 4.6: Links: Potentialenergieoberfläche für das Adeninmolekül während der Adsorption auf Cu(110). Der Stickstoff der Aminogruppe ist als Zeiger zu verwenden. Rechts: Ladungsdichtedifferenzen des über zwei Atome zur Oberfläche gebundenen Adenins (Isoflächenwert:  $\pm 0.02e/\text{\AA}^3$ ).

Kapitel 3.3.2). Nichtsdestoweniger zeigt die Polarisierung von Ladungen die eindeutige Ausbildung einer zweiten Bindung.

Um einen Eindruck hinsichtlich der Beweglichkeit des Moleküls auf der Oberfläche zu gewinnen, ist in Abbildung 4.6 ebenfalls die so genannte Potentialenergieoberfläche (PES) dargestellt. Diese wurde durch systematisches Abfahren des Moleküls über die Oberfläche berechnet. Hierbei wurde der Stickstoff der Aminogruppe in lateraler Position an den einzelnen Gitterpositionen fixiert, während das restliche System (abgesehen von der untersten Schicht an Kupferatomen) frei relaxierte. Es ist eine ausgeprägte Barriere von 0.8 eV zu erkennen, die zu einer starken Einschränkung des Moleküls in lateraler Bewegung führt. Das auf der Graphitoberfläche überwiegend durch van-der-Waals-Wechselwirkungen gebundene Adenin hingegen, weist lediglich eine Barriere von kleiner als 0.1 eV auf [140] und wird somit weitaus weniger in seiner lateralen Bewegung behindert. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zwischen der vorliegenden metallischen Kupferoberfläche und der ebenfalls häufig für die Untersuchung von Selbstorganisationsprozessen eingesetzten inerten Graphitoberfläche dar. Die niedrige Bewegungsfreiheit auf der Kupferoberfläche wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit einen zentralen Stellenwert einnehmen.

Wie in Kapitel 2.3 bereits erwähnt, kommt es durch die Adsorption von Adenin auf der Cu(110)-Oberfläche zur Ausbildung von in  $[\pm 1,2]$ -Richtung orientierten Ketten. Ab-initio Untersuchungen von Preuss et. al. [159] zeigen, dass es sich hierbei um Adenin-Dimere handelt, die durch den adsorptionsbedingten Bruch der Symmetrie eine chirale Eigenschaft angenommen haben (vgl. Abbildung 2.4). Die vorgeschlagene Drei-Schritt-Reaktion beginnt mit der Formation von stabilen Dimeren in der Gasphase, welche anschließend adsorbieren und sich schließlich zu Dimerketten zusammenfinden. Aufgrund der gewölbten PES lässt sich dieser Formationsprozess als ein “click”-Mechanismus bezeichnen: die Stickstoffe des Adenin binden zu den bevor-

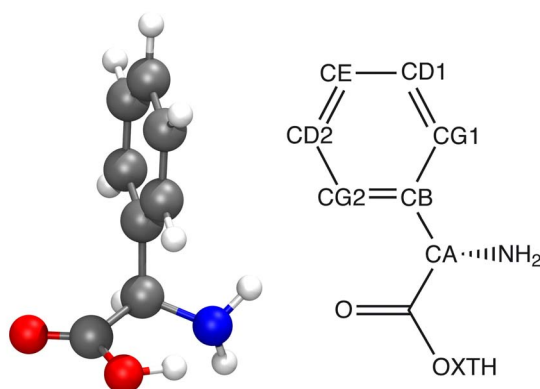


Abbildung 4.7: Ball-and-Stick-Modell von Phenylglyzin sowie dessen schematische Struktur.

zugten Kupfer “atop”-Positionen und arretieren somit die Dimere. Durch die Nähe und Orientierung der Moleküle kommt es nicht nur zur Ausbildung von H-Bindungen innerhalb, sondern auch zwischen den benachbarten Dimeren.

## 4.2.2 Die Aminosäure Phenylglyzin

Phenylglyzin gehört zur Gruppe der  $\alpha$ -Aminosäuren<sup>4</sup> und ist nicht proteinogen, d.h. es ist kein Proteinbaustein. Als Grundlage des berühmten Färbestoffes Indigo sowie als Bestandteil von Medikamenten, liefert es jedoch einen entscheidenden Beitrag zum täglichen Leben. Aufgrund der intrinsischen Chiralität des Moleküls eignet es sich im Gegensatz zur prochiralen einfachsten Aminosäure Glyzin zur Untersuchung von enantiomerischen Wechselwirkungen während Adsorptionsprozessen.

Die  $\alpha$ -Aminosäure Phenylglyzin ( $C_8H_9NO_2$ , Abbildung 4.7) wird durch den Phenylring als dritte funktionelle Gruppe charakterisiert, deren Existenz die intrinsische Chiralität des Moleküls ermöglicht (Abbildung 4.8). Im Folgenden soll nun zunächst die Einzelmoleküladsorption kurz vorgestellt werden, um im Anschluss mit Hilfe einer höheren Bedeckung an einem Vergleich zwischen Glyzin und Phenylglyzin den Unterschied zwischen dem prochiralen und chiralen Charakter von Molekülen zu verdeutlichen.

Experimentelle Untersuchungen der Adsorption von reinem Phenylglyzin auf der Cu(110)-Oberfläche mit Hilfe von “low energy electron spectroscopy” (LEED) [35] und “vibrational electron energy loss spectroscopy” (EELS) [33] zeigen, dass enantiopures Phenylglyzin eine Oberflächenperiodizität in Abhängigkeit der Chiralität von  $\begin{pmatrix} 5 & -(+)^3 \\ 4 & +(-)^1 \end{pmatrix}$  ausbildet. Durch die Adsorption eines Racemats hingegen, kommt es

<sup>4</sup>Als  $\alpha$ -Aminosäure werden diejenigen Moleküle bezeichnet, die eine Aminogruppe ( $-NH_2$ ) sowie eine Carboxylgruppe ( $-COOH$ ) besitzen, die über einen Kohlenstoff direkt miteinander verbunden sind. An diesem befindet sich zusätzlich eine Restgruppe, die in der einfachsten  $\alpha$ -Aminosäure Glyzin ein Wasserstoffatom darstellt.



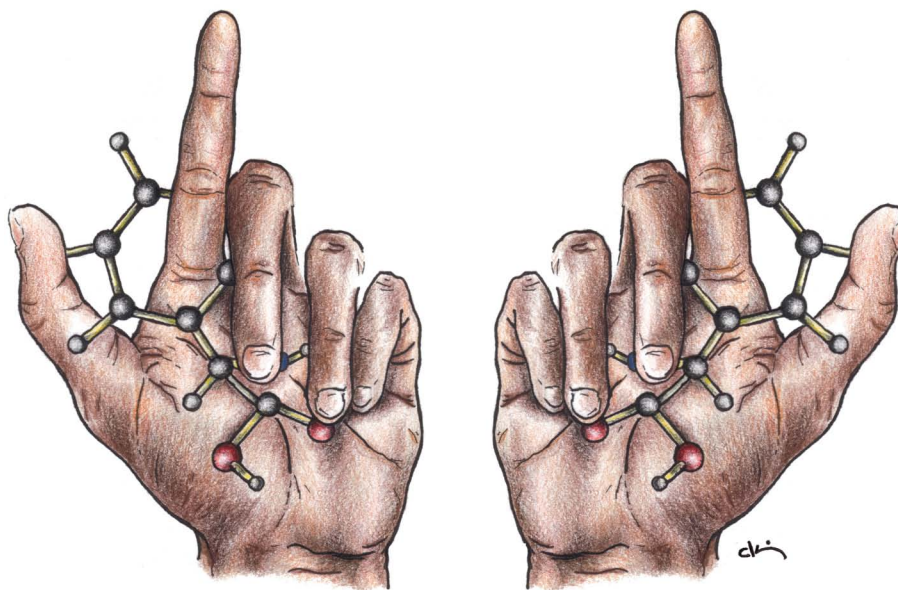


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der Chiralität von Phenylglyzin aufgrund der durch den Phenylring repräsentierten dritten funktionellen Gruppe.

zu einer Phasenseparation und es werden beide Periodizitäten ausgebildet. Ein anschließendes Erhitzen des Adsorbatsystems auf 420 K hat einen Phasenübergang in eine  $(3 \times 2)$  Periodizität zur Folge. Hierbei existiert jedoch Unklarheit hinsichtlich der Separation der Phasen zwischen den beiden Chiralitäten. Die theoretische Untersuchung [19] der Einzelmoleküladsorption wird ebenfalls in dieser Periodizität präsentiert.

Phenylglyzin adsorbiert auf dem metallischen Substrat Kupfer (110) in seiner anionischen Form [19, 35]. Aufgrund von Beobachtungen bei “temperature-programmed desorption” (TPD) Experimenten wird angenommen, dass der verbleibende Wasserstoff die Oberfläche als  $H_2$  verlässt [66]. Das Molekül bindet mit dem freien Elektronenpaar des  $sp^3$ -Hybridorbitals der Aminogruppe sowie mit den  $p$ -Orbitalen der Carboxylgruppe kovalent an die Kupferatome. Die Ladungsdichtedifferenz in Abbildung 4.9 bestätigt diesen Sachverhalt. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass es sich hier um einen weitaus höheren Isoflächenwert als im Falle von Adenin handelt (vgl. Abbildung 4.6), was auf einen stärkeren kovalenten Anteil zurückzuführen ist. Der ionische Anteil dieser Bindung ist repulsiv und mit 0.42 eV im Vergleich zur Bindungsenergie von  $E_{bind} = -4.10$  eV sehr klein. Die für drei ausgebildete Bindungen relativ kleine Adsorptionsenergie von  $E_{ad} = -1.35$  eV lässt sich auf die hohe Verformung der Konstituenten vom Gasphasenzustand bis hin zur endgültigen Adsorptionsposition (2.75 eV) zurückführen.

Die PES für das Phenylglyzin weist mit ca. 1 eV ähnlich hohe Barrieren wie im Falle von Adenin auf (vgl. Abbildung 4.9). Somit fungiert auch hier das Substrat als Schachbrett, welches die Moleküle an bevorzugten Adsorptionspositionen arretiert.

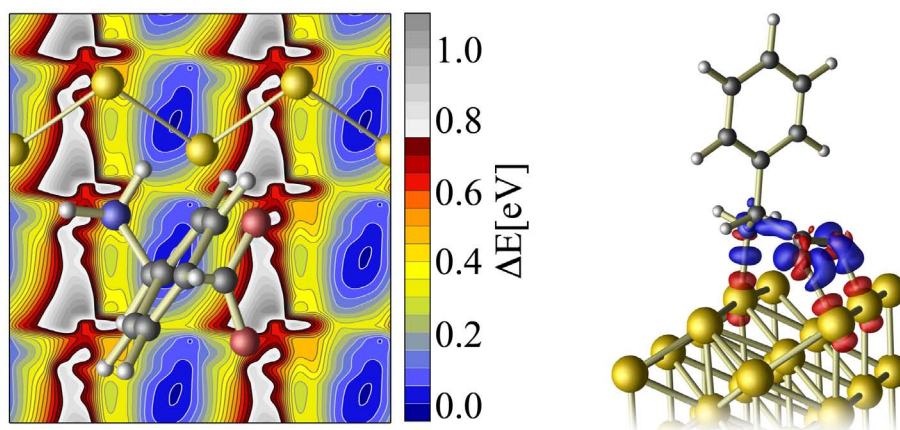


Abbildung 4.9: Links: PES für das Molekül Phenylglyzin während der Adsorption auf Cu(110). Der zentrale Kohlenstoff  $C_\alpha$  ist als Zeiger zu verwenden. Rechts: Ladungsdichtedifferenzen des zur Oberfläche gebundenen Phenylglyzins (Isoflächenwert:  $\pm 0.05 e/\text{\AA}^3$ ).

Im Übergang zu einer Adsorptionsbedeckung von einer Monolage (ML) innerhalb der  $(2 \times 3)$  Periodizität [21] befinden sich nun zwei Moleküle in der Einheitszelle. Phenylglycin bevorzugt energetisch die homochirale Bedeckung, welche somit zu einer Phase-separation während der Adsorption mit einem Racemat führt. Die Präferenz der homochiralen Bedeckung ist auf die höhere Wechselwirkungsenergie im Vergleich zur heterochiralen Phase mit  $\Delta E_{WW} = E_{WW,homo} - E_{WW,hetero} = -0.28 \text{ eV}$  zurückzuführen (Abbildung 4.10). Unter Verwendung der Baderanalyse zur Charakterisierung der H-Bindung sowie der visuellen Klassifizierung mit Hilfe der Ladungsdichtedifferenzen zeigt sich, dass vorwiegend zwei dominante H-Bindungen ausgebildet werden:  $\text{NH1-O}$  und  $\text{NH3-O}$  für die homochirale sowie  $\text{CH1-O}$  und  $\text{CH2-O}$  für die heterochirale Bedeckung. Die Ausbildung der stärkeren  $\text{NH-O}$  H-Bindungen erklärt somit die Präferenz.

Die Adsorption von einer Monolage prochiralem Glyzin auf dem gleichen Substrat führt ebenfalls zu einer  $(2 \times 3)$  Oberflächenperiodizität. Es sei darauf hingewiesen, dass das Molekül durch die Symmetriereduzierung aufgrund der Adsorption einen chiralen Charakter aufweist. Im Gegensatz zu Phenylglyzin präferiert diese einfachste Aminosäure allerdings die heterochirale Bedeckung [192, 164]. Dies lässt die Frage nach dem Grund für eine Änderung des Adsorptionszenarios durch die Anwesenheit einer funktionellen Gruppe, die nicht an der Bindung beteiligt ist, aufkommen. Unterscheiden sich die Einzelmoleküladsorptionsgeometrien im Allgemeinen nicht wesentlich voneinander (Abbildung 4.12), so ändert sich dies bei der höheren Bedeckung von einer Monolage (Abbildung 4.11). Hier zeigen die Baderanalyse sowie die Ladungsdichtedifferenzen eine Ausbildung von drei dominierenden H-Bindungen ( $\text{NH1-O}$ ,  $\text{NH2-O}$  und  $\text{NH3-O}$ ), was zu einer Erhöhung der Wechselwirkungsenergie im Vergleich zur homochiralen Phenylglyzin-Bedeckung um  $\Delta E_{WW} = E_{WW,gly,hetero} - E_{WW,pgl,homo} = -0.17 \text{ eV}$  führt. Es ist deutlich zu erkennen,

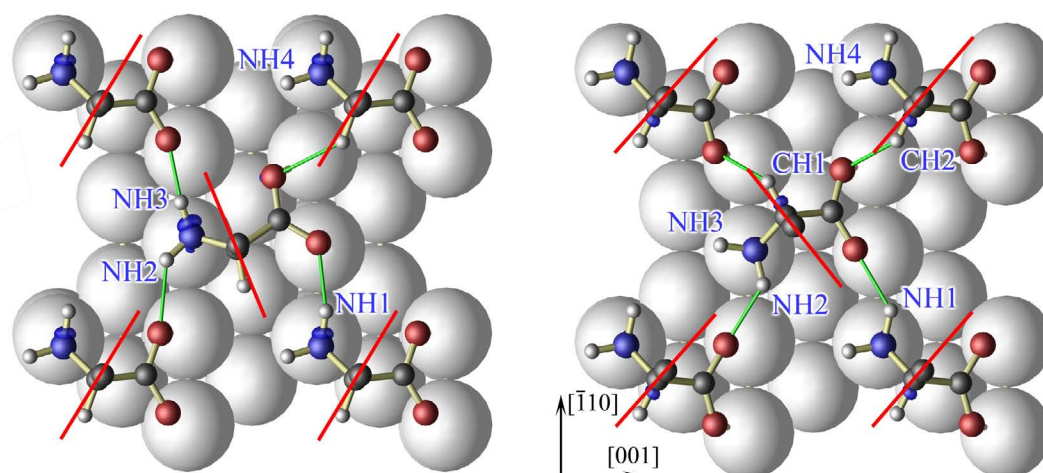


Abbildung 4.10: Homo- (links) und heterochirale (rechts) Bedeckung von Phenylglyzin. Die Phenylgruppen (rot) sowie mögliche H-Bindungen (grün) sind mit Linien gekennzeichnet. Diese erfüllen folgende geometrische Kriterien: (i)  $d(D - A) < 3.00 \text{ \AA}$  und (ii)  $\angle(D - H \cdots A) > 130^\circ$  (D: Donator, A: Akzeptor). Des Weiteren ist die Gesamtladungsdichtedifferenz mit Elektronenanhäufung (blau) und Elektronenverarmung (rot) visualisiert; Isoflächenwert:  $\pm 0.04e/\text{\AA}^3$ , wobei darauf hingewiesen wird, dass bei diesem Isoflächenwert keine Verarmungen zu erkennen sind.

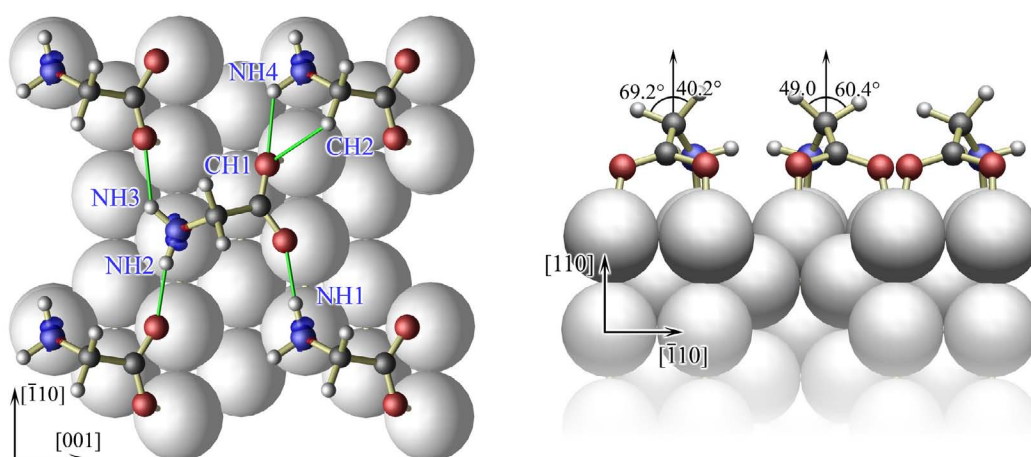


Abbildung 4.11: Heterochirale Bedeckung von Glyzin. Mögliche H-Bindungen sind in grün gekennzeichnet (vgl. Abbildung 4.12). Des Weiteren ist die Gesamtladungsdichtedifferenz mit Elektronenanhäufung (blau) und Elektronenverarmung (rot) visualisiert; Isoflächenwert:  $\pm 0.04e/\text{\AA}^3$ , wobei darauf hingewiesen wird, dass bei diesem Isoflächenwert keine Verarmungen zu erkennen sind. Die Seitenansicht verdeutlicht anhand der Winkel die Heterochiralität der Bedeckung.

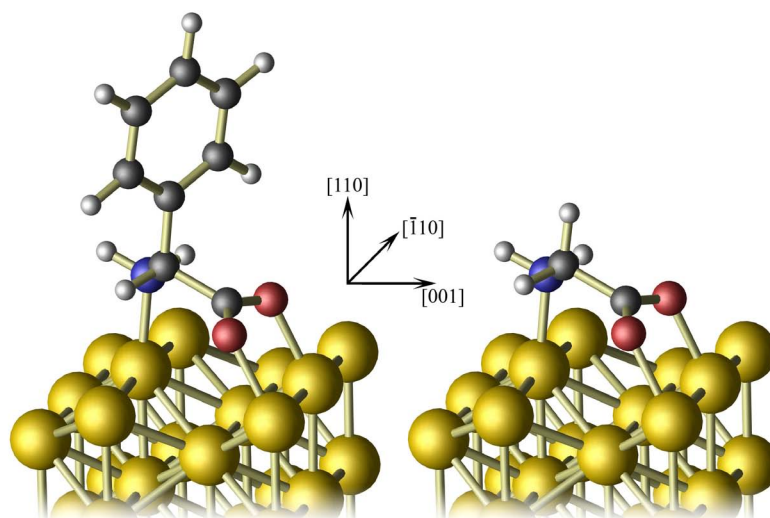


Abbildung 4.12: Adsorptionsgeometrien von Phenylglyzin bzw. Glyzin auf Cu(110).

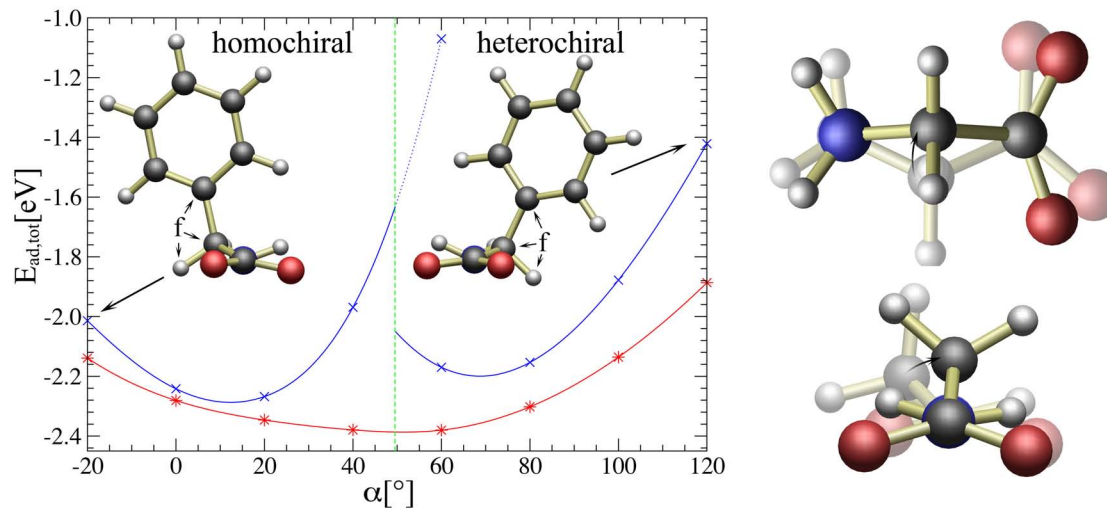


Abbildung 4.13: Oberflächenenergetik in Abhängigkeit des molekularen Neigungswinkels für Glyzin (rot) und Phenylglyzin (blau). Die grüne Linie repräsentiert die Grenze zwischen der homo- und heterochiralen Oberfläche. Der Vergleich des Neigungswinkels der stabilen Glyzinstruktur mit der von Phenylglyzin übertragenen (transparent) ist ebenfalls visualisiert.



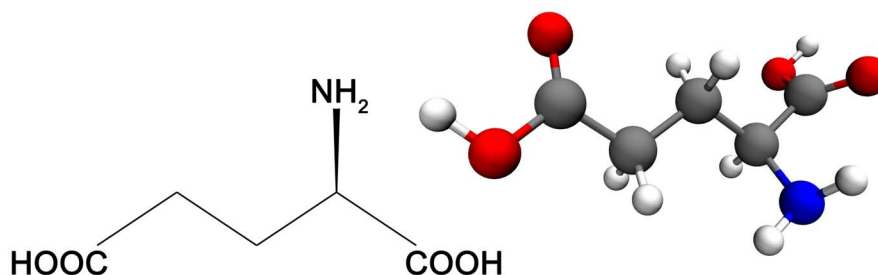


Abbildung 4.14: Ball-and-Stick Modell der Glutaminsäure sowie deren schematische Struktur.

dass sich das zweite Molekül innerhalb der Einheitszelle stark nach oben dreht, um diese Ausbildung zu erlauben. Wird nun der Winkel zwischen der Hauptmolekülebene und der Oberfläche als Reaktionskoordinate verwendet, zeigt sich der Unterschied zwischen einem chiralen und prochiralen Molekül (Abbildung 4.13): Während es für Glyzin prinzipiell möglich ist, durch Rotation zwischen der homo- und heterochiralen Bedeckung zu wechseln, wird Phenylglyzin durch die Anwesenheit des Phenylrings bei diesem Vorhaben behindert. Dieser Sachverhalt wird im Reaktionsdiagramm in Form einer unüberwindbaren Barriere dargestellt. Letztlich wird Phenylglyzin in seiner Rotationsfreiheit so stark behindert, dass die Ausbildung einer weiteren starken NH-O Bindung, wie im Falle von Glyzin, nicht mehr möglich ist. Der Sachverhalt zeigt, dass trotz der adsorptionsbedingten Chiralität von Glyzin der achirale Charakter eine relativ flache Energielandschaft für den Wechsel zwischen homo- und heterochiralen Bedeckungen zulässt. Für Phenylglyzin hingegen trifft dies aufgrund der zusätzlichen Phenylgruppe und der folglich intrinsischen Chiralität nicht zu.

### 4.2.3 Die Aminosäure Glutaminsäure

Glutaminsäure gehört wie Phenylglyzin ebenfalls zu den  $\alpha$ -Aminosäuren, ist aber als Bestandteil fast aller Proteine proteinogen. Insbesondere fördert die Glutaminsäure die Verwertung von Kohlenhydraten im Gehirn und stellt die einzige Aminosäure dar, die im Gehirn oxidiert, transaminiert, amidiert und decarboxyliert wird [28]. Folglich repräsentiert sie eine wichtige Komponente des terrestrischen Lebens.

Aufgrund der ausführlichen Diskussion der Aminosäure des vorausgegangenen Kapitels, sollen an dieser Stelle die Erläuterungen kurz gehalten werden. Die  $\alpha$ -Aminosäure Glutaminsäure ( $C_5H_9NO_4$ , Abbildung 4.14) stellt ebenfalls ein intrinsisches chirales Molekül dar, welches aufgrund seiner Basis, d.h. der Amino- und Carboxylgruppe, ähnlich an die Oberfläche bindet wie Glyzin und Phenylglyzin. Die Einzelmoleküladsorption auf Ag(110) wird innerhalb einer  $(4 \times 4)$  Periodizität mit verschiedenen Startgeometrien durchgeführt, wobei Abbildung 4.15 die mit  $E_{ad} = -0.80$  eV stabilste Adsorptionsstruktur zeigt.

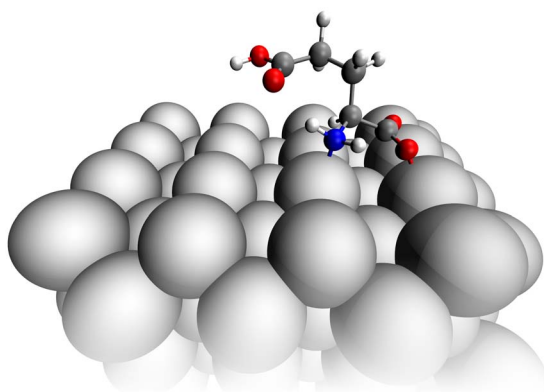


Abbildung 4.15: Einzelmoleküladsorptionsstruktur von Glutaminsäure auf Ag(110).

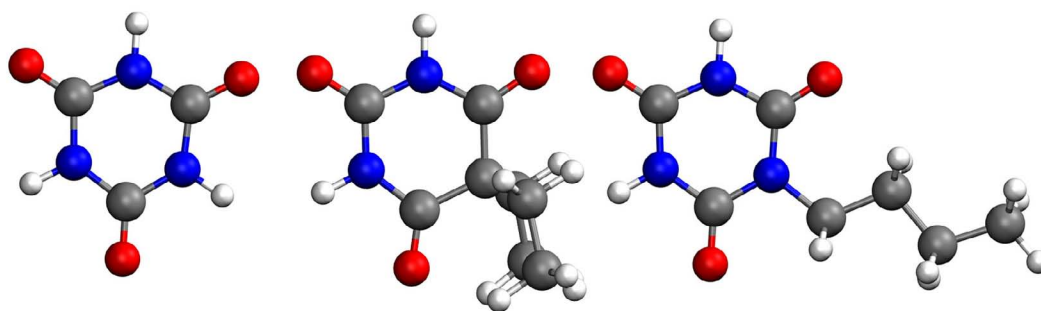


Abbildung 4.16: Ball-and-Stick Modelle für CYA, DEB und BuCYA.

#### 4.2.4 Die Rosettenmoleküle CYA, DEB und BuCYA

Um die Selbstorganisation von Supramolekülen aus kleinen Bausteinen zu ermöglichen, müssen Letztere näher analysiert und bestimmt werden. Im Kontext der nicht kovalenten Synthese zeigten Rosettenmoleküle wie Cyanur- (CYA), Diethylbarbitur- (DEB) und Butylcyanursäure (BuCYA) hochgradig geordnete Strukturen in 2D sowie 3D [161, 86, 171, 209, 208].

Mit drei NH-Donor- und drei O-Akzeptorgruppen sowie einer dreifachen Symmetrie erlaubt CYA die Ausbildung von jeweils drei H-Bindungen (Abbildung 4.16). Im Falle des DEB-Moleküls wird eine der NH-Donorgruppen durch zwei an ein Kohlenstoff gebundene Alkylgruppen ersetzt. Bei BuCYA wird der Wasserstoff durch einer NH-Donorgruppe durch eine längere Alkylgruppe substituiert. Die hierdurch entstandenen Moleküle unterscheiden sich somit vorwiegend in der Art der Restgruppe, besitzen aber weiterhin ähnliche H-Bindungsmöglichkeiten. Hierbei sei darauf hingewiesen, dass insbesondere bei DEB und BuCYA die gleichen potentiellen H-Bindungsplätze vorliegen.

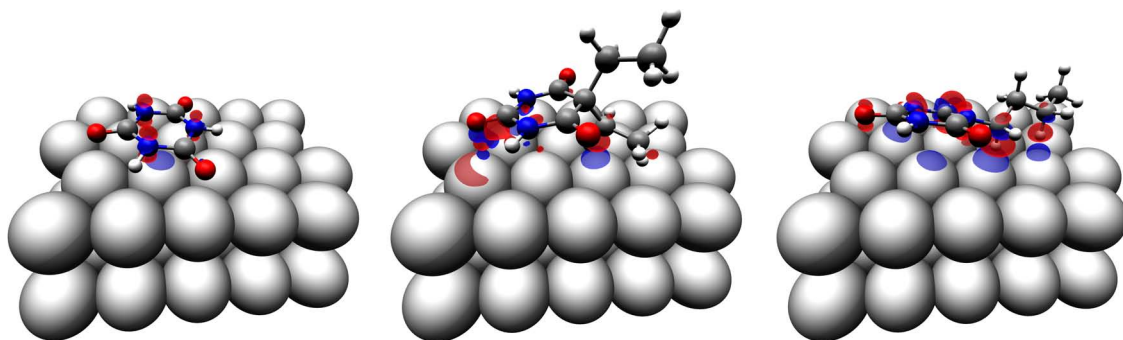


Abbildung 4.17: Ladungsdichtedifferenzen des zur Oberfläche gebundenen CYA-, DEB- und BuCYA-Moleküls (Isoflächenwert:  $\pm 0.005e/\text{\AA}^3$ ).

Die Einzelmoleküladsorption auf der Gold (111) Oberfläche wird innerhalb einer  $\begin{pmatrix} 5 & 0 \\ -2 & 4 \end{pmatrix}$  Periodizität durchgeführt und zeigt die in Abbildung 4.17 dargestellten Adsorptionsstrukturen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die Rechnungen die vdW-Wechselwirkungen im Rahmen des in Kapitel 3.2 vorgestellten Londonschen Dispersionsschemas berücksichtigen. Die somit bestimmten Adsorptionsenergien belaufen sich auf  $E_{ad,CYA}^{DFT+vdW} = -0.49$  eV,  $E_{ad,DEB}^{DFT+vdW} = -0.71$  eV und  $E_{ad,BuCYA}^{DFT+vdW} = -0.80$  eV. Unter Vernachlässigung der vdW-Wechselwirkung hingegen verringern sich diese auf  $E_{ad,CYA}^{DFT} = -0.06$  eV,  $E_{ad,DEB}^{DFT} = -0.14$  eV und  $E_{ad,BuCYA}^{DFT} = -0.15$  eV, wodurch die Notwendigkeit der dispersiven Wechselwirkungen für diese Systeme aufgezeigt wird. Durch die genauere Betrachtung der Ladungsdichtedifferenzen in Form einer kleinen Polarisierung aufgrund des sehr geringen Isoflächenwertes von  $\pm 0.005e/\text{\AA}^3$  wird diese Schlussfolgerung schließlich bestätigt.

## 4.3 Zusammenfassung

Das Kapitel hat einen Überblick über die Wichtigkeit der beteiligten Konstituenten im täglichen Leben aufgezeigt. Während die DNS-Base Adenin prochiral ist, ist die Aminosäure Phenylglyzin intrinsisch chiral. Am Beispiel des Vergleichs von Phenylglyzin und dem prochiralen Glyzin zeigt sich, dass aufgrund der Achiralität von prochiralen Molekülen in der Gasphase ein Übergang von einer Händigkeit zur anderen im adsorbierten Zustand prinzipiell möglich ist. Es sei angemerkt, dass für Adenin in diesem Fall zwecks eines Wechsels der Chiralität eine Rotation um die Aminogruppe um  $180^\circ$  nötig wäre, was jedoch mit einem wesentlich höheren energetischen Aufwand verbunden ist als im Falle von Glyzin. Für die Aminosäure Glutaminsäure wurde sich indessen auf die Vorstellung der molekularen Struktur beschränkt.

Des Weiteren zeigt sich, dass auch das Adsorptionsprinzip der beiden beteiligten Biomoleküle Adenin und Phenylglyzin Unterschiede aufweist: Während sich die Bindung von Adenin vorwiegend auf wechselseitige Polarisierung und induzierte Bildladungen

zurückführen lässt, ist der kovalente Anteil der Bindung für Phenylglyzin dominant. Dennoch fungiert das Substrat Kupfer für beide Moleküle auf eine recht ähnliche Art und Weise als Schachbrett, bei dem die beiden Adsorbate aufgrund der gewölbten PES sehr stark in ihrer lateralen Bewegungsfreiheit eingeschränkt sind.

Die Formation von nicht kovalenten Supramolekülen wird schließlich mit Hilfe der Rosettenmoleküle CYA, DEB und BuCYA ermöglicht. Hier zeigt sich eine fast ausschließlich vdW gestützte Einzelmoleküladsorption auf einer Au(111) Oberfläche.



# Kapitel 5

## Direkte und elektrostatische Wechselwirkungen

Nachdem in den vorherigen Kapiteln die verwendeten Methoden sowie die an den beschriebenen Experimenten beteiligten Konstituenten eine ausführliche Erläuterung erfuhren, soll nun der Fokus auf vorwiegend durch direkte und elektrostatische Wechselwirkungen erzeugte Strukturen gerichtet werden. Beginnend mit der Beantwortung einer der beiden wesentlichen aus dem Experiment von Richardson [36] resultierenden Fragen, soll im späteren Verlauf zusätzlich ein Beispiel für die Erzeugung von Strukturen aufgrund dispersiver Wechselwirkungen aufgezeigt werden.

### 5.1 Chirale Wechselwirkungen

Durch die Koadsorption von Phenylglyzin auf der mit Adenindimer-Ketten belegten Oberfläche kommt es zu einer enantiomerspezifischen Wechselwirkung: die *S*-Form des Moleküls dekoriert ausschließlich die [1,2]-Ketten, während die *R*-Form die gegensätzliche Orientierung wählt [36]. Diese erste Beobachtung von diastereoisomerischer Wechselwirkung auf molekularer Ebene wirft nun die Frage nach deren Ursprung auf. Im vorliegenden Kapitel soll nun zunächst das bereits in der Theorie bekannte Erklärungsmodell vorgestellt werden, um dann im weiteren Verlauf die Analyse des Effekts im Detail aufzeigen zu können.

#### 5.1.1 Das „Dreipunkt-Modell“

Im Jahre 1848 trennte Louis Pasteur mit Hilfe einer Nadel und eines Mikroskops manuell rechts- und linksgedrehte Natrium-Ammonium-Tartrat-Kristalle und beobachtete eine gegensätzliche optische Aktivität von deren Lösungen in Wasser [144]. Seine Schlussfolgerung, dass der Ursprung der Chiralität auf die molekulare Struktur zurückzuführen sei, legte einen Grundstein der modernen organischen Chemie.

Diese erste manuell durchgeführte enantiomerische Trennung ist auf der einen Seite dem Umstand zu verdanken, dass die molekulare Chiralität auf die makroskopische Kristallform übertragen wurde, sowie auf der anderen Seite der Tatsache, dass der ursprüngliche Racemat in einem Konglomerat von homochiralen Partikeln auskristallisiert. Da die grundlegenden Mechanismen bis heute allerdings nicht verstanden sind [142], wird anhand dieses berühmten Experimentes erneut die Wichtigkeit eines grundlegenden Verständnisses für enantiomerische Wechselwirkungen aufgezeigt.

Während in den folgenden 60 Jahren weitere Berichte über die chiralen Auswirkungen auf biochemische Eigenschaften folgten, fand die Chiralität durch die von Abderhalde und Müller im Jahre 1908 durchgeführte Untersuchung [26] des Zusammenhangs zwischen *R*- und *S*-Epinephrin (bzw. Adrenalin) auf den Blutdruck schließlich Einzug in die Pharmaforschung.

Im Jahre 1933 legten Easson and Stedman [52] dann die ersten theoretischen Grundlagen für die enantiomerspezifische Wechselwirkung. Ihr so genanntes „Dreipunkt-Kontaktmodell“ führt die unterschiedlichen Wirkungen von stereochemischen Molekülen innerhalb ihrer pharmazeutischen Wirkung auf das differente Bindungsverhalten an die jeweiligen Enzym- oder Rezeptoroberflächen zurück. Bindet nun ein Enantiomer an ein Molekül oder eine Oberfläche, die einen chiralen Selektor darstellt, ist dem mathematischen Grundprinzip zufolge mindestens eine Anzahl von drei unterschiedlichen Kontaktpunkten der jeweiligen Konstituenten notwendig, um eine chirale Erkennung hervorzurufen. Dieser Sachverhalt wird durch das in Abbildung 5.1 dargestellte Modell aufgezeigt: So stimmen lediglich die funktionellen Gruppen des linken Moleküls mit den dargestellten Bindungspositionen überein, während dies im Falle des rechten Moleküls aufgrund seiner gegensätzlichen Chiralität nicht zutrifft. Oft wird die Erklärung in ihrer modernen Interpretation als „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodell“ bezeichnet [42], um hierdurch die irreführende Bezeichnung „Kontakt“ zu vermeiden. Letztere könnte als attraktive kovalente Bindung interpretiert werden, wobei beispielsweise auch disperse sowie repulsive Wechselwirkungen verantwortlich für enantiomerische Selektion sein können.

Aufgrund der ausschließlichen Betrachtung des Enantiomers sowie des Selektors berücksichtigt das Modell jedoch nicht den ebenfalls möglichen Einfluss der Umgebung. So zeigt sich in der Praxis, dass achirale Komponenten der Umgebung einen wesentlichen Bestandteil der chiralen Wiedererkennung darstellen können [43, 44]. Durch ein achirales Substrat, auf dessen Oberfläche Enantiomer sowie Selektor adsorbieren, ist es beispielsweise möglich, dass die direkte Wechselwirkung der Moleküle für eine chirale Selektion auf zwei Punkte beschränkt werden kann. Abbildung 5.2 zeigt hier zwei adsorbierte Moleküle: den Selektor (A) und den Enantiomer in seiner *R*- und *S*-Form (B). Es wird deutlich, dass nur die *R*-Form des Moleküls A mit dem Selektor B aufgrund der dritten Wechselwirkung zur Oberfläche attraktiv binden kann. Somit übernimmt das Substrat in diesem Fall die dritte Wechselwirkung und ermöglicht die enantiomerische Selektion auf der Basis von nur zwei direkten Kontaktpunkten.

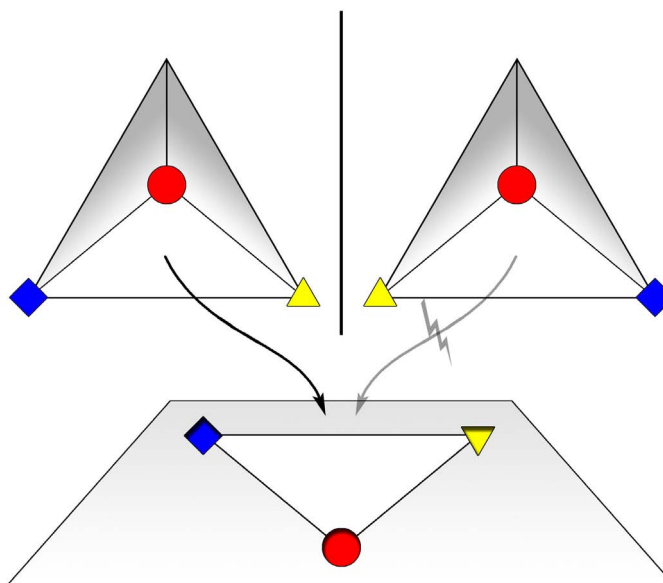


Abbildung 5.1: Schematische Illustration des „Dreipunkt-Kontaktmodells“ von Easson und Stedman für die enantiomerische Selektion.

Schließlich zeigt sich, dass das „Dreipunkt-Modell“ von Easson und Stedman sowie dessen Erweiterungen in einer modernen Interpretation das Zustandekommen von enantiomerischer Selektion grundlegend erklärt, weshalb es beispielsweise auch in der Chromatographiewissenschaft als Erklärungsmodell eingesetzt wird [41]. Darüber hinaus findet es auf molekularer Ebene bis heute Einzug in die Literatur, wie es etwa anhand der Erklärung für die chirale Erkennung von adsorbierten Cystein-Molekülen auf einer Gold(110)-Oberfläche deutlich wird [102].

### 5.1.2 Ab-initio Untersuchungen der Adenin-Phenylglyzin-Wechselwirkungen

Eine Untersuchung der experimentell durchgeführten enantiomerischen Selektion von Adenin und Phenylglyzin auf Kupfer [36] auf der Basis des „Dreipunkt-Modells“, erlaubt im Folgenden die Feststellung, dass die intermolekularen Distanzen von bis zu 20 Å scheinbar keine Anwendung dieses Modells ermöglichen. Daher soll nun die grundlegende Frage nach dem Ursprung dieser faszinierenden chiralen Diskriminierung den Gegenstand der folgenden detaillierten Analyse darstellen [20].

#### 5.1.2.1 Maskeneffekt

Als einfachste Erklärung lässt sich hier sicherlich die Annahme anführen, dass die durch das Adenin hervorgerufene  $[\pm 1,2]$ -Richtung als chiraler Selektor dient, was bedeutet, dass die Adenindimer-Ketten als Maske agieren und somit die Phenylglyzin-

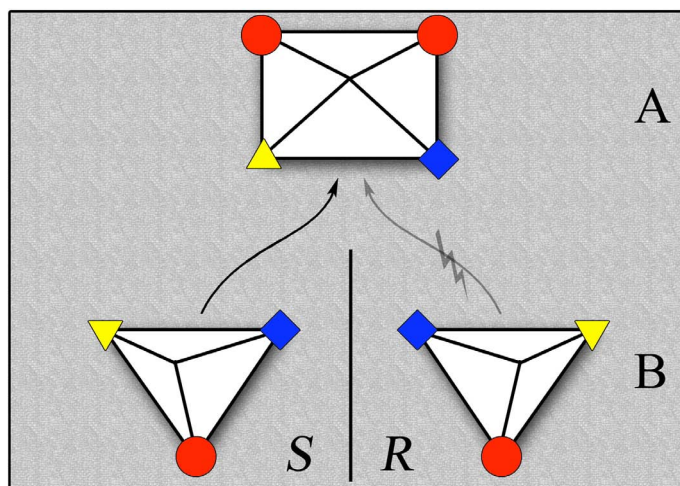


Abbildung 5.2: Illustration der enantiomerischen Selektion von zwei auf einer achi-ralen Oberfläche adsorbierten Molekülen.

Moleküle in die eingenommene Richtung zwingen. Höhere elektrostatische Wechselwirkungen oder substratvermittelte Verformungseffekte beispielsweise, würden folglich zu einer bevorzugten Ausrichtung eines Enantiomers in [1,2]- oder [-1,2]-Richtung führen.

Um die Gültigkeit dieser Annahme zu überprüfen, soll diese nun mittels ab-initio Rechnungen verifiziert werden. Zu diesem Zweck wird jeweils eine der beiden Chiralitäten von Phenylglyzin innerhalb einer Einheitszelle mit der Periodizität von  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 5 & 0 \end{pmatrix}$  platziert, um das Molekül in die gleiche Translationssymmetrie wie im Falle der Adenindimer-Ketten in [1,2]-Richtung zu zwingen. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die experimentellen Beobachtungen eine Dekoration der *S*-Form des Moleküls in die genannte Richtung gezeigt haben. Zur Überprüfung der Essenzialität des Substrats für den chiralen Effekt, wird die Rechnung sowohl mit als auch ohne Substrat durchgeführt, wobei anzumerken ist, dass in der kupferfreien Rechnung das Molekül in seiner Gasphasenform (d.h. nicht deprotoniert) vorliegt (Abbildung 5.3). Neben einer Vielzahl unterschiedlicher Startpositionen des Moleküls, erfolgt eine Berechnung von Rotationsprofilen zur Optimierung der Phenylringposition. Die gefundenen Adsorptionsgeometrien stimmen mit den in Kapitel 4.2.2 vorgestellten Geometrien überein [19].

Die berechneten Energiedifferenzen zwischen den beiden Enantiomeren

$$\Delta E_{S-R} = E_{ges,S} - E_{ges,R} \quad (5.1)$$

zeigen in der Tat eine Bevorzugung eines Enantiomers auf. Mit einem Energieunterschied von  $\Delta E_{S-R} = 0.01$  eV wird die *R*-Form des Moleküls unabhängig von der Anwesenheit des Substrats als stabil angesehen. Abgesehen von der sehr kleinen Energiedifferenz zeigt sich allerdings ein Widerspruch zu den experimentellen Beobachtungen auf. So wird hier im Gegensatz zu dem eben vorgestellten Maskeneffekt die [1,2]-Richtung mit der *S*-Komponente der Aminosäure dekoriert.

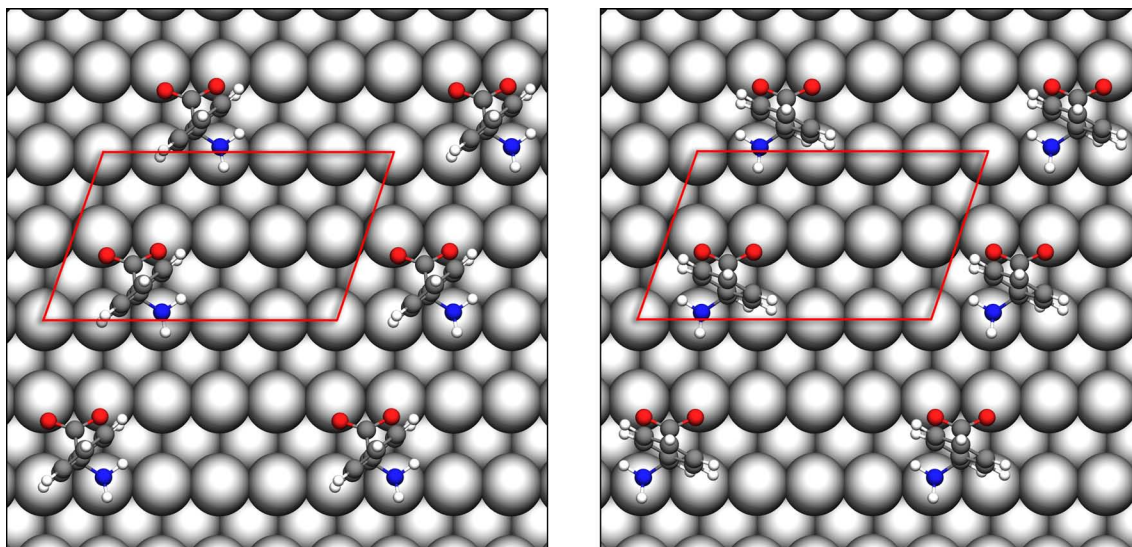


Abbildung 5.3: *S*- und *R*-Phenylglyzin adsorbiert auf einer Cu(110)-Oberfläche. Das Molekül wird aufgrund der Wahl der Einheitszelle (rot) zu einer Reihenausbildung in die [1,2]-Richtung gezwungen.

Die enantiomerspezifische Adsorption lässt sich hier offensichtlich nicht mit Hilfe der Symmetriebeschränkung einer Aminosäuren-Reihe verstehen. Dennoch sei hier zunächst die mikroskopische Interpretation der STM-Daten (Abbildung 2.5) weiter untersucht, wobei sich zeigt, dass die vorgeschlagene Orientierung der zweiten Phenylglyzinreihe um  $180^\circ$  gedreht ist. Um nun festzustellen, ob dieser Sachverhalt einen wesentlichen Einfluss auf das enantiomerische Verhalten hat, werden zwei adsorbierte Moleküle mit gegensätzlicher Orientierung aber gleicher Chiralität in einer  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 6 & 0 \end{pmatrix}$  Periodizität platziert (Abbildung 5.4). Die berechnete Energiedifferenz  $\Delta E_{S-R}$  verdoppelt sich in diesem Fall auf eine mit 0.02 eV pro Molekül weiterhin kleine Größenordnung. Zudem zeigt sich, dass der Widerspruch zum Experiment durch die Bevorzugung von *R*-Phenylglyzin ebenfalls bestehen bleibt.

Abschließend lässt sich konstatieren, dass die Energiedifferenzen zwischen den Enantiomeren im Falle der durch die Adenindimer-Ketten induzierten Symmetrievorgabe sehr klein sind und in Kontrast zu den experimentellen Ergebnissen stehen. Ebenso hat das Substrat keinen wesentlichen Einfluss auf den hier vorgestellten Maskeneffekt, weshalb sich dieser auf intermolekulare Wechselwirkungen zurückführen lässt.

### 5.1.2.2 Molekulare Wechselwirkungen

Wurde das Adenin Molekül im Verlauf der bisherigen Diskussion lediglich als eine Art “Precursor” betrachtet, soll es nun in die Betrachtungen einbezogen werden. Zu diesem Zweck wird ein Modellsystem mit jeweils einem Adenin und Phenylglyzin in einer  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 10 & 0 \end{pmatrix}$  Periodizität auf der Cu(110)-Oberfläche gewählt (Abbildung 5.5). Da die Dimension der Zelle in [1,2]-Richtung mit dem Experiment übereinstimmt,

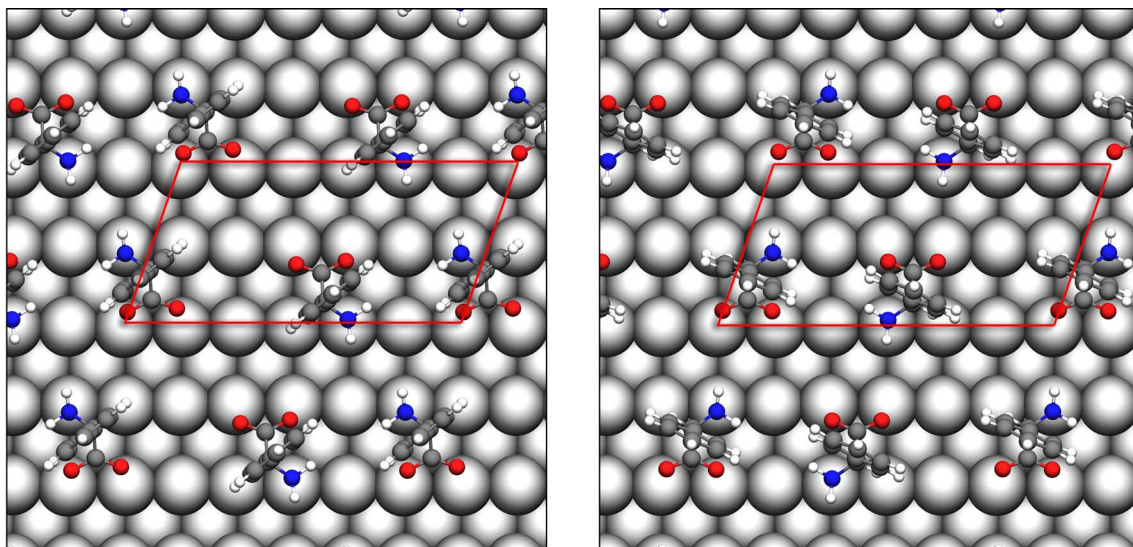


Abbildung 5.4: Zwei *S*- und *R*-Phenylglyzin-Moleküle adsorbiert auf einer Cu(110)-Oberfläche. Hierbei ist das jeweils zweite Molekül um  $180^\circ$  gedreht.

wurde ausschließlich die  $[\bar{1}10]$ -Richtung bis zu einer Konvergenz der Energiedifferenz  $\Delta E_{S-R}$  vergrößert. Wie im Falle des Maskeneffekts wurden auch hier mehrere Startpositionen der Moleküle sowie Rotationsspektren berechnet.

Die hierdurch bestimmte Energiedifferenz von  $\Delta E_{S-R} = -0.10$  eV ist einerseits deutlich größer als die der Symmetrievorgabe, auf der anderen Seite liegt nun eine Bevorzugung von *S*-Phenylglyzin vor. Folglich reproduziert das vorgestellte Modellsystem den experimentellen Befund und liegt in derselben Größenordnung wie die verantwortliche Energiedifferenz von 0.2 eV im Falle der Formation von homo- gegenüber heterochiralen Cystein-Dimeren auf Gold [102], welche ein weiteres Beispiel für enantiomerspezifische Wechselwirkung darstellt.

Wie jedoch lässt sich nun vor diesem Hintergrund der Ursprung der Energiedifferenz und somit des enantiomerspezifischen Effekts erklären? Das passende Modellsystem, welches die experimentellen Beobachtungen widerspiegelt, ist hier bereits gefunden. Durch die Wiederholung der Rechnung unter Ausschluss des Substrats mit den eingefrorenen molekularen Adsorptionsgeometrien wird in einem nächsten Schritt die Wichtigkeit des Substrats überprüft. Interessanterweise verringert sich die Energiedifferenz drastisch und bevorzugt mit  $\Delta E_{S-R, \text{keinsubstr}} = 0.01$  eV im Gegensatz zum Experiment erneut die falsche Chiralität. Hier zeigt sich, dass der Maskeneffekt der Phenylglyzinreihen aufgrund der ähnlichen Energiedifferenz durch die Abwesenheit des Substrats erneut hervortritt. Folglich ist die enantiomerspezifische Wechselwirkung von Adenin und Phenylglyzin nur in Anwesenheit des achiralen Substrats vorhanden!

Eine Analyse der Energiedifferenz erlaubt es nun, diese in ihre Komponenten zu zerlegen (vgl. Kapitel 3.4): Die Adenin-Phenylglyzin-Wechselwirkungsenergie  $\Delta E_{S-R, ww} = -0.08$  eV, die Molekül-Substrat-Bindungs-



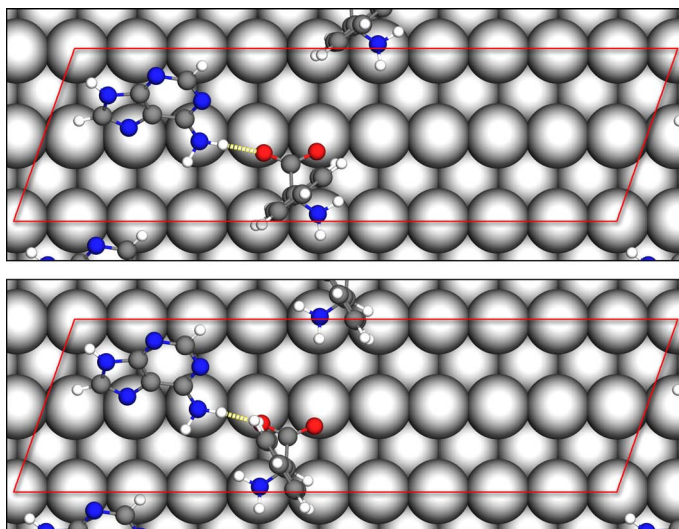


Abbildung 5.5: Jeweils ein Adenin und ein *S*- bzw. *R*-Phenylglyzin-Molekül adsorbiert auf einer Cu(110)-Oberfläche. Die H-Bindungen sind in gelb markiert.

energie  $\Delta E_{S-R,bind} = -0.05$  eV sowie die adsorptionsinduzierte Verformungsenergie  $\Delta E_{S-R,verf} = 0.03$  eV tragen zur Gesamtenergiedifferenz bei. Die Bevorzugung der parallelen Adsorption von *S*- gegenüber *R*-Phenylglyzin zu den Adenindimer-Ketten in [1,2]-Richtung wird somit offensichtlich hauptsächlich durch eine höhere Adenin-Phenylglyzin-Wechselwirkung sowie eine attraktivere Molekül-Substrat-Bindung hervorgerufen, wobei Letztere allerdings auch eine höhere Verformung mit sich bringt. Fasst man somit den Bindungs- und Verformungsanteil an der Energiedifferenz zusammen, wird deutlich, dass die Unterschiede in der Wechselwirkung die Kernkomponente des enantiomerspezifischen Effekts (ca. 80%), welche es im Folgenden näher zu untersuchen gilt, ausmachen.

In Form einer ersten Vermutung lässt sich zunächst die H-Bindung zwischen der Aminogruppe des Adenins und der Carboxylgruppe des Phenylglyzin-Moleküls als Urheber der Differenz der Wechselwirkungsenergien anführen (Abbildung 5.5). Zwecks einer genaueren Untersuchung wird mit Hilfe der Baderanalyse der energetische Unterschied zwischen den durch die gegensätzlichen Chiralitäten hervorgerufenen H-Bindungen berechnet. Es stellt sich allerdings heraus, dass innerhalb der numerischen Genauigkeit dieser Methode keine Unterschiede in den Energien der H-Bindungen festzustellen sind.

Um den Einfluss der Phenylgruppe der Aminosäure auf den enantiomerspezifischen Effekt zu bestimmen, wird diese funktionelle Gruppe nun durch ein Wasserstoff ersetzt<sup>1</sup>. Es sei angemerkt, dass hierbei einzig der Wasserstoff unter Beibehaltung der Adsorptionsgeometrie relaxiert wird (Abbildung 5.6). Hieraus resultiert schließlich

<sup>1</sup>Durch das Ersetzen des Phenylrings durch Wasserstoff entsteht Glyzin. Um im Folgenden mögliche Unklarheiten zu vermeiden, wird diese Molekülbezeichnung aufgrund der artifiziellen Erzeugung des Moleküls nicht benutzt.

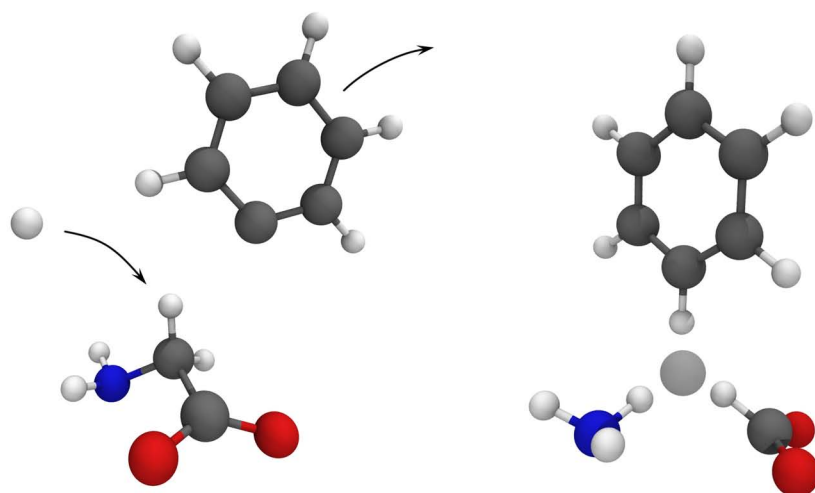


Abbildung 5.6: Darstellung des Ersatzes der Aminosäuren-Phenylgruppe durch Wasserstoff (links) sowie der Zerlegung von Phenylglyzin in seine mit Wasserstoff abgesättigten funktionellen Gruppen (rechts).

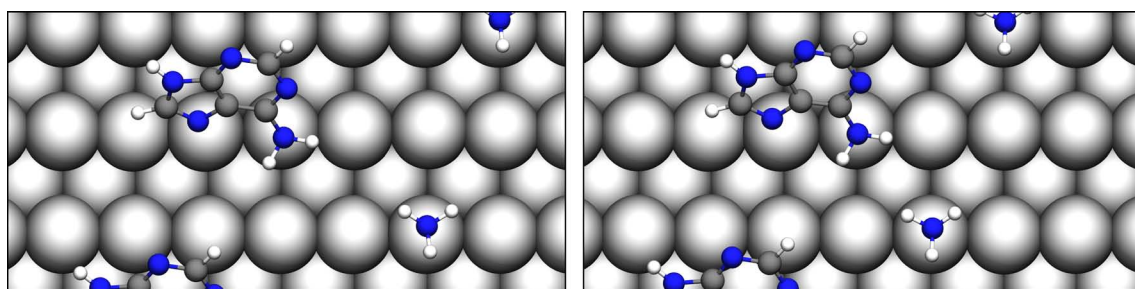


Abbildung 5.7: Adenin und Ammoniak (NH<sub>3</sub>) in der *S*- (links) und *R*-Phenylglyzin-Konfiguration (rechts) adsorbiert auf Cu(110).

die Erkenntnis, dass der Phenylring aufgrund der unveränderten Energiedifferenz keinen direkten Einfluss auf den energetischen Unterschied zwischen koadsorbiertem *S*- und *R*-Phenylglyzin aufweist. Nichtsdestoweniger lässt sich diese Zerlegung der Aminosäure weiter fortführen, wobei sie in einem nächsten Schritt in ihre funktionellen Gruppen aufgespalten und in der eingefrorenen Geometrie der komplett relaxierten Adenin-Phenylglyzin-Substrat-Konfiguration analysiert wird. Während der nicht vorhandene Einfluss des Phenylrings auf die Wechselwirkungsenergiedifferenz bestätigt wird, zeigt auch die mit Wasserstoff abgesättigte Carboxylgruppe keinen Unterschied in der Energie zwischen den beiden enantiomeren Geometrien auf. Mit einer Energiedifferenz desselben Vorzeichens sowie derselben Größenordnung wie im Falle des Gesamtsystems von  $\Delta E_{S-R,NH_3,WW} = -0.09$  eV, erweist sich die mit Wasserstoff abgesättigte Aminogruppe hingegen als Urheber des enantiomerspezifischen Effekts (Abbildung 5.7).



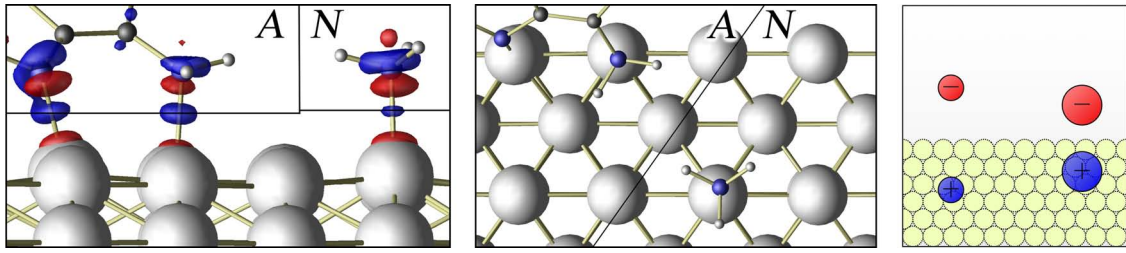


Abbildung 5.8: Seiten- (links) und Draufsicht (Mitte) des Adenin-Ammoniak-Modellsystems zur Verdeutlichung der Positionen der Schnittmasken (siehe Text). In der Seitenansicht sind ebenfalls die Ladungsdichtedifferenzen visualisiert (Isoflächenwert:  $\pm 0.04e/\text{\AA}^3$ ). Das rechte Bild zeigt eine Illustration der in das Punktladungsmodell eingeflossenen induzierten Spiegelladungen im Metall.

### 5.1.2.3 Elektrostatische Wechselwirkungen

Durch die sukzessive Zerlegung der Aminosäure lässt sich nun die Analyse mit dem wesentlich einfacheren Modell aus Abbildung 5.7, bestehend aus Ammoniak und Adenin, fortführen. Aufgrund der Distanz zwischen den beiden Molekülen können chemische bzw. direkte Wechselwirkungen ausgeschlossen werden.

Zur Klärung der Frage nach dem Unterschied zwischen den beiden Konfigurationen, soll nun zunächst die elektrostatische Wechselwirkung in den Mittelpunkt der Betrachtungen gerückt werden. Zu diesem Zweck werden zwei horizontale Ebenen, welche die Adsorbat-Substrat-Bindungen in deren Zentren<sup>2</sup> schneiden sowie eine zur Oberfläche vertikale Ebene zur Trennung der beiden Moleküle eingeführt. Letztere wird dabei so platziert, dass sie sich am Minimum der Ladungsdichte zwischen den beiden Molekülen befindet (Abbildung 5.8). Die auf diese Weise erfolgte Einteilung in die beiden molekularen Bereiche A und N erlaubt nun durch Integration der Ladungsdichte die Bestimmung der durch die Bindung verursachten Ladungstransfers  $Q_{adn,NH_3}$  sowie dessen Schwerpunkte  $\mathbf{r}_{adn,NH_3}$ :

$$Q_{adn,NH_3} = \int_{A,N} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - Q_{adn,NH_3}^{ges} \quad (5.2)$$

$$\mathbf{r}_{adn,NH_3} = \frac{1}{Q_{adn,NH_3}} \int_{A,N} \mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (5.3)$$

mit der Valenzelektronenanzahl  $Q_{adn,NH_3}^{ges}$  von Adenin ( $=50e$ ) bzw. Ammoniak ( $=8e$ ). Auf dieser Basis ist es nun möglich, den Ladungstransfer zwischen den Molekülen und der Oberfläche zu ermitteln, wobei Ersterer eine moderate Elektronenakkumulation für Ammoniak sowie eine schwache für Adenin zeigt:  $Q_{S,NH_3} = -0.52e$ ,  $Q_{R,NH_3} = -0.56e$ ,  $Q_{S,adn} = -0.06e$  und  $Q_{R,adn} = -0.07e$ .

Die hierdurch erhaltenen Werte erlauben schließlich die Konstruktion eines Punktladungsmodells, welches ebenfalls die im Metall induzierten Spiegelladungen berücksich-

<sup>2</sup>Das Bindungszentrum wird durch den Bindungskritischen Punkt des entsprechenden Bindungspfades charakterisiert.

sichtigt (Abbildung 5.8). Die berechnete Madelung-Energiedifferenz<sup>3</sup> steht mit  $\Delta E_{S-R,coulomb} = -0.08\text{eV}$  nun in sehr guter Übereinstimmung mit der berechneten Energiedifferenz für das gesamte Adenin-Phenylglyzin-System. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, dass aufgrund der geringen Unterschiede in den berechneten Ladungen die Ursache der Energiedifferenz vorwiegend durch die unterschiedlichen  $\text{NH}_3$ -Adenin-Abstände hervorgerufen wird (Abbildung 5.9). Folglich zeigt sich, dass die enantiomerspezifische Adsorption auf elektrostatische Wechselwirkungen resultierend aus dem Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den adsorbierten Molekülen zurückzuführen ist.

Darüber hinaus lässt sich nun ebenfalls erklären, warum keine Einflüsse der Phenyl- oder Carboxylgruppe bezüglich der Unterschiede der Wechselwirkungsenergien festzustellen waren: Die zugehörige Ladungsneuverteilung ist aufgrund des großen Abstandes der Phenylgruppe zum Substrat zu gering für Unterschiede in der Elektrostatik. Die Carboxylgruppe indes zeigt zwar einen Ladungstransfer auf, allerdings ist hier der geometrische Unterschied zu gering, um differente Beiträge der Elektrostatik zwischen der *S*- und *R*-Phenylglyzin-Konfiguration hervorzurufen.

#### 5.1.2.4 Substrateinfluss

Da der Substrat-Adsorbat-Ladungstransfer die Grundlage für die enantiospezifische Adsorption darstellt, ist dementsprechend die Essenzialität des Substrats für den chiralen Effekt aufgezeigt. Allerdings spielt das Substrat nicht nur in Bezug auf den Ladungstransfer an sich eine essentielle Rolle, sondern wirkt auch als eine Art Schachbrett während der Adsorption. Aufgrund der sehr stark strukturierten Potentialenergieoberfläche im Falle der Adsorbaten auf der Kupferoberfläche (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.2.2), werden Letztere an spezifischen Adsorptionspositionen arretiert. Erst dieser Sachverhalt lässt die differente Elektrostatik zwischen den beiden chiralen Konfigurationen zu, da die Moleküle in ihrer lateralen Bewegungsfreiheit stark eingeschränkt sind.

#### 5.1.2.5 Auswirkungen auf das „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodell“

Trägt man nun die Ursachen der in diesem Fall wirkenden enantiomerischen Selektion zusammen und überträgt diese auf das „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodell“, so ergibt sich folgendes Bild: Die drei Wechselwirkungen des Modells übernimmt in diesem Fall das Substrat (a), welches die Moleküle in ihrer lateralen Bewegung stark einschränkt und als eine Art Schachbrett fungiert. Des Weiteren stellt die H-Bindung (b) zwischen der Aminosäure und der DNS-Base die einzige direkte Wechselwirkung dar und führt somit die beiden Moleküle zusammen. Schließlich muss das Modell

---

<sup>3</sup>Die Madelung-Energie berücksichtigt ebenfalls die periodischen Randbedingungen, die in diesem Fall auf die lateralen Richtungen beschränkt werden. Hierbei wird die Anzahl der berücksichtigten Zellen bis zur Konvergenz der elektrostatischen Energie sukzessiv erhöht ( $400 \times 400$  Zellen).

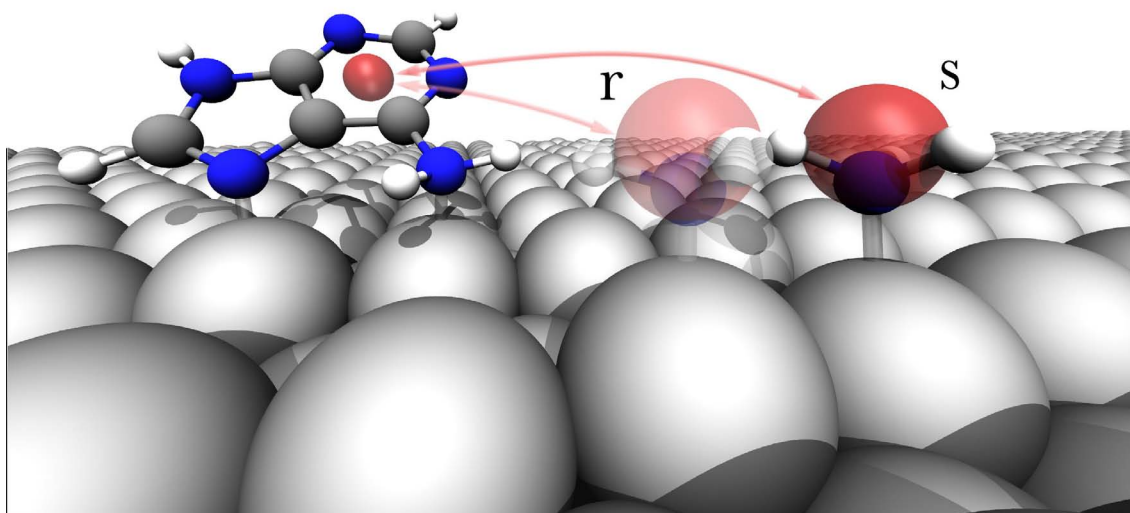


Abbildung 5.9: Schematische Illustration der Coulombwechselwirkung aufgrund des Ladungstransfers vom Substrat zu den adsorbierten Molekülen. Zwecks einer übersichtlicheren Darstellung ist nur das Ladungspaar für Ammoniak in der *S*- und *R*-Phenylglyzin-Konfiguration gezeigt.

um den durch das Substrat vermittelten Ladungstransfer (c), welcher in einer Coulombwechselwirkung resultiert, erweitert werden. Folglich nimmt das Substrat als achiraler Vermittler an dieser Stelle den größten Stellenwert in der enantiomerspezifischen Wechselwirkung ein. In Abbildung 5.10 wird dieser Sachverhalt in Form einer schematischen Illustration verdeutlicht.

## 5.2 H-Bindungen und dispersive Wechselwirkungen

In der Synthese von Supramolekülen aus kleinen molekularen Bausteinen spielen nicht-kovalente Wechselwirkungen eine wichtige Rolle. Insbesondere sind hier Netzwerke aus H-Bindungen zu erwähnen, die aufgrund ihrer Natur passender Moleküle bedürfen. Hierbei sind die in Kapitel 4.2.4 eingeführten Rosettenmoleküle CYA, DEB und BuCYA anzuführen, die während der Adsorption auf einer Gold(111)-Oberfläche unterschiedliche Arten selbstorganisierter Strukturen bilden. Im Folgenden seien vorerst die experimentellen Befunde kurz vorgestellt um im weiteren Verlauf die Unterschiede mit Hilfe von ab-initio Rechnungen genauer zu untersuchen [18].

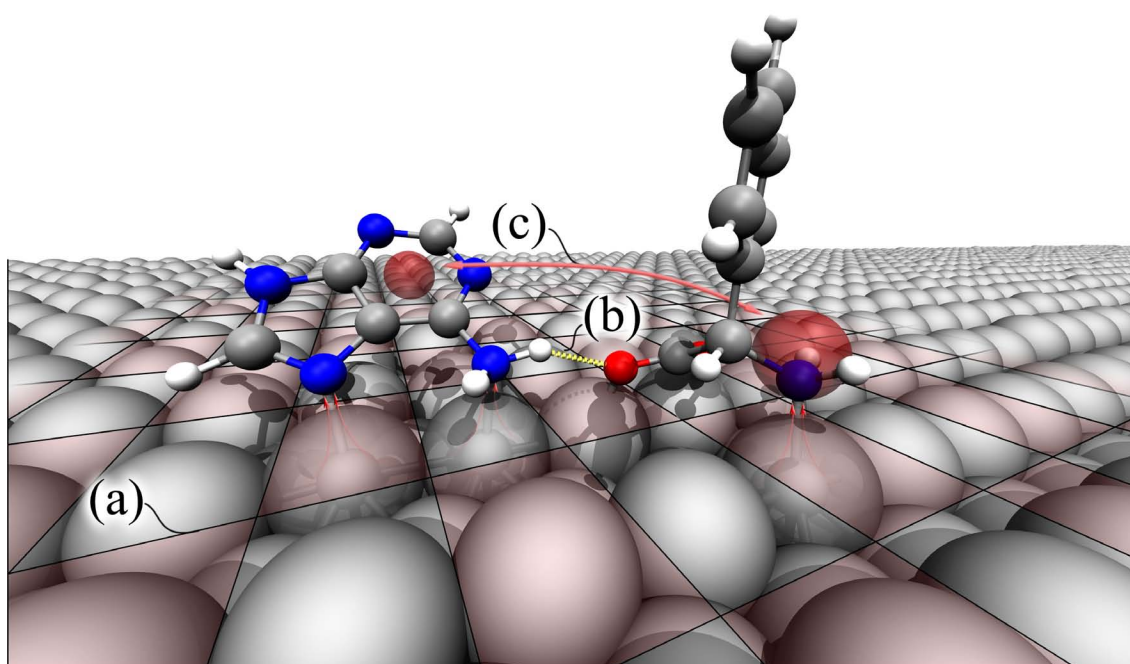


Abbildung 5.10: Schematische Illustration der drei für die substratvermittelte enantiomerische Selektion verantwortlichen Wechselwirkungen zwischen Adenin und Phenylglyzin im Sinne des „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodells“. Zugunsten der Übersichtlichkeit wurde auf die zusätzliche Darstellung von *R*-Phenylglyzin verzichtet.

### 5.2.1 Experimentelle Befunde

Die Adsorption von CYA, DEB und BuCYA auf Au(111) erfolgte unter Ultrahochvakuum, wobei die selbstorganisierten Strukturen anschließend mit Hilfe des STM untersucht wurden [209]. Hierbei ergeben sich durch die leichte Variation des Alkylseitenarms starke Auswirkungen auf die beobachteten Nanostrukturen (Abbildung 5.11).

Die Adsorption von CYA ergibt eine dreifach symmetrische, dichteste molekulare Struktur, bei der jedes Molekül über H-Bindungen mit seinen sechs angrenzenden Nachbarn gebunden ist. Es sei darauf hingewiesen, dass in diesem Fall alle Donator- bzw. Akzeptorgruppen in die Ausbildung des Netzwerks involviert sind.

Im Gegensatz zu CYA besitzt das DEB-Molekül zwei zusätzliche Alkylseitenarme, was schließlich zu einer Reihenstruktur auf der Oberfläche führt. Hierbei zeigen sich zwei benachbarte, verschiedene Zickzack-Reihen, die jeweils durch dunkle Bereiche in den STM-Aufnahmen getrennt sind.

Durch die Substitution der zwei Alkylseitenarme durch eine längere Alkylkette zeigt sich letztlich nur eine lokale Ordnung für die Adsorption von BuCYA auf der Gold-

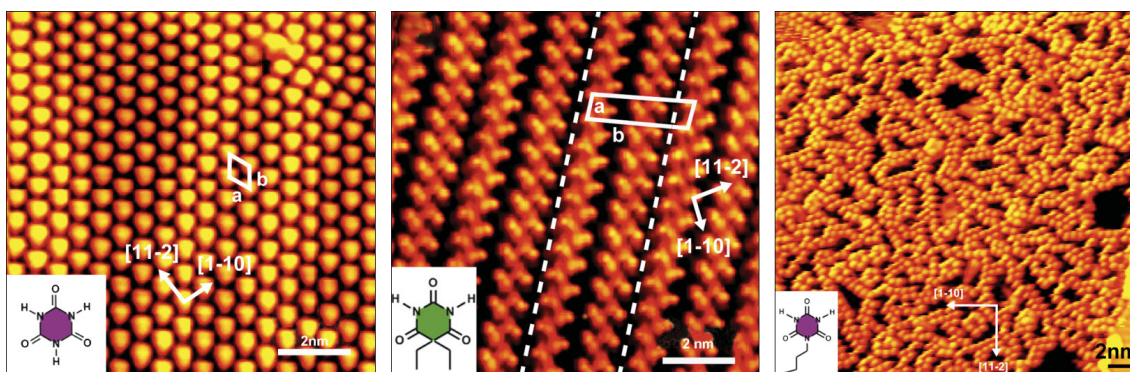


Abbildung 5.11: Konstant-Strom STM Aufnahmen der selbstorganisierten Strukturen von auf Au(111) adsorbiertem CYA ( $I_t = -0.72$  nA,  $V_t = -1.25$  V), DEB ( $I_t = -0.66$  nA,  $V_t = -0.371$  V) und BuCYA ( $I_t = -0.39$  nA,  $V_t = -1.05$  V) [209].

oberfläche. Es sind deutlich kurze Segmente von zufällig orientierten Reihen sowie einige polygonale Ringe zu erkennen.

Zusammenfassend bietet sich durch die Verwendung von Rosettenmolekülen die Möglichkeit von hochgradig geordneten, durch H-Bindung gebildeten Netzwerken. Hierbei stellt sich die Frage nach dem Ursprung der sehr unterschiedlich gebildeten Strukturen durch die ähnliche Ergänzung von Alkylseitenarmen für DEB und BuCYA.

## 5.2.2 Ab-initio Untersuchung der Nanostrukturen von Rosettenmolekülen

Da die in Kapitel 4.2.4 vorgestellten Einzelmoleküladsorptionen von CYA, DEB und BuCYA einen dominanten Anteil der vdW-Wechselwirkung an der Bindung zur Oberfläche zeigten, wird auch im Folgenden ohne explizite Erwähnung der in Kapitel 3.2 vorgestellte semiempirische Ansatz in die Rechnungen mit einbezogen. Aufgrund der relativ einfachen Netzwerkstruktur des CYA-Moleküls, dient dieses lediglich als Vergleich für die komplexeren Strukturen von DEB und BuCYA. Da sich im Falle von BuCYA Reihenstrukturen sowie polygonale Ringe ausbilden, werden im weiteren Verlauf kettenähnliche und Sechs-Nachbar-Ringe für beide Moleküle vorgestellt.

### 5.2.2.1 DEB-Kettenstruktur

Das Modellsystem der DEB-Kettenstruktur beinhaltet zwölf Moleküle innerhalb einer  $\begin{pmatrix} 4 & 4 \\ 2 & 8 \end{pmatrix}$  Periodizität. Hierbei zeigt die strukturellextrahierte Geometrie mit der geringsten Energie ein komplexes Netzwerk aus H-Bindungen (Abbildung 5.12). Im Folgenden werden zwei DEB-Moleküle, die über die CYA ähnlichen Ringe gebunden sind, als Kette bezeichnet, wodurch sich im Falle benachbarter Ketten die Seitenarme gegenüberstehen. Wie erwartet werden die Intrakettenwechselwirkungen vorwiegend



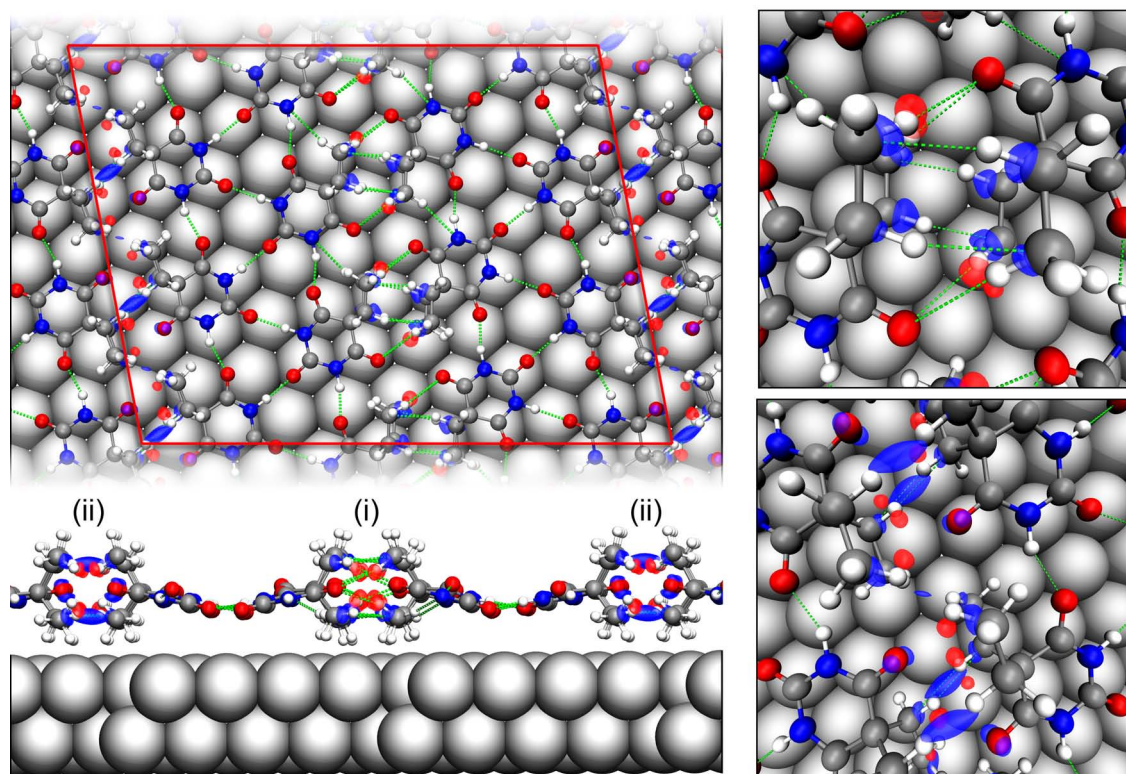


Abbildung 5.12: Kettenstruktur des auf Au(111) adsorbierten DEB-Moleküls mit Ladungsdichtedifferenzen zwischen den Ketten (Isoflächenwert:  $\pm 0.008e/\text{\AA}^3$ ). Die Oberflächenperiodizität ist in rot markiert, H-Bindungen in grün. Die beiden rechten Abbildungen zeigen jeweils Vergrößerungen der beiden Interkettenregionen.

durch  $\text{N-H} \cdots \text{O}$  H-Bindungen hervorgerufen; die Frage nach dem Ursprung der Intrakettenwechselwirkung bleibt jedoch offen. In diesem Zusammenhang zeigen die Ladungsdichtedifferenzen (Abbildung 5.12) zwischen den einzelnen Ketten eine komplexe Intrakettenstruktur, wobei zwei verschiedene Kettengrenzen existieren: Auf der einen Seite sind die Alkylseitenarme nahezu parallel (i), wodurch vier  $\text{C-H} \cdots \text{C}$  und zwei  $\text{C-H} \cdots \text{O}$  H-Bindungen mit einer beobachtbaren Polarisierung ermöglicht werden. Auf der anderen Seite sind die Seitenarme weiterhin parallel, aber so in Kettenrichtung versetzt (ii), dass sie sich nicht mehr gegenüberstehen. Hierbei lassen sich  $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$  Bindungen mit einer Ladungsakkumulation zwischen den Protonen beobachten, die in der Chemie als ausschließlich auf vdW-Wechselwirkung zurückzuführende Diwasserstoffbrückenbindungen („Di-H-Bindungen“) bezeichnet werden [126, 167]. Um die Art der Polarisierung und die Existenz der Wechselwirkung zu überprüfen, werden Testrechnungen in dem einfachen Fall von zwei Ethan-Molekülen ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ) durchgeführt. Es zeigt sich, dass die Berücksichtigung der vdW-Wechselwirkungen zu einer attraktiven Kraft mit einer ähnlichen Ladungsträgerakkumulation zwischen den Protonen wie im Falle des komplexen Netzwerks der DEB-

Tabelle 5.1: Adsorptions-, Bindungs-, Wechselwirkungs- und Deformationsenergie pro Molekül in eV für die verschiedenen Adsorptionsmodelle für DEB und BuCYA.

mol.	struct.	$E_{ad}$	$E_{bind}$	$E_{ww,intra}$	$E_{ww,inter}$	$E_{def}$
DEB	chain	-2.14	-0.64	-0.93	-0.66	0.10
BuCYA	chain	-1.54	-0.89	-0.87	-0.12	0.34
DEB	ring	-1.33	-0.62	-0.81	-	0.10
BuCYA	ring	-1.43	-0.93	-0.94	-	0.43

Tabelle 5.2: Adsorptions-, Bindungs-, Wechselwirkungs- und Deformationsenergie pro Molekül in eV für die verschiedenen Adsorptionsmodelle für DEB und BuCYA unter Vernachlässigung der vdW-Wechselwirkung.

mol.	struct.	$E_{ad}$	$E_{bind}$	$E_{ww,intra}$	$E_{ww,inter}$	$E_{def}$
DEB	chain	0.08	0.04	-0.36	0.25	0.15
BuCYA	chain	-0.41	-0.02	-0.61	-0.02	0.24
DEB	ring	-0.38	0.07	-0.63	-	0.18
BuCYA	ring	-0.36	-0.03	-0.67	-	0.35

Moleküle führt. Die Wechselwirkungsenergien berechnen sich zu  $E_{WW}^{GGA} = +0.06$  eV und  $E_{WW}^{GGA+vdW} = -0.22$  eV und stimmen sehr gut mit den Werten für ähnliche Systeme von Robertson [167] überein.

Mit einer  $E_{ad}^{DEB,Kette} = -2.14$  eV pro Molekül ist die Adsorptionsenergie im Falle des Kettennetzwerks ca. dreimal größer als im Falle der Einzelmoleküladsorption, wobei dessen Ursprung durch die Aufspaltung der einzelnen Energiekomponenten erklärt werden kann (Tabelle 5.1). Hierbei zeigt sich mit einem Anteil von 30% für die Bindungsenergie, 44% und 30% für die Intraketten- bzw. Interkettenwechselwirkung an der Adsorptionsenergie ein dominierender Beitrag der Wechselwirkungen innerhalb der Ketten. Offensichtlich sinkt zudem die Bindungsenergie im Verhältnis zur Einzelmoleküladsorption (-0.71 eV), während die Wechselwirkungsbeiträge den stärksten Anteil liefern. Darüber hinaus ist keine große Deformationsenergie zum Erreichen der endgültigen Adsorptionsgeometrie nötig.

### 5.2.2.2 DEB-Ringstruktur

Obwohl im Experiment polygonale Ringe für DEB gar nicht oder nur sehr selten beobachtet wurden [209, 208], werden sie dennoch als Modellsystem für den Vergleich mit den Strukturen des BuCYA-Moleküls verwendet. Somit wird, wie in Abbildung 5.13 dargestellt, ein Sechs-Nachbar-Ring innerhalb einer  $\begin{pmatrix} 9 & 0 \\ -5 & 10 \end{pmatrix}$  Oberflächenperiodizität berechnet. Jedes Molekül bindet in diesem Fall mit vier N-H...O H-Bindungen an seine zwei Nachbarn, wobei die Adsorptionsenergie mit -1.33 eV um 0.81 eV klei-

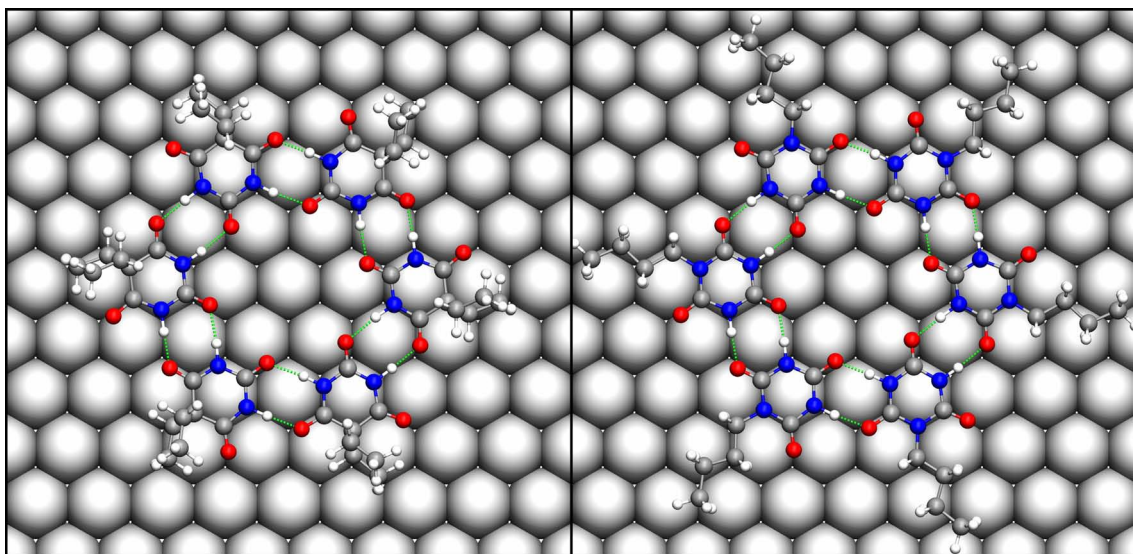


Abbildung 5.13: Sechsnachbar-Ring des DEB- und BuCYA-Moleküls auf Au(111). Die Größe der Bilder entspricht in diesem Fall der Oberflächenperiodizität.

ner ist als im Falle der Kettenstruktur (Tabelle 5.1). Während die Bindungsenergie der Ringstruktur (-0.62 eV) mit jener der Kettenstruktur (-0.64 eV) zu vergleichen ist, zeigt sich aufgrund der geringeren Wechselwirkung pro Molekül eine deutliche Reduzierung der Wechselwirkungsenergie. Somit wird insbesondere für höhere Moleküldichten die Kettenstruktur energetisch deutlich bevorzugt.

### 5.2.2.3 BuCYA-Kettenstruktur

Nach der Vorstellung der DEB-Ketten- und -Ringstruktur soll nun der Fokus auf der Beschreibung des BuCYA-Moleküls liegen. Für die entsprechende Kettenstruktur wird eine  $\begin{pmatrix} 7 & 0 \\ -4 & 8 \end{pmatrix}$  Periodizität verwendet, die in der Adsorptionsstruktur in Abbildung 5.14 resultiert. Wie im Falle der DEB-Ketten wird die Intrakettenwechselwirkung durch H-Bindungen dominiert. Dies ist auf die ähnliche Form des Moleküls innerhalb der Ketten zurückzuführen. Zwischen den Ketten hingegen, werden nur sehr schwache C-H...H-C Bindungen aufgebaut. Obwohl die Bindungsenergie im Vergleich zu DEB wesentlich höher ist, zeigt sich eine deutlich geringere Adsorptionsenergie (Tabelle 5.1). Im Falle der DEB-Ketten wird die Struktur stark durch die Interkettenwechselwirkungen stabilisiert, welche sich im Gegensatz dazu für BuCYA nur auf ein Sechstel beläuft. Dieser Sachverhalt in Kombination mit einer dreimal höheren Deformationsenergie führt schließlich zu der deutlichen Adsorptionsenergiereduzierung.



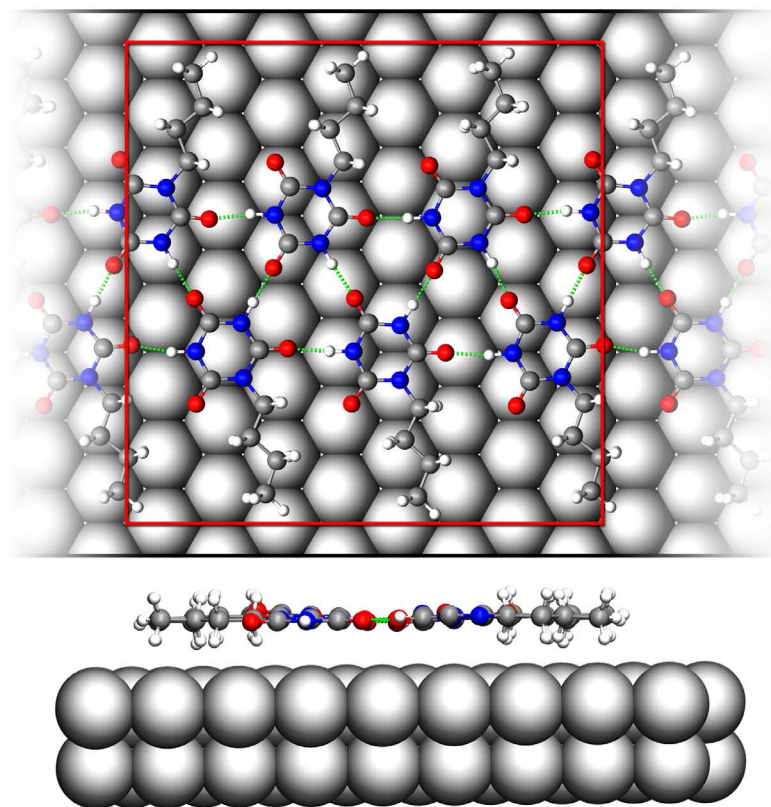


Abbildung 5.14: Kettenstruktur des auf Au(111) adsorbierten BuCYA-Moleküls. Die Oberflächenperiodizität ist in rot markiert, H-Bindungen in grün.

#### 5.2.2.4 BuCYA-Ringstruktur

Für die BuCYA Ringstruktur wird wie im Falle des DEB-Moleküls ein Modellsystem mit einer  $\begin{pmatrix} 9 & 0 \\ -5 & 10 \end{pmatrix}$  Oberflächenperiodizität verwendet (Abbildung 5.13). Auch hier bindet jedes Molekül mit vier H-Bindungen an seine zwei Nachbarn, wodurch sich ein ähnlicher Beitrag der Wechselwirkungsenergie ergibt (Tabelle 5.1). Vergleicht man allerdings die Ketten- und Ringstruktur von BuCYA, zeigt sich mit 0.1 eV nur noch eine leichte Bevorzugung der Erstgenannten. Im Falle von DEB hingegen, ergibt sich eine Energiedifferenz von 0.8 eV zwischen beiden Strukturen, was zu einer deutlichen Bevorzugung der Kettenstruktur führt. Dem gegenüber sind für BuCYA beide Strukturen auf der Oberfläche zu erwarten, wobei insbesondere für hohe Molekülbedeckungen die Kettenstruktur dominiert. Die vergleichbaren Adsorptionsenergien der Ringstrukturen und der fehlende Stabilisierungseffekt für die Interkettenwechselwirkung im Falle von BuCYA erlaubt somit keine langreichweitige Ordnung wie im Falle von DEB.

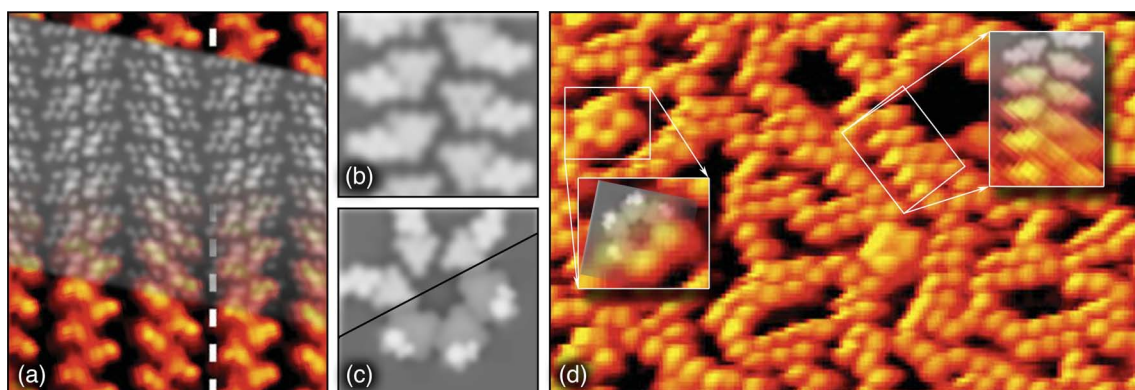


Abbildung 5.15: Experimentelle [209] und berechnete STM-Bilder für die Kettenstruktur von DEB (a), BuCYA (b,d) und die Ringstruktur von BuCYA für den flachen und gefalteten Seitenarm (c,d).

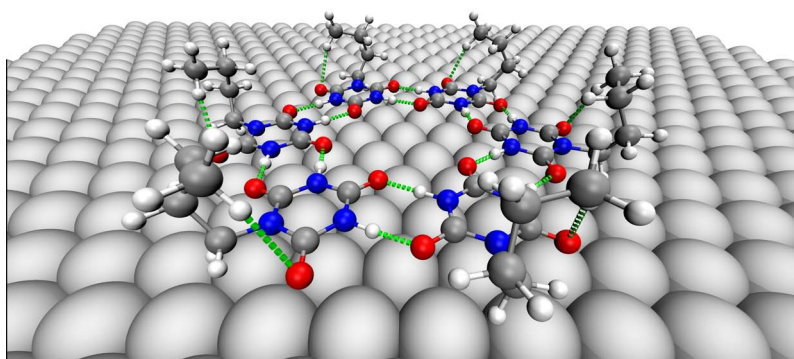


Abbildung 5.16: Perspektivische Darstellung der gefaltete BuCYA-Ringstruktur.

### 5.2.2.5 STM-Bilder

Für einen direkten Vergleich zum Experiment sind in Abbildung 5.15 Konstant-Strom-STM-Bilder innerhalb der Tersoff-Hamann-Approximation [189] dargestellt. Diese werden mit Hilfe der integrierten Ladungsdichte zwischen der Fermienergie  $\epsilon_F$  und  $\epsilon_F + V$  mit der gewünschten Spannung  $V$  sowie einem vorgegebenen Isoflächenwert erzeugt. Dabei sei darauf hingewiesen, dass die Spannung dem Experiment entsprechend gewählt wird und der Isoflächenwert auf  $10^5 e/\text{\AA}^3$  festgelegt ist. Hier zeigt sich durch die Überlagerung mit den experimentellen STM-Bildern eine sehr gute Übereinstimmung für die DEB-Kettenstruktur (a), wobei deutlich wird, dass die hellen Punkte durch die Seitenarme des DEB-Moleküls hervorgerufen werden. Somit repräsentieren die hellen Bereiche des Moleküls die Interkettenregion, wohingegen die dunklen Bereiche das Zentrum der Ketten markieren.

Da der helle Punkt im experimentellen STM-Bild relativ rund erscheint und nicht mit der gestreckten Repräsentation des BuCYA-Moleküls in der flachen Geometrie übereinstimmt, lässt dies eine Faltung des flexiblen Seitenarms über das Molekül

vermuten (Abbildung 5.16). Das somit berechnete STM-Bild für die Ringstruktur in Abbildung 5.15(c) zeigt eine deutlich bessere Übereinstimmung mit dem Experiment. Auch in der Gasphase wird diese Molekülgeometrie bevorzugt, wobei sich eine Energiedifferenz von 0.29 eV im Vergleich zur flachen Geometrie ergibt. Die berechnete Adsorptionsenergie für die gefaltete BuCYA-Ringstruktur ist mit -1.40 eV mit jener der flachen vergleichbar. Die berechneten STM-Bilder des BuCYA-Moleküls zeigen somit ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden (Abbildung 5.15(d)).

#### 5.2.2.6 Einfluss der vdW-Wechselwirkungen

Um den Einfluss der vdW-Wechselwirkungen auf die molekulare Struktur näher zu untersuchen, sind in Tabelle 5.1 und 5.2 die unterschiedlichen Komponenten der Adsorptionsenergie mit und ohne Dispersionswechselwirkungen angegeben. Hier zeigt sich, dass die Bindungs- und Wechselwirkungsbeiträge für alle Strukturen deutlich sinken, wodurch eine Molekül-Substrat-Wechselwirkung nahezu vollständig fehlt. Die Hauptkomponenten der Adsorptionsenergie sind somit die H-Bindungen innerhalb der Ketten, während die Interkettenwechselwirkungen insbesondere für die DEB-Ketten den destabilisierenden Faktor darstellen. Unter Vernachlässigung der dispersiven Wechselwirkungen zeigt sich für DEB zudem der größte Wechsel: Während die energetische Reihenfolge zwischen der BuCYA-Ketten- und der Ringstruktur nicht wechselt, wird die DEB-Ringstruktur stabilisiert und die Kettenstruktur destabilisiert. Offensichtlich wird somit die experimentell beobachtete DEB-Kettenstruktur vorwiegend durch die „Di-H-Bindungen“ mit rein dispersiven Charakter ermöglicht.

## 5.3 Zusammenfassung

Seit der ersten Entdeckung von enantiomerischer Selektion von Pasteur im Jahre 1848 sind chirale Wechselwirkungen bis heute noch nicht vollständig verstanden. Aus diesem Grund wurden im vorliegenden Kapitel die ab-initio Berechnungen für auf Kupfer(110) adsorbiertes Adenin und *S(R)*-Phenylglyzin vorgestellt. Die Gesamtenergiedifferenzen erlauben eine Erklärung des experimentell beobachteten enantiomerspezifischen Effekts der ausschließlichen Dekoration der in [1,2]([-1,2])-Richtung laufenden Adenin-Ketten mit *S(R)*-Phenylglyzin. Durch die Zerlegung der Aminosäure in ihre funktionellen Gruppen kann die enantiospezifische Adsorption auf repulsive Coulombwechselwirkungen zwischen der Aminogruppe und der DNS-Base zurückgeführt werden. Der durch das Substrat vermittelte Ladungstransfer wirkt folglich als ein chiraler Selektor, während die in diesem Fall wirkenden direkten intermolekularen Wechselwirkungen, wie beispielsweise H-Bindungen, dies nicht tun. Das vorliegende Kapitel hat somit gezeigt, dass die über lange Distanzen wirkenden elektrostatischen Kräfte mindestens eine der Wechselwirkungen des „Dreipunkt-

Wechselwirkungsmodells“ für die Enantioselektivität übernehmen können. Zudem stellt sich heraus, dass das Substrat als Katalysator für molekulare Selbstorganisation und Wiedererkennung dienen kann.

Des Weiteren wurde der Einfluss der Seitenarme der beiden Rosettenmoleküle DEB und BuCYA auf die selbstorganisierten Oberflächenstrukturen untersucht. Hierbei zeigt sich, dass das experimentell beobachtete unterschiedliche Verhalten mit hochgradig geordneten Reihenstrukturen bei DEB und einer lediglich lokalen Ordnung im Falle von BuCYA auf die unterschiedlichen Stärken der diversen Wechselwirkungen zurückzuführen ist. Die Selbstorganisation wird durch H-Bindungen ermöglicht und die rein dispersiven „Di-H-Bindungen“ ( $\text{C-H} \cdots \text{H-C}$ ) stabilisieren die DEB-Reihen untereinander und ermöglichen somit die Ausbildung der hohen Ordnung. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Interkettenwechselwirkung der BuCYA-Kettenstruktur, besteht hier lediglich eine lokale Ordnung. Die Ergebnisse zeigen somit, dass langreichweitige disperse Wechselwirkungen eine notwendige Berücksichtigung finden müssen, um derartige Selbstorganisationsprozesse zu beschreiben.

Das vorliegende Kapitel hat vornehmlich zwei Beispiele für direkte sowie elektrostatische Wechselwirkungen in Hinblick auf die molekulare Selbstorganisation gegeben. Der enantiomerspezifische Effekt zeigte hier H-Bindungen, kovalente Bindungen zur Oberfläche sowie elektrostatische Wechselwirkungen als Grundlage auf. Für die Erklärung der unterschiedlichen Ordnung der Rosettenmoleküle lassen sich hingegen vorwiegend H-Bindungen und disperse Wechselwirkungen anführen. Die Untersuchung der verbleibenden indirekten Wechselwirkungen soll nun Bestandteil des nachfolgenden Kapitels sein.

# Kapitel 6

## Indirekte Wechselwirkungen

Die Behandlung und Erklärung des enantiospezifischen Effekts im vorausgegangenen Kapitel evoziert hier unweigerlich die Frage nach dem Ursprung der langreichweitigen Ordnung der Phenylglyzin-Doppel-Reihen. Die Adsorption und Bildung der Adenindimer-Ketten sowie deren anschließende Dekoration mit der jeweiligen Chiralität von Phenylglyzin, stellt in diesem Zusammenhang nur einen der beobachteten Effekte dar. Die Ausbildung von Phenylglyzin-Doppel-Reihen mit einem Abstand von 12.8 Å schließt direkte Wechselwirkungen als zugrunde liegende Ursache aus. Vielmehr sind es indirekte Wechselwirkungen mit meist oszillatorischem Verhalten, welche sich, wie bereits in Kapitel 2.1 erwähnt, als Erklärungsgrundlage anbieten. Dementsprechend sollen diese nun den Gegenstand der nachfolgenden Analyse darstellen, wobei das Kapitel zunächst mit einem Überblick über deren Grundlagen öffnet, um dann im weiteren Verlauf die Diskussion hinsichtlich des vorgestellten experimentellen Modells fortzuführen, bevor schließlich die Vorstellung eines weiteren Systems das Erklärungsmodell komplettiert.

### 6.1 Indirekte Wechselwirkungen

Die Klasse der indirekten Wechselwirkungen, die als potentielle Erklärung für langreichweitige Effekte fungiert, gliedert sich in die folgenden zwei Arten: die Friedel-Oszillationen (i), die in der Abschirmung von Elektronen durch externe Störungen gründen, sowie die durch die Adsorption hervorgerufenen Spannungsfelder (strain fields) (ii). Während sich die Abschirmung auf einen elektronischen Effekt des Substrats bezieht, sind die Spannungsfelder dessen elastischen Eigenschaften zuzuordnen. Diese beiden Effekte sollen nun im Folgenden kurz eingeführt und erläutert werden.

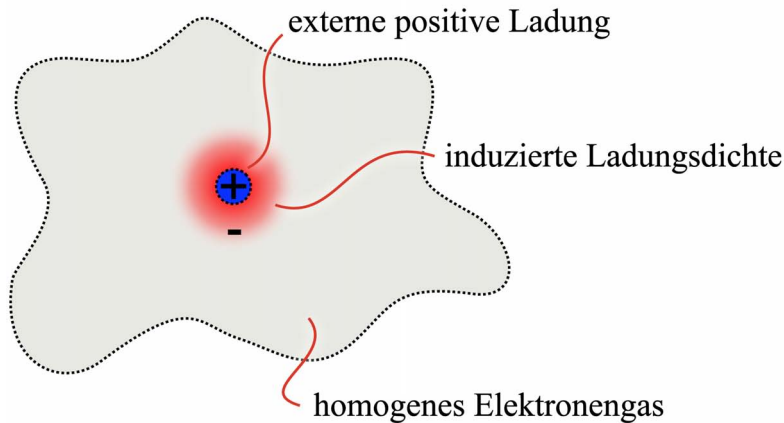


Abbildung 6.1: Illustration zur Verdeutlichung des Effekts der Abschirmung. Visualisiert ist ein homogenes Elektronengas mit externer positiver Ladung, welche eine kompensierende Ladung in einem lokalen Bereich induziert.

### 6.1.1 Indirekte elektronische Wechselwirkungen: Abschirmung

Das Phänomen der Abschirmung stellt einer der einfachsten und dennoch wichtigsten Aspekte der Elektron-Elektron-Wechselwirkung dar [4]. Löste Friedel das Abschirmungsproblem durch die Einführung einer in Ladungsneutralität begründeten Summenregel für die Streuphasenverschiebungen (“scattering phase shifts”) [64], so soll die Beschreibung dieses Phänomens im Folgenden anhand eines intuitiveren Vorgehens mit Hilfe der dielektrischen Antworttheorie vorgestellt werden. Aufgrund der Komplexität im allgemeinen Fall eines Metalls<sup>1</sup>, beschränkt sich die Betrachtung hier zunächst auf ein Gas freier nicht wechselwirkender Elektronen [4] (kugelförmige Fermifläche).

Durch die Platzierung einer positiven Ladung innerhalb eines homogenen Elektronengases kommt es zur Anziehung von Elektronen in deren Umgebung. Dadurch wird das Feld der Ladung wiederum abgeschirmt, bis dieses im Fernbereich vollständig kompensiert ist (vgl. Abbildung 6.1). Im Folgenden sei nun das Potential der externen positiven Ladung selbst mit  $\Phi^{ext}$  und das sowohl durch die externe Ladung als auch durch die von deren Feld erzeugte induzierten Ladung hervorgebrachte gesamte Potential mit  $\Phi^{ges}$  bezeichnet. Folglich genügen diese Potentiale mit den dazugehörigen Ladungsdichten  $\rho^{ext}$  und  $\rho^{ges}$  einer Poissongleichung der Form:

$$-\nabla^2 \Phi^{ext}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{ext}(\mathbf{r}) \quad (6.1)$$

$$-\nabla^2 \Phi^{ges}(\mathbf{r}) = 4\pi \rho^{ges}(\mathbf{r}). \quad (6.2)$$

<sup>1</sup>Im Falle eines Metalls erfolgt die Beschreibung des Systems mit Hilfe von periodischen Potentialen.

Die Gesamtladungsdichte lässt sich mit Hilfe der durch die externe Ladung im Elektronengas induzierten Ladungsdichte  $\rho^{ind}$  mit

$$\rho^{ges}(\mathbf{r}) = \rho^{ext}(\mathbf{r}) + \rho^{ind}(\mathbf{r}) \quad (6.3)$$

ausdrücken. Analog zur Theorie der dielektrischen Antwort lassen sich die beiden Potentiale linear miteinander verknüpfen<sup>2</sup>:

$$\Phi^{ext}(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \epsilon(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \Phi^{ges}(\mathbf{r}'). \quad (6.4)$$

Unter Verwendung der Fourier-Transformierten lässt sich schließlich der Ausdruck wie folgt darstellen:

$$\Phi^{ext}(\mathbf{q}) = \epsilon(\mathbf{q}) \Phi^{ges}(\mathbf{q}). \quad (6.5)$$

Folglich lässt sich das Gesamtpotential des Elektronengases durch das um einen Faktor  $\epsilon(\mathbf{q})$  reduzierte von außen eingebrachte Potential beschreiben:

$$\Phi^{ges}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\epsilon(\mathbf{q})} \Phi^{ext}(\mathbf{q}). \quad (6.6)$$

Wird nun ein genügend schwaches Gesamtpotential angenommen, lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen den Fourier-Transformierten von  $\rho^{ind}$  und  $\Phi^{ges}$  verknüpft über die dielektrischen Suszeptibilität  $\chi$  finden:

$$\rho^{ind}(\mathbf{q}) = \chi(\mathbf{q}) \Phi^{ges}(\mathbf{q}). \quad (6.7)$$

Unter Verwendung der Fourier-Transformierten der Poisson-Gleichungen (Gleichungen (6.1) und (6.2))

$$q^2 \Phi^{ext}(\mathbf{q}) = 4\pi \rho^{ext}(\mathbf{q}) \quad (6.8)$$

$$q^2 \Phi^{ges}(\mathbf{q}) = 4\pi \rho^{ges}(\mathbf{q}) \quad (6.9)$$

und den Gleichungen (6.7) und (6.3) sowie mit einem anschließenden Vergleich mit Gleichung (6.6), ergibt sich folgenden Relation:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \chi(\mathbf{q}) = 1 - \frac{4\pi}{q^2} \frac{\rho^{ind}(\mathbf{q})}{\Phi^{ges}(\mathbf{q})}. \quad (6.10)$$

Zur Bestimmung der dielektrischen Suszeptibilität soll nun im Folgenden die so genannte “random phase approximation” (RPA) nach Lindhard genutzt werden [117]. Der bisher verwendete Formalismus war, abgesehen von der Annahme, dass die externe Ladung lediglich einen linearen Effekt im Elektronengas verursacht, exakt. Die

---

<sup>2</sup>Die elektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$ , deren Quellen nicht zum Medium gehören, sind analog zu dem hier eingeführten externen Potential  $\Phi^{ext}$ . Das sowohl durch die externen nicht zum Medium gehörende als auch durch die induzierten intrinsischen Quellen erzeugte elektrische Feld  $\mathbf{E}$  hingegen entspricht hier dem Gesamtpotential  $\Phi^{ges}$ .

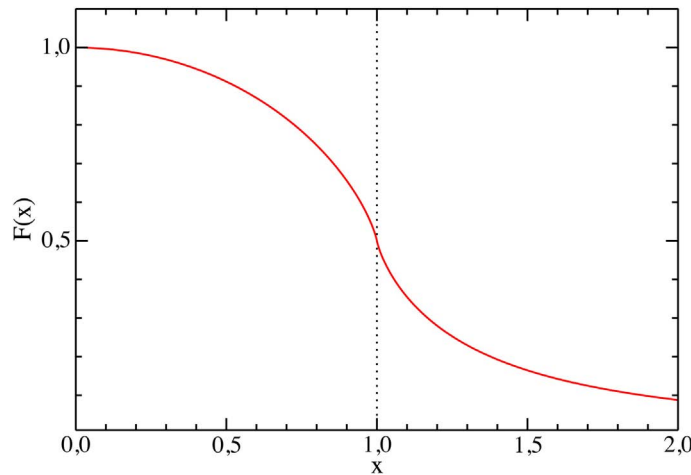


Abbildung 6.2: Verlauf des Terms  $F(x) = \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right]$  aus der mit Hilfe der Lindhard Theorie bestimmten dielektrischen Suszeptibilität. Die gestrichelte Linie zeigt die logarithmische Singularität der Funktion.

Verwendung der RPA allerdings hebt diese Prämisse nun auf. Durch die Lösung der Ein-Elektron-Schrödinger-Gleichung mit dem Hamiltonian

$$H = \left( -\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 - e\Phi(\mathbf{r}) \right) \quad (6.11)$$

lässt sich die Ladungsdichte unter dem Einfluss des Gesamtpotentials  $\Phi^{ges} = \Phi^{ext} + \Phi^{ind}$  bestimmen. Hierbei wird die Störungstheorie mit Hilfe der Vereinfachung, nach welcher die induzierte Ladungsdichte nur bis zur linearen Ordnung im Gesamtpotential bekannt sein muss, zur Lösung der Schrödinger-Gleichung verwendet. Mit Hilfe der auf diese Weise erhaltenen Wellenfunktion lässt sich schließlich die lineare Änderung der Ladungsdichte bestimmen (vgl. Gleichung (3.19)). Für  $T=0$  K erhält die dielektrische Suszeptibilität dann den folgenden Ausdruck:

$$\chi^{ind}(\mathbf{q}) = -e^2 \left( \frac{mk_F}{\hbar^2 \pi^2} \right) \left[ \frac{1}{2} + \frac{1-x^2}{4x} \ln \left| \frac{1+x}{1-x} \right| \right], \quad x = \frac{q}{2k_F}. \quad (6.12)$$

Aufgrund des Terms in eckigen Klammern zeigt sich, dass für  $x = 1$  die Funktion zwar kontinuierlich ist, deren Ableitung allerdings eine logarithmische Singularität aufweist (vgl. Abbildung 6.2). Aus diesem Grund folgt für das lang- und kurzwellige Verhalten sowie für die Zwischenregion  $q \approx 2k_F$  der dielektrischen Lindhard-Funktion<sup>3</sup> [70]:

$$\epsilon(\mathbf{q}) = \begin{cases} 1 + \frac{me^2 k_F}{\hbar^2 \pi^2} \frac{1}{q^2} & q \ll 2k_F \\ \epsilon(2k_F) + \frac{me^2}{4\pi \hbar^2 k_F^2} (q - 2k_F) \ln \left| \frac{q-2k_F}{4k_F} \right| & q \approx 2k_F \\ 1 + \frac{16me^2 k_F^3}{3\pi \hbar^2} \frac{1}{q^4} & q \gg 2k_F. \end{cases} \quad (6.13)$$

<sup>3</sup>Mit Gleichung (6.10) lässt sich die dielektrische Funktion unmittelbar aus der Suszeptibilität berechnen.



Die bereits erwähnte Singularität in der Ableitung von  $\epsilon(\mathbf{q})$  im reziproken Raum führt schließlich zu einer Oszillation im Realraum. Zur Verdeutlichung dieses Sachverhaltes wird eine Punktladung  $+Ze$  im Ursprung des Metalls platziert ( $\Phi^{ext} = -\frac{4\pi Ze}{q^2}$ ), wodurch sich mit Hilfe der Gleichungen (6.7) und (6.10) die induzierte Ladungsdichte wie folgt formulieren lässt [70]:

$$\rho^{ind}(\mathbf{r}) = \frac{Ze}{(2\pi)^3} \int \left( \frac{1}{\epsilon(q)} - 1 \right) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{q}. \quad (6.14)$$

Durch die Verwendung von Polarkoordinaten und der anschließenden Integration folgt<sup>4</sup>:

$$\rho^{ind}(r) = -\frac{Ze}{r} \int_0^\infty g(q) \sin(qr) dq, \quad g(q) = \frac{q}{2\pi^2} \left( 1 - \frac{1}{\epsilon(q)} \right). \quad (6.15)$$

Für kleine und große  $q$  verschwindet  $g(q)$ , was sich aus dem asymptotischen Verhalten von  $\epsilon(q)$  für diese Bereiche ableiten lässt. Im Falle für  $q \rightarrow 2k_F$  jedoch lassen sich die Ableitungen von  $g(q)$  nach  $q$  wie folgt darstellen:

$$g'(q) \approx C \ln |q - 2k_F|, \quad g''(q) \approx \frac{C}{q - 2k_F} \quad (6.16)$$

mit dem als konstant angenommenen  $C$ . Unter Rückgriff auf die partielle Integration lässt sich dann der Ausdruck (6.15) als

$$\rho^{ind}(r) = \frac{Ze}{r^3} \int_0^\infty g''(q) \sin(qr) dq \quad (6.17)$$

formulieren. Für große  $r \rightarrow \infty$  zeigt sich eine schnelle Oszillation von  $\sin(qr)$ , worauf der hauptsächliche Beitrag des Integrals von einem kleinen Bereich um  $2k_F$ , in dem  $g''(q)$  eine Singularität aufweist, zurückzuführen ist. Mit Hilfe einer trigonometrischen Umformung des Sinus-Terms<sup>5</sup>, der Einschränkung des Integrationsbereichs auf einen kleinen Bereich um  $2k_F$  sowie Paritätsbetrachtungen folgt schließlich

$$\rho^{ind}(r) \rightarrow \frac{ZeC \cos(2k_F r)}{r^3} \int_{2k_F - \Delta}^{2k_F + \Delta} \frac{\sin(q - 2k_F)r}{q - 2k_F} dq. \quad (6.18)$$

Der durch Substitution  $t = \sin(q - 2k_F)r$  und anschließender Integration erhaltene Ausdruck

$$\rho^{ind}(r) \rightarrow Ze\pi C \frac{\cos(2k_F r)}{r^3} \quad (6.19)$$

<sup>4</sup>Aufgrund der Verwendung einer Punktladung in einem homogenen Elektronengas handelt es sich um ein Radial-Problem, welches die Lösung mit Hilfe der Polarkoordinaten erheblich vereinfacht. Hierbei ist zu beachten, dass  $\epsilon(q)$  in diesem Fall keine Abhängigkeit von den Winkeln aufweist und  $r$  ohne Beschränkung der Allgemeinheit als parallel zur  $z$ -Achse angenommen werden kann.

<sup>5</sup> $\sin(qr) = \sin((q - 2k_F)r + 2k_F r) = \sin((q - 2k_F)r) \cos(2k_F r) + \cos((q - 2k_F)r) \sin(2k_F r)$ .

zeigt für große Abstände zur Störung eine Oszillation der induzierten Ladungsdichte. Dieses Verhalten wird als Friedel-Oszillation bezeichnet und stellt eine wichtige Grundlage für die langreichweitigen Wechselwirkungen in Metallen dar, wobei auf die Wellenlänge dieser Oszillation mit  $\frac{\lambda_F}{2}$  hingewiesen wird.

Die langreichweitige Oszillation der Ladungsdichte ist folglich nicht nur durch das langreichweitige Verhalten der Antwortfunktion  $\epsilon$  bestimmt, sondern auch und insbesondere durch deren Singularitäten. Es zeigt sich bei der Analyse eines nicht-wechselwirkenden Elektronengases, dass die Reduzierung der Dimensionalität des Systems die Antwort dieses Letzteren auf eine Störung beeinflusst. Da die hier vorgestellte Lindhardfunktion  $\chi^{lind}$  eine Singularität bei  $q = 2k_F$  in allen Dimensionen beinhaltet, bezieht sich dieser Zusammenhang insbesondere auf die Amplitude und den Abfall der Funktion [63, 64, 14, 119, 69]:

$$\rho(r) \sim \frac{\sin(2k_F r + \phi)}{r^d}, \quad (6.20)$$

für  $d=1,2,3$  in Abhängigkeit der Dimensionalität des Systems. Die in dieser Form enthaltene Phasenverschiebung  $\phi$  ist mit dem Streupotential der Störung verknüpft. In diesem Zusammenhang zeigten Lau und Kohn [107] mit Hilfe eines Jellium-Modells, dass eine Oberfläche ebenfalls eine Störung des Kristalls darstellt und dementsprechend Friedel-Oszillationen hervorruft.

Aufgrund der hier gezeigten Oszillationen im Potential und der Ladungsdichte stellt sich nun die Frage, wie sich die Wechselwirkung zwischen zwei adsorbierten Atomen aufgrund der Friedel-Oszillationen energetisch auswirkt. Mit Hilfe eines Jellium- sowie eines Tight-Binding-Modells bestimmten Lau und Kohn [109] diese Energie zu  $E_{ww} \sim \frac{\cos(2k_F r)}{r^5}$  für ein Substrat mit einer sphärischen Fermioberfläche, wohingegen die Energie im Falle von zwei Störstellen im Bulk ( $\sim \frac{\cos(2k_F r)}{r^3}$ ) [169] wesentlich langsamer abklingt. Durch die Anwesenheit eines teilweise gefüllten Oberflächenbandes zeigt sich zudem mit  $\frac{\cos(2k_F r)}{r^2}$  eine weitere Abschwächung des Abklingverhaltens. Folglich haben die elektronischen Eigenschaften des Materials einen wesentlichen Einfluss auf das Abklingverhalten der Wechselwirkungsenergie.

Bei der Betrachtung der Wellenlänge der Oszillationen wird deutlich, dass der Wellenvektor  $k_F$  für Elektronen mit der Energie  $E_F$  (Fermienergie) diese grundlegend bestimmt. Daraus folgt, dass die Fermifläche in unmittelbarem Zusammenhang mit den Eigenschaften der Antwort auf eine äußere Störung steht. Im Falle einer Oberfläche existiert ebenfalls eine Fermifläche bzw. -linie, sofern ein Oberflächenzustand<sup>6</sup> vorhanden ist, der die Fermienergie schneidet. Diese Fläche kann, wie im Falle der Kupfer(110)-Oberfläche, unter Umständen anisotrop sein (Abbildung 6.3), was sich dementsprechend auch auf das Abschirmverhalten auswirkt.

Mit Hilfe von STM-Aufnahmen, die nach Tersoff und Hamann [189] für niedrige Spannungswerte eine Darstellung der lokalen Elektronendichte (LDOS) an der Fer-

---

<sup>6</sup>Ein Oberflächenzustand wird durch die reduzierte Translationssymmetrie einer Oberfläche hervorgerufen und ist auf eine kleine Region senkrecht zu dieser beschränkt. Per Definition liegt dieser innerhalb einer Bulk-Bandlücke [155].

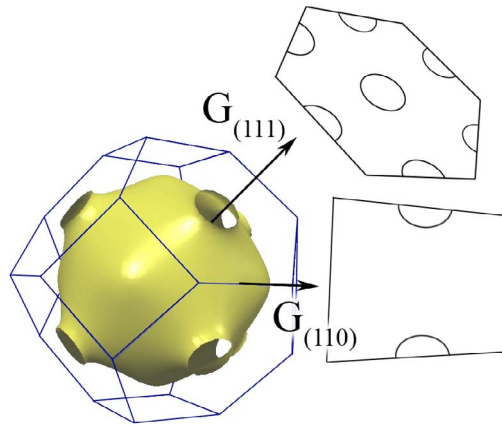


Abbildung 6.3: Illustration der Fermioberflächen für die Cu(111)- und Cu(110)-Oberfläche (Bild der Fermikugel für den Bulk aus [210]).

mienergie darstellen, konnten Oszillationen auf einer Cu(111)-Oberfläche visualisiert werden [40, 78, 155]. Da diese Oberfläche einen Oberflächenzustand besitzt, der ein quasi zweidimensionales Elektronengas repräsentiert, wurde in diesem Zusammenhang eine erfolgreiche Beschreibung mit Hilfe eines Streuansatzes der freien (2D) Elektronen an den Störstellen durchgeführt [40]. Die so mittels Interferenz entstandenen stehenden Wellen hervorgerufen durch Stufenkanten und Punktdefekte, sind in Abbildung 6.4 deutlich zu erkennen. Durch die Konstruktion eines Korralis bzw. Stadions mit Hilfe von Eisenatomen auf einer Cu(111)-Oberfläche sowie der anschließenden Darstellung mittels STM [78], zeigen sich ebenfalls Oszillationen aufgrund von Abschirmungseffekten. Das mit Hilfe eines Multi-Streuansatzes berechnete Dichtebild in Abbildung 6.4 steht hier in sehr guter Übereinstimmung mit dem Experiment.

Auf der Basis dieser Einführung wird im weiteren Verlauf dieses Kapitels mit Hilfe von ab-initio Rechnungen der Einfluss der Friedel-Oszillationen auf das bereits vorgestellte weitaus komplexere Adsorptionssystem untersucht.

### 6.1.2 Indirekte elastische Wechselwirkungen

Eine weitere indirekte langreichweitige Wechselwirkung wird durch Verspannungs- bzw. Deformationsfelder hervorgerufen. Bindet ein Adsorbat an eine Oberfläche, führt dies zu einer Verformung des Substrates in dessen Umgebung. Durch eine weitere Adsorption wird aufgrund dieser Verspannung der Oberfläche die Bindungsenergie modifiziert. Diese Art der Störung bezieht sich auf die Spannungsfelder, die durch die Anwesenheit eines Adsorbaten induziert werden, wobei darauf zu achten ist, dass auch im Falle einer geometrischen Verzerrung der Oberflächenatome elektronische Störungen hervorgerufen werden. Letztere zählen hier jedoch zu den

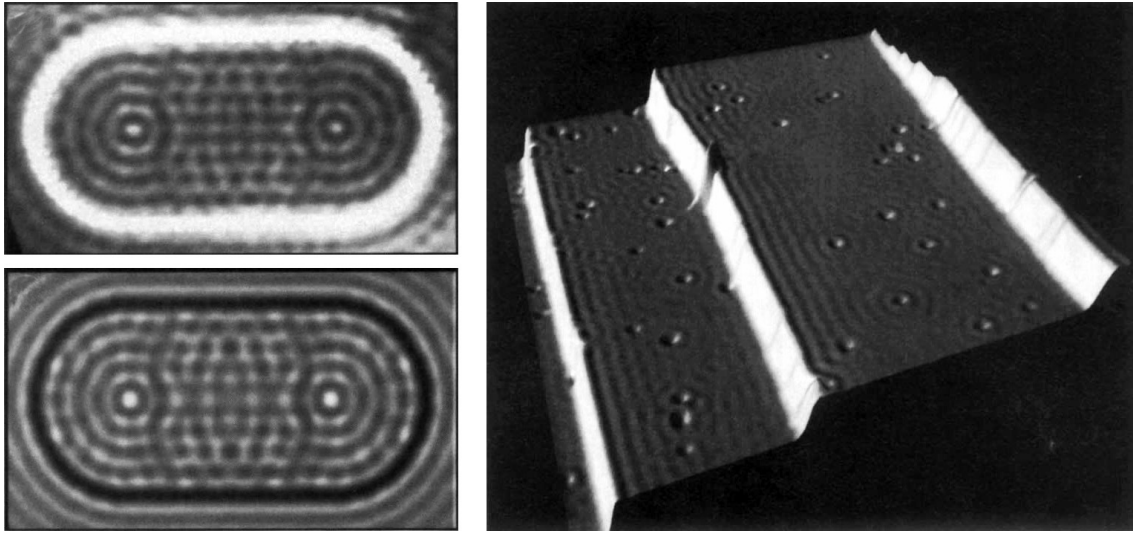


Abbildung 6.4: Links: Experimentell (oben,  $V=0.01V$ ) sowie theoretisch (unten) bestimmte lokale Elektronendichte nahe der Fermieenergie  $E_F$  für ein Stadium aus 76 Fe-Atomen mit einer Größe von  $141 \times 285 \text{ Å}^2$ . Aufgrund der nicht berücksichtigten Dichte nahe der Fe-Atomzentren erscheinen diese in dem berechneten Bild schwarz (Bilder aus [78]). Rechts: Eine  $500 \times 500 \text{ Å}^2$  große Darstellung einer Cu(111)-Oberfläche mittels STM ( $V=0.1V$ ,  $I=1.0nA$ ). Lokale Oszillationen aufgrund der drei Stufenkanten sowie der 50 Punktdefekte mit einer Periodizität von  $15 \text{ Å}$  sind deutlich zu erkennen (Bild aus [40]).

indirekten elektronischen (Friedel-Oszillationen), nicht aber zu den indirekten elastischen Wechselwirkungen.

Lau und Kohn untersuchten den Einfluss der Spannungsfelder mit Hilfe der klassischen Kontinuumsmechanik [108]. Hierbei wird von einer Adsorption zweier Atome im Abstand von  $d = d_2 - d_1$  auf einer isotropen semi-unendlichen Oberfläche mit der Poissonzahl  $\sigma$  ausgegangen (Abbildung 6.5). Unter Vernachlässigung der Auslenkung von Oberflächenatomen in  $z$ -Richtung<sup>7</sup> aufgrund deren geringem Einfluss auf die resultierende Wechselwirkungsenergie, ergibt sich diese zu:

$$E_{ww,elast} = \frac{1 - \sigma}{4\pi\mu} \frac{\left( \sum_i \mathbf{F}_i^{(1)} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{d}_1) \right) \left( \sum_j \mathbf{F}_j^{(2)} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{d}_2) \right)}{d^3}, \quad (6.21)$$

mit dem Schermodul  $\mu$ , den Positionen der Oberflächenatome  $\mathbf{r}_i$  sowie der durch das Adatom  $\alpha$  hervorgerufenen Kraft  $\mathbf{K}_\beta^{(\alpha)}$  auf das Substratatom  $\beta$ .

Während die elastische Wechselwirkung von Adatomen für eine isotrope Oberfläche immer repulsiv ( $E_{ww,elast} > 0$ ) ist [108], kann es im Fall eines anisotropen Substrats ebenfalls zur Attraktion dieser sowie zu einem richtungsabhängigen Vorzeichen der Energie kommen [183, 106].

<sup>7</sup>Die Oberfläche befindet sich in der  $xy$ -Ebene, wobei die  $z$ -Richtung senkrecht zu dieser definiert ist.

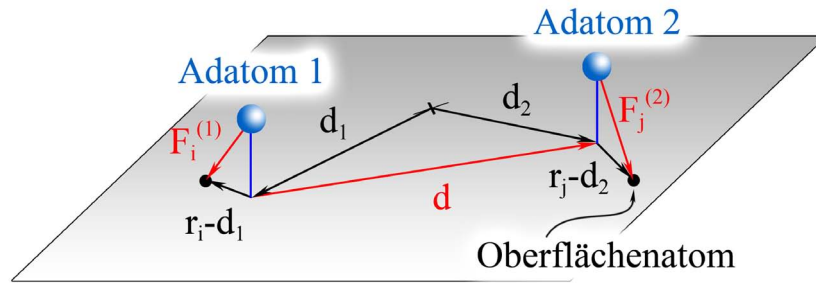


Abbildung 6.5: Skizze der Adsorption von zwei Atomen auf einer Oberfläche.

Bei einem Vergleich der beiden hier vorgestellten indirekten Wechselwirkungen zeigt sich, dass sich der Abfall der Energie mit zunehmender Distanz zur Störung in beiden Fällen umgekehrt kubisch ( $r^{-3}$ ) verhalten kann. Allerdings ist dieser Zusammenhang für die indirekte elektronische Wechselwirkung stark von der Art des Substrats abhängig und dementsprechend variierend. Der größte Unterschied manifestiert sich hier jedoch in Form der Oszillation: Ist für die elastische Wechselwirkung kein oszillatorischer Term vorhanden und ähnelt diese somit folglich dem Verlauf der elektrostatischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung, so zeichnet sich die indirekte elektronische Interaktion hingegen durch das Vorhandensein eben dieses Terms aus.

## 6.2 Hochgradig geordnete Phenylglyzinreihen

Nach einer Einführung in die indirekten Wechselwirkungen soll der Fokus nun auf die Erklärung der langreichweitigen Ordnung der Phenylglyzinreihen gerichtet werden [22]. Die Berücksichtigung des oszillatorischen Verhaltens der indirekten elektronischen Wechselwirkung mit  $2k_F$  (entspricht einer Wellenlänge von  $\pi/k_F$ ) und den Fermiwellenvektoren für den Kupferkristall von  $1.36 \text{ \AA}^{-1}$  und  $2 \text{ \AA}^{-1}$  für dünne Filme [8], erlaubt keine offensichtliche Erklärung für die experimentell beobachtete molekulare Reihenseparation von  $12.8 \text{ \AA}$ . Somit evoziert der vorliegende Sachverhalt folglich die Frage nach dem Ursprung der langreichweitigen Ordnung.

### 6.2.1 Oszillationen in der Adsorptionsenergie

Zu einer vollständigen Klärung dieser Frage bedarf es zunächst einer Untersuchung der Reproduzierbarkeit des Effektes mit Hilfe von ab-initio DFT-Rechnungen. Zudem soll die Analyse deutlich machen, ob es sich um eine auf Friedel-Oszillationen zurückzuführende oszillatorische Wechselwirkung handelt. Zu diesem Zweck wird für das Adenin- und Phenylglyzin-Molekül die Adsorptionsgeometrie aus Kapitel 5.1.2.2 genutzt. Um elastische Wechselwirkungen vorerst auszuschließen, wird das Substrat mit idealen Atompositionen wie im Falle einer ungestörten Oberfläche verwendet

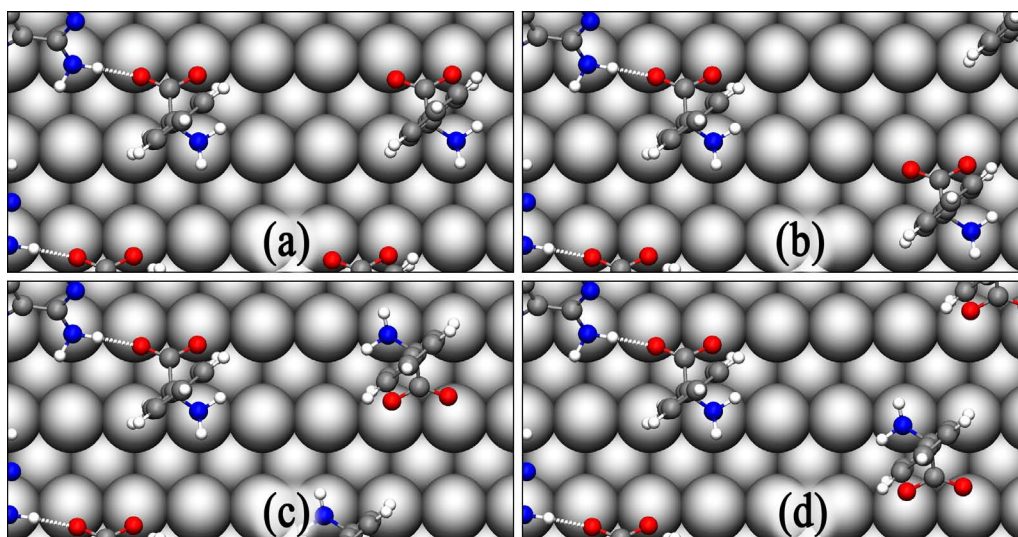


Abbildung 6.6: Parallele (a,b) und antiparallele (c,d) Orientierung der zweiten Phenylglyzin-Reihe in Bezug auf die erste Molekülreihe.

und die ionischen Relaxationen werden unterdrückt. Darüber hinaus wird das System um ein weiteres Phenylglyzin-Molekül ergänzt, so dass es der Interpretation des experimentellen STM-Bildes entspricht. Die Translationssymmetrie variiert in diesem Fall von  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 22 & 0 \end{pmatrix}$  bis  $\begin{pmatrix} 1 & 2 \\ 30 & 0 \end{pmatrix}$  um unterschiedliche intermolekulare Reihenabstände zu ermöglichen.

Bei genauerer Betrachtung des experimentellen STM-Bildes (Abbildung 2.5) wird zwar deutlich, dass es sich um zwei Phenylglyzinreihen handeln muss, Letzteres erlaubt jedoch keinerlei Rückschlüsse auf die Art der molekularen Orientierung der zweiten Reihe. Aufgrund der stark eingeschränkten Bewegungsfreiheit von Phenylglyzin auf dem Cu(110) Substrat (Abbildung 4.9) ergeben sich im Wesentlichen zwei molekulare Orientierungen: eine parallele sowie eine antiparallele Ausrichtung in Bezug auf die erste Molekülreihe. Abbildung 6.6 zeigt die für die Berechnungen genutzten Geometrien, wobei hier zusätzlich eine Translation für jede Orientierung mit berücksichtigt wird.

Abbildung 6.7 illustriert die resultierende Energieoberfläche in Abhängigkeit von der Ausrichtung des zweiten Phenylglyzinmoleküls, wobei sich die angegebenen Energien auf dessen Einzeladsorptionsenergie beziehen<sup>8</sup>. Zwecks einer übersichtlichen Darstellung wird die Feinstruktur der PES (Abbildung 4.9) unterdrückt und lediglich die energetischen Minima in Bezug auf die Cu(110)(1 × 1)-Einheitszelle farblich dargestellt. Als Resultat liegt hier offensichtlich eine gedämpfte Oszillation der Energie mit steigender Distanz zwischen den Reihen vor, wobei sich die lokalen Minima je nach Orientierung zwischen 10 und 14 Å befinden. Dies steht in Übereinstimmung

<sup>8</sup>An dieser Stelle sei auf Kapitel 3.4 der energetischen Ableitungen aus der Gesamtenergie hingewiesen. Die Einzeladsorptionsenergie errechnet sich vor diesem Hintergrund mit  $E_{ads} = E_{ges} - E_{adn+1pgl} - E_{pgl} + 0.5E_{H_2}$ .



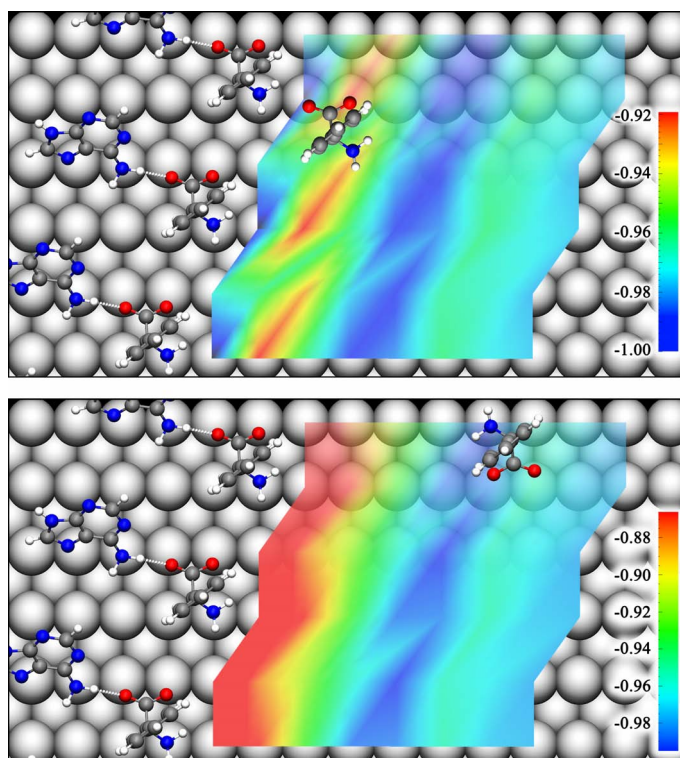


Abbildung 6.7: Berechnete Adsorptionsenergien in eV für das Phenylglyzin Molekül der zweiten Reihe in paralleler (oben) und antiparalleler (unten) Orientierung. Hierbei dient jeweils das oberste linke Atome als Zeiger und das Molekül ist jeweils in seinem globalen Energieminimum platziert.

mit dem experimentellen Befund, in welchem es lautet: “the molecular centres could be closer than 1.28 nm but probably not less than 800 pm” [36]. Zudem ist die berechnete Größenordnung der Adsorptionsenergieoszillationen mit  $\sim 100$  meV und deren Wellenlänge mit  $\sim 10$  Å ebenfalls vergleichbar mit anderen experimentellen Beispielen für indirekte Wechselwirkungen [165, 196, 122].

Die auf den ersten Blick hervorragende Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigt bei genauerer Betrachtung aber dennoch einen Unterschied zu diesen auf: So beschreibt das global berechnete energetische Minimum keine separierten Phenylglyzinreihen wie in Abbildung 6.7 im oberen Bild zu sehen ist. Hier zeigt die dem Minimum zugehörige Geometrie die beiden Aminosäuren in einem ähnlichen Abstand wie im Falle einer Monolage Phenylglyzin (Kapitel 4.2.2, [19, 21]), wo es zu einer Ausbildung direkter H-Bindungen kommt.

Diese Art der Diskrepanz zwischen Experiment und Theorie evoziert verschiedene Erklärungsmöglichkeiten, wobei die wahrscheinlichste auf die Beschreibung der H-Bindung zurückzuführen ist. Eine Vielzahl an theoretischen Untersuchungen hat gezeigt, dass die Dichtefunktionaltheorie innerhalb der GGA-Approximation die Energie der H-Bindungen deutlich überschätzen kann [197, 89, 190]. So wurde die

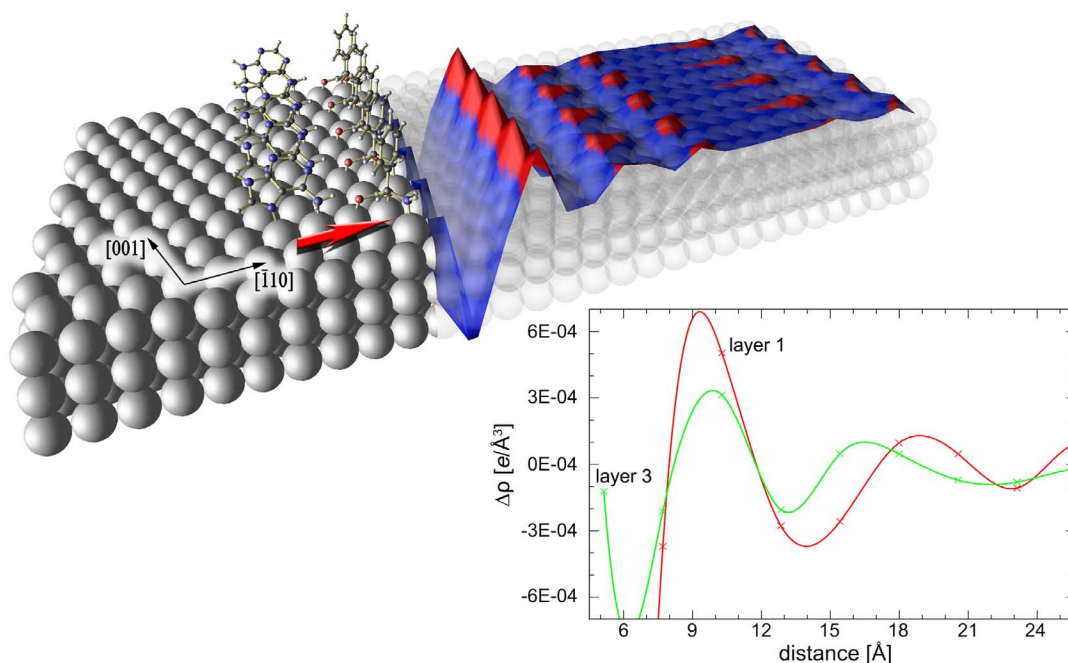


Abbildung 6.8: Ladungsdichtedifferenz zwischen dem Adenin/Phenylglyzin-System (1. Reihe) und der ungestörten freien Cu(110)-Oberfläche. Im oberen Bild sind Ladungsakkumulationen sowie -verringerungen in rot und blau dargestellt. Das Diagramm zeigt die Dichtedifferenz der ersten und dritten Kupferschicht in Abhängigkeit von der Distanz vom Stickstoffatom des Phenylglyzins in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. In diesem Fall sind nur die Differenzen in der mit dem roten Pfeil markierten N-Reihe dargestellt.

Kohäsionsenergie von Eis Ih beispielsweise um 120 meV pro Molekül überschätzt [190], wobei angemerkt sei, dass hier eine ähnliche Methodologie wie im Falle der vorliegenden Arbeit verwendet wurde. Unter Berücksichtigung dieser Größenordnung, würde sich das globale auf das erste lokale Minimum verschieben. Des Weiteren ist eine Beeinflussung der Oberflächenenergetik durch zusätzliche Adsorbate, die nicht im Experiment aufgelöst werden konnten und somit nicht in der Simulation enthalten sind, möglich. So konnten Perry et. al. bei der Adsorption von Benzoat auf der gleichen Oberfläche beispielsweise nachweisen, dass die Reaktionskinetik stark durch natürlich auftauchende oder absichtlich platzierte Kupferadatomte beeinflusst wird [153]. Ferner ist nicht auszuschließen, dass die beschränkte Größe der Superzelle in  $[\bar{1}10]$ -Richtung numerische Artefakte hervorruft. Hierbei sei insbesondere die Superposition von Ladungsdichtewellen aufgrund künstlicher, durch die Periodizität hervorgerufener Bildmoleküle, die die Genauigkeit beeinflussen, hervorgehoben.



### 6.2.2 Ladungsdichtewellen

Nichtsdestoweniger zeigen die berechneten Adsorptionsenergien unter Vernachlässigung der unzulänglichen Beschreibung der Reproduktion des experimentellen Befundes die Präsenz von indirekten Wechselwirkungen, welche Oszillationen mit größer werdendem Reihenabstand besitzen. Es sei darauf hingewiesen, dass Letzteren keine elastischen Effekte als Erklärung zuzuordnen sind, da die bisherigen Rechnungen die ionischen Relaxationen unberücksichtigt lassen. Zwecks einer Untersuchung des möglichen Einflusses von adsorptionsinduzierten Friedel-Oszillationen der Ladungsdichte, ist in Abbildung 6.8 die Ladungsdichtedifferenz zwischen der selbstkonsistenten Ladungsdichte des Systems mit einem Adenin- und Phenylglyzin-Molekül (1. Reihe) und der ungestörten freien Kupferoberfläche dargestellt. Ähnlich wie im Falle der Adsorptionsenergien, ist hier eine deutlich gedämpfte Oszillation zu erkennen. Ein Vergleich der Schwingungen für die erste und dritte Schicht der Oberfläche (Abbildung 6.8) verdeutlicht, dass die Amplitude wesentlich mit der Tiefe abnimmt, die Oszillation hingegen weiterhin vorhanden ist. Dieses Verhalten lässt sich auf die durch die Adsorption hervorgerufenen Störungen der Oberflächenelektronik und den hieraus resultierenden Friedel-Oszillationen erklären.

Der sich ergebende Fermiwellenvektor der Oberfläche, der mit Hilfe der Gleichung (6.20) mit  $d = 2$  und den berechneten Ladungsdichteoszillationen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung (1. Schicht) bestimmt wird, ist mit  $k_F = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  deutlich kleiner als im Falle des Bulks oder in dem der dünnen Filme (Bulk:  $1.36 \text{ \AA}^{-1}$ , dünne Filme:  $2 \text{ \AA}^{-1}$  [8]). Bei der Adsorption von Pentazen auf Cu(110) konnte ein ähnlicher Fermiwellenvektor mit  $k_F = 0.33 \text{ \AA}^{-1}$  beobachtet werden [122].

Zudem sei angemerkt, dass der bestimmte Fermiwellenvektor für den oben genannten Oberflächenzustand mit  $0.70 \text{ \AA}^{-1}$  [92, 154] um einen Faktor von zwei größer ist als der im Falle des vorgestellten Systems. Dies kann auf die Lokalisierung des Oberflächenzustandes für Cu(110) bei  $\bar{Y}$  (Kapitel 4.1.1) zurückgeführt werden, da somit die Wellenlänge in  $[\bar{1}10]$ -Richtung nicht der des Oberflächenzustandes entsprechen muss. Die Diskrepanz zwischen den hier gemessenen Fermiwellenvektoren und jenen des Kristalls bzw. des Oberflächenzustandes sowie die offensichtliche Existenz von Dichtewellen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung, weisen aufgrund der molekularen Adsorption auf eine wesentliche Modifikation der elektronischen Struktur der Kupferoberfläche hin. Hier kommt es vermutlich durch die kovalente Bindung sowie durch den Ladungstransfer zwischen Substrat und Adsorbaten zu einer Modifikation oder einer Erzeugung von neuen Oberflächenzuständen [15].

Um festzustellen, inwieweit die Dichteoszillationen in Abhängigkeit zu Adsorbat und Substrat stehen, wird ein Sauerstoff- bzw. ein Stickstoffatom innerhalb einer  $(1 \times 25)$  Periodizität in  $[\bar{1}10]$ -Richtung adsorbiert. Im Falle von Cu(110) zeigen sich hier mit  $k_F^O = 0.35 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_F^N = 0.39 \text{ \AA}^{-1}$  ähnliche Wellenvektoren wie im Falle der komplexen molekularen Reihen. Hier sei darauf hingewiesen, dass die Amplitude der

<sup>9</sup>Mit Hilfe von hochauflösenden STM-Aufnahmen wurden zusätzliche Modulationen mit einer Periodizität von  $9.5 \text{ \AA}$  ( $\equiv 0.33 \text{ \AA}^{-1}$ ) zwischen Pentazenreihen mit höherem Abstand gemessen.

Oszillationen für Sauerstoff um rund 50% größer ist als im Falle eines N-Atoms. Die Adsorption auf Ag(110) hingegen ergibt Fermiwellenvektoren, die mit  $k_F^O = 0.26 \text{ \AA}^{-1}$  und  $k_F^N = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  um 25% kleiner sind. Die hier aufgezeigten Wellenvektoren deuten ebenfalls auf starke Modifikationen der elektronischen Oberflächenstruktur aufgrund von Adsorbaten hin (mit einem Bulk-Wellenvektor von  $1.18 \text{ \AA}^{-1}$  ist dies auch für Silber zutreffend.).

### 6.2.3 MO-LCAO-Modell

Die beobachteten Oszillationen in der Ladungsdichte sind mit einer Größenordnung von  $10^{-3}e/\text{\AA}^3$  dennoch sehr klein und werfen somit die Frage auf, ob durch sie die Adsorptionsenergiedifferenzen von  $\sim 100 \text{ meV}$  erklärt werden können. Um diese mögliche Verbindung zwischen den Oszillationen in der Ladungsdichte und der Energie näher zu analysieren, soll an dieser Stelle mit Hilfe der MO-LCAO-Theorie (“molecular orbitals from a linear combination of atomic orbitals”) eine Abschätzung hinsichtlich des Einflusses der Friedel-Oszillationen auf die Oberflächenenergetik erfolgen.

Unter Voraussetzung der Annahme, dass die zwei an der Bindung beteiligten Atome nur mit einem Orbital überlappen, lässt sich die Wellenfunktion  $\psi$  innerhalb der MO-LCAO-Theorie als eine Linearkombination formulieren [74]:

$$\psi = u_1\phi_1 + u_2\phi_2, \quad (6.22)$$

mit den Atomorbitalen  $\phi_i$  und den Konstanten  $u_i$ . Für den Erwartungswert der Energie ergibt sich folglich:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} \\ &= \frac{u_1^* u_1 \langle \phi_1 | H | \phi_1 \rangle + u_1^* u_2 \langle \phi_1 | H | \phi_2 \rangle + u_2^* u_1 \langle \phi_2 | H | \phi_1 \rangle + u_2^* u_2 \langle \phi_2 | H | \phi_2 \rangle}{u_1^* u_1 \langle \phi_1 | \phi_1 \rangle + u_1^* u_2 \langle \phi_1 | \phi_2 \rangle + u_2^* u_1 \langle \phi_2 | \phi_1 \rangle + u_2^* u_2 \langle \phi_2 | \phi_2 \rangle} \\ &= \frac{u_1^* u_1 \epsilon_1 + u_1^* u_2 H_{12} + u_2^* u_1 H_{21} + u_2^* u_2 \epsilon_2}{u_1^* u_1 + u_1^* u_2 S_{12} + u_2^* u_1 S_{21} + u_2^* u_2}. \end{aligned} \quad (6.23)$$

Hierbei repräsentiert  $H_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$  die Kreuzterme,  $S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle$  die Überlappintegrale und  $\epsilon_i = \langle \phi_i | H | \phi_i \rangle$  die Orbitalenergien (aufgrund der Normierung gilt  $\langle \phi_i | \phi_i \rangle = 1$ ). Solange die benutzten Wellenfunktionen  $\phi_i$  als real angenommen werden, vereinfachen sich aufgrund der Hermizität von  $H$  die Überlappintegrale zu  $S_{ij} = S$  und die Kreuzterme zu  $H_{12} = H_{21}$ . Mit Hilfe des Variationsprinzips in Bezug auf  $u_1^*$  und  $u_2^*$  sowie durch nicht-triviale Lösungen, ergibt die Lösung der Sekulardeterminanten

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1 - E & H_{12} - ES \\ H_{12} - ES & \epsilon_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad (6.24)$$

die Energiewerte für die bindenden und antibindenden Kombinationen der involvierten Orbitale.

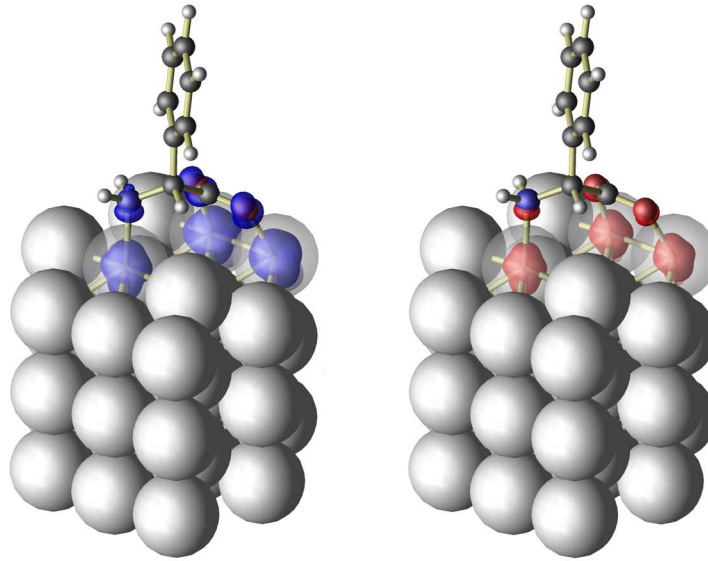


Abbildung 6.9: Lokale Zustandsdichten für Phenylglyzin adsorbiert auf Cu(110) innerhalb einer  $(3 \times 2)$  Periodizität. Die antibindenden molekularen Orbitale aller drei Bindungen sind für Werte unterhalb ( $E = \epsilon_f - 1.5$  eV, Isoflächenwert:  $0.1e/\text{\AA}^3$ ) sowie oberhalb der Fermikante deutlich zu erkennen ( $E = \epsilon_f + 1.5$  eV, Isoflächenwert:  $0.06e/\text{\AA}^3$ ).

Aufgrund der Oszillationen der Ladungsdichte an der Oberfläche ergeben sich modifizierte Besetzungen von molekularen Orbitalen (MO) der an der Bindung beteiligten Atome. Im Falle von Phenylglyzin bindet das Stickstoffatom der Aminogruppe mit dem freien Elektronenpaar des  $sp^3$ -Hybrids und die  $p$ -Orbitale der Sauerstoffe zu den Kupferatomen [19]. Bei der Betrachtung der in Abbildung 6.9 visualisierten lokalen Zustandsdichte (LDOS) des Adsorbatsystems Phenylglyzin@Cu(110) für besetzte (unterhalb der Fermienergie) und unbesetzte (oberhalb der Fermienergie) Zustände zeigt sich, dass hier in beiden Fällen die antibindenden Molekülorbitale der drei Bindungen eine Besetzung aufweisen. Dies rechtfertigt nun die Annahme, dass sich die Oszillationen in der Ladungsdichte insbesondere auf die Besetzung der antibindenden Molekülorbitale auswirken (Abbildung 6.10). Die somit durch die Schwankung erhaltene zusätzliche bzw. verringerte Ladung  $\Delta Q$  resultiert in einer Energiemodifikation  $\Delta E$ :

$$\Delta E = \Delta Q \left( E^* - \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2} \right), \quad (6.25)$$

wobei  $E^*$  den Energiewert des antibindenden Molekülorbitals darstellt (eine Lösung der Gleichung (6.24)).

Um im Folgenden die Modifikationen der Adsorptionsenergie  $\Delta E$  bestimmen zu können, müssen zunächst die Matrixelemente  $H_{12}$  und die Überlappintegrale  $S$  sowie die Variation der Ladung  $\Delta Q$  errechnet werden. Hierzu werden die Matrixelemente

$$H_{\mu,\nu} = \langle \phi_\mu^A | T + V_A + V_B | \phi_\nu^B \rangle, \quad \mu, \nu = s, p, d \quad (6.26)$$

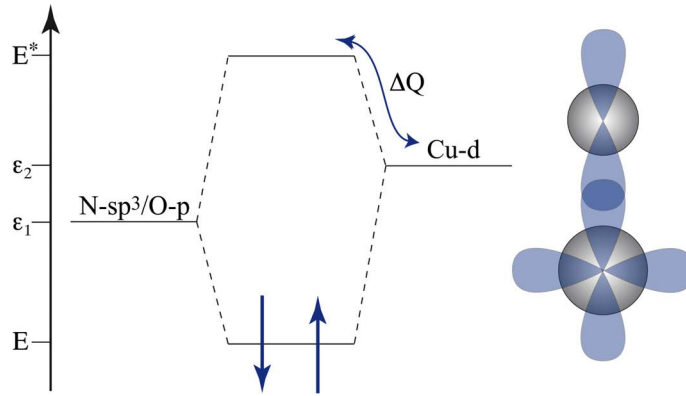


Abbildung 6.10: Illustration des Molekülorbitalschemas für die bindenden Atome des Phenylglyzin-Moleküls zum Substrat sowie die Modifikation durch die Ladungsveränderung des antibindenden Molekülorbitals. Die lineare Kombination der Molekülorbitale ist ebenfalls schematisch dargestellt.

und die Überlappintegrale innerhalb der Zwei-Zentren-Approximation mit der zuvor durch Lösung der Dirac-Gleichung erhaltenen Basisfunktionen bestimmt [170, 76].  $V_\alpha$  mit  $\alpha = A, B$  repräsentiert in diesem Falle das effektive Kohn-Sham Potential

$$V_\alpha = V_{ee} + V_{ext} + V_{xc} + V_{add}, \quad V_{add} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^m \quad (6.27)$$

der Atome A und B, wobei  $V_{add}$  ein zusätzliches harmonisches Dämpfungspotential mit  $m = 2$  darstellt. Auf diese Weise wird sichergestellt, dass die Wellenfunktion weit vom Kern entfernte Bereiche meidet und somit die Ladungsdichte im Verhältnis zum freien Atom komprimiert wird, was wiederum eine Repräsentation der Oberflächenatome als Teil eines Festkörpers ermöglicht [56, 177].

Zwecks einer vollständigen Abbildung der Bindungssituation werden die Überlappung der Sauerstoff  $p$ -Orbitale sowie der  $sp^3$ -Hybridorbitale des Stickstoffs mit den  $d$ -Orbitalen des Kupfers unter der Annahme von  $\sigma$ -Bindungen bestimmt. Die verwendeten Parameter für die Berechnung sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Mit Hilfe der Ladungsdichteoszillationen  $\Delta\rho$  aus den ab-initio Rechnungen (Abbildung 6.8) lässt sich nun die lokale Ladungsvariation mit dem Kupferatomradius  $r_{atom} = 1.278\text{\AA}$  [62] als

$$\Delta q = \frac{4}{3}\pi r_{atom}^3 \Delta\rho \quad (6.28)$$

Tabelle 6.1: Für die Berechnung von  $H_{12}$  und  $S$  verwendete Parameter. Die Orbitalenergien  $\epsilon_i$  sind ebenfalls angegeben [127].

$r_0^N$ [B]	$r_0^O$ [B]	$r_0^{Cu}$ [B]	$\epsilon_s^N$ [eV]	$\epsilon_p^N$ [eV]	$\epsilon_p^O$ [eV]	$\epsilon_d^{Cu}$ [eV]
4000	4000	4.2	-0.677	-0.266	-0.338	-0.196

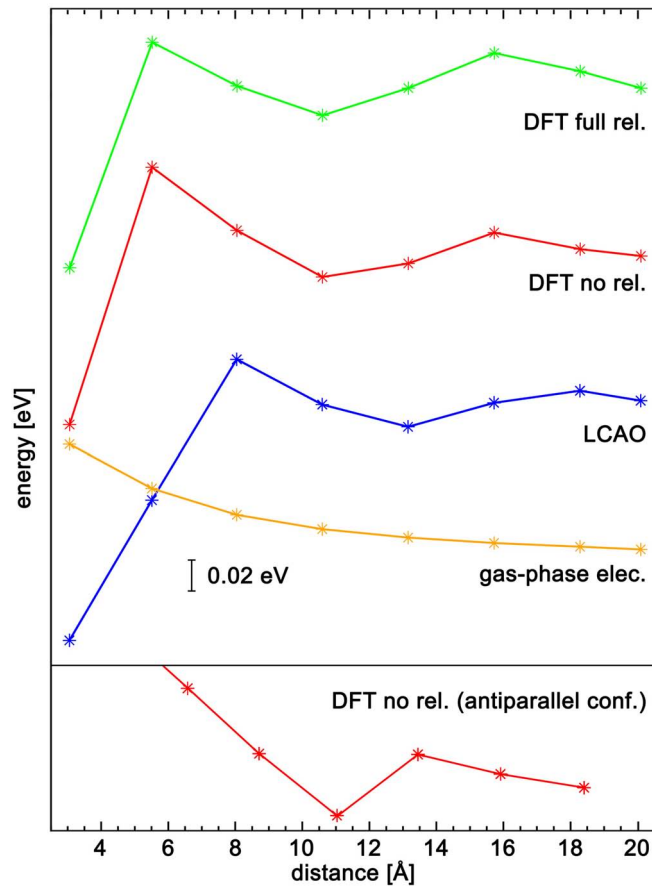


Abbildung 6.11: Berechnete Modifikation der Adsorptionsenergie über den lateralen Abstand der beiden Phenylglyzinreihen aus DFT-GGA-Berechnungen mit struktureller Relaxation, DFT-GGA-Berechnungen mit eingefrorenem Substrat sowie Adsorbat, MO-LCAO- und Gasphasen-Dipol-Dipol-Berechnungen für die parallele Konfiguration (b). Die untere Kurve repräsentiert die zugehörigen DFT-GGA-Daten für die antiparallele Konfiguration (c).

ausdrücken. Durch die Bestimmung der O-Cu und N-Cu Wechselwirkungen mittels des oben beschriebenen semi-relativistischen Vorgehens, ist es schließlich möglich, die durch die Friedel-Oszillation hervorgerufenen Schwankungen in der Bindungsenergie zu berechnen (Abbildung 6.11). Ein Vergleich der resultierenden Kurve mit den DFT-GGA berechneten Energien ergibt, dass die Beschreibung mit Hilfe dieses einfachen “tight-binding”-Modells offensichtlich nicht perfekt ist, was sich insbesondere auf die hier festgestellte Phasendifferenz zurückführen lässt. Unter Berücksichtigung der Einfachheit der Approximation stimmen die berechneten Variationen der Bindungsenergie dennoch erstaunlich gut mit den ab-initio Daten überein und zeigen somit, dass die sehr geringen Schwankungen in der Ladungsdichte zu Energiedifferenzen von  $\sim 100$  meV führen können. Die Überschätzung der Adsorptionsenergie für kleine Distanzen innerhalb des Modells lässt sich auf die Vernachlässigung

der repulsiven Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Phenylglyzin-Molekülen zurückführen (Abbildung 6.11).

### 6.2.4 Indirekte elastische Wechselwirkungen

Bisher wurden die elastischen Wechselwirkungen durch die Vermeidung von atomaren Relaxationen vernachlässigt, weshalb sich nun unmittelbar die Frage nach dem Einfluss dieser im Kontext der hier untersuchten indirekten Wechselwirkungen anschließt. Die durch die Relaxationen des gesamten Substrats sowie Adsorbats erhaltenen Energiewerte sind ebenfalls in Abbildung 6.11 dargestellt. Hierbei zeigt sich, dass die Unterschiede zu den unter der Vernachlässigung ionischer Relaxation berechneten Energien gering sind und insbesondere für intermolekulare Reihenabstände unter  $\sim 10$  Å auftreten. Insgesamt lässt sich keine Veränderung des Kurvenverlaufs mit seinen lokalen Minima konstatieren, wodurch die Bedeutsamkeit der elektronischen Effekte für die langreichweitige indirekte Wechselwirkung in diesem Fall gegenüber einem deutlich geringeren Einfluss elastischer Effekte ersichtlich wird.

### 6.2.5 Temperaturabhängigkeit

Zwecks eines besseren Vergleichs mit dem Experiment ist ebenfalls eine Untersuchung des Temperatureinflusses notwendig. Da es sich in diesem Fall um ein komplexes System handelt, bietet sich hier die Verwendung von Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen [131] zur Behandlung dieser Thematik an. Die Methode beginnt mit der Berechnung der Energie der Startstruktur sowie einer anschließenden zufälligen Veränderung des Systemzustandes. Dieser wird akzeptiert sofern die für diese Konfiguration berechnete Energie geringer ist als der ursprüngliche Wert. Im Falle einer Erhöhung wird der neue Zustand jedoch nur mit der Boltzmann-Wahrscheinlichkeit  $\exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$  übernommen, wodurch ein thermodynamisches kanonisches System simuliert wird. Die in Abbildung 6.7 vorgestellten Adsorptionsenergieoberflächen erlauben es nun mit Hilfe dieses Vorgehens einen so genannten “random walk” durchzuführen. Das Prinzip des selbstentwickelten Programms zur Bestimmung des Temperatureinflusses sei nun im Folgenden kurz erläutert.

Als Initialisierungsposition des Phenylglyzin-Moleküls der zweiten Reihe wird einer der äußersten Plätze der Adsorptionsenergieoberfläche aus Abbildung 6.7 gewählt. In einem nächsten Schritt wird mit Hilfe eines Zufallsgenerators<sup>10</sup> die Richtung für eine horizontale bzw. vertikale Bewegung um ein Oberflächenatom bestimmt (vgl. Abbildung 6.12). Ist die Adsorptionsenergie an dieser Stelle niedriger als im Ausgangszustand, wird diese Position akzeptiert. Im gegensätzlichen Fall wird mittels

<sup>10</sup>Bei den mit Hilfe des Computers bestimmten Zufallszahlen handelt es sich aufgrund von deren deterministischen Verhaltens jedoch eigentlich um Pseudo-Zufallszahlen. Aus diesem Grund werden Zufallsgeneratoren verwendet, die es vor ihrer Anwendung in Bezug auf ihre statistische Vorhersagbarkeit zu untersuchen gilt (vgl. Anhang B).

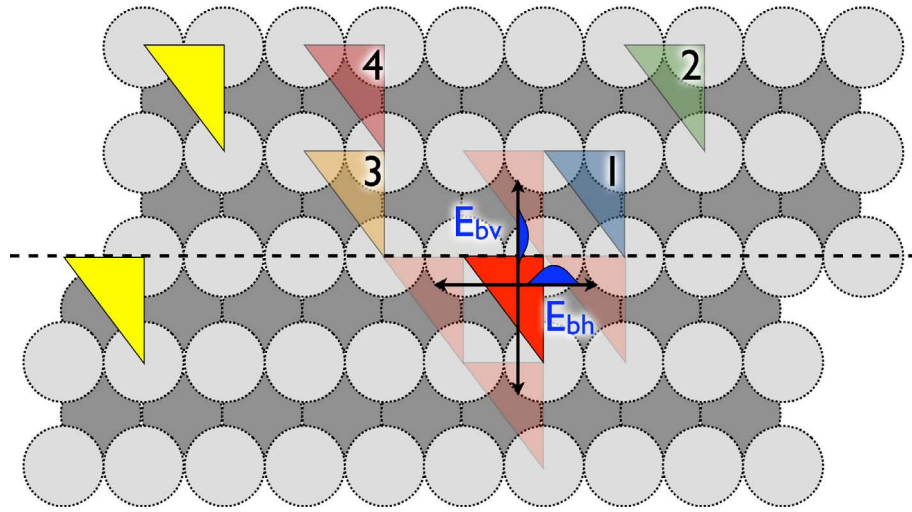


Abbildung 6.12: Illustration des Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus angewendet auf das Adenin-Phenylglyzin-System. Das an das Adenin gebundene Phenylglyzin-Molekül ist als gelbes, das Molekül der zweiten Reihe als rotes Dreieck dargestellt. Mögliche Bewegungsrichtungen für den “random walk” sind mit Pfeilen markiert, wobei ebenfalls die Translationsbarrieren gekennzeichnet sind. Des Weiteren sind vier mögliche Bindungspositionen (1-4) mit unterschiedlichen Farben markiert.

einer Zufallszahl ein Wert zwischen 0 und 1 bestimmt, der für Werte kleiner als  $\exp(-\frac{\Delta E + E_b}{k_B T})$  dennoch zu einer Übernahme der neuen Position führt. Hierbei sind ebenfalls die Translationsbarrieren  $E_b$  für die laterale Bewegung auf der Oberfläche zu berücksichtigen. Die in Abbildung 4.9 dargestellte PES für Phenylglyzin zeigt mit Barrieren von  $E_{bh} = 0.8$  eV in horizontaler und  $E_{bv} = 0.3$  eV in vertikaler Richtung ein anisotropes Verhalten. Das beschriebene Vorgehen wird nun für eine gewisse Zeitskala wiederholt, wobei das Abbruchkriterium insbesondere für tiefe Temperaturen ein thermodynamisches Gleichgewicht darstellt. Für die in dieser Arbeit vorgestellten Simulationen werden jeweils  $10^7$  Iterationen verwendet<sup>11</sup>.

Die Simulationen sollen im Folgenden für die parallele und antiparallele Orientierung durchgeführt werden, wobei sich im letzteren Fall auf die unrelaxierten Adsorptionsenergieoberflächen aus Abbildung 6.7 beschränkt wird. Um die bereits angesprochene Abweichung des globalen Minimums und die mögliche Überschätzung der H-Bindungen zu berücksichtigen, wird für die parallele Orientierung zusätzlich eine mit 120 meV korrigierte Adsorptionsenergieoberfläche verwendet<sup>12</sup>. Die indirekten elastischen Effekte werden mit Hilfe der relaxierten Adsorptionsenergieoberfläche für die parallele Orientierung ebenfalls mit einbezogen. Die oben skizzier-

<sup>11</sup>Für eine Temperatur von 300 K ergibt sich bei  $2 \cdot 10^7$  Iterationen eine ähnliche Wahrscheinlichkeitsverteilung für die Position des Moleküls wie im Falle von  $10^7$ , weshalb von einem annähernden Gleichgewicht ausgegangen wird.

<sup>12</sup>Die Korrektur erfolgt in diesem Fall an der Position des globalen Minimums für die Konfiguration (b) aus Abbildung 6.6.

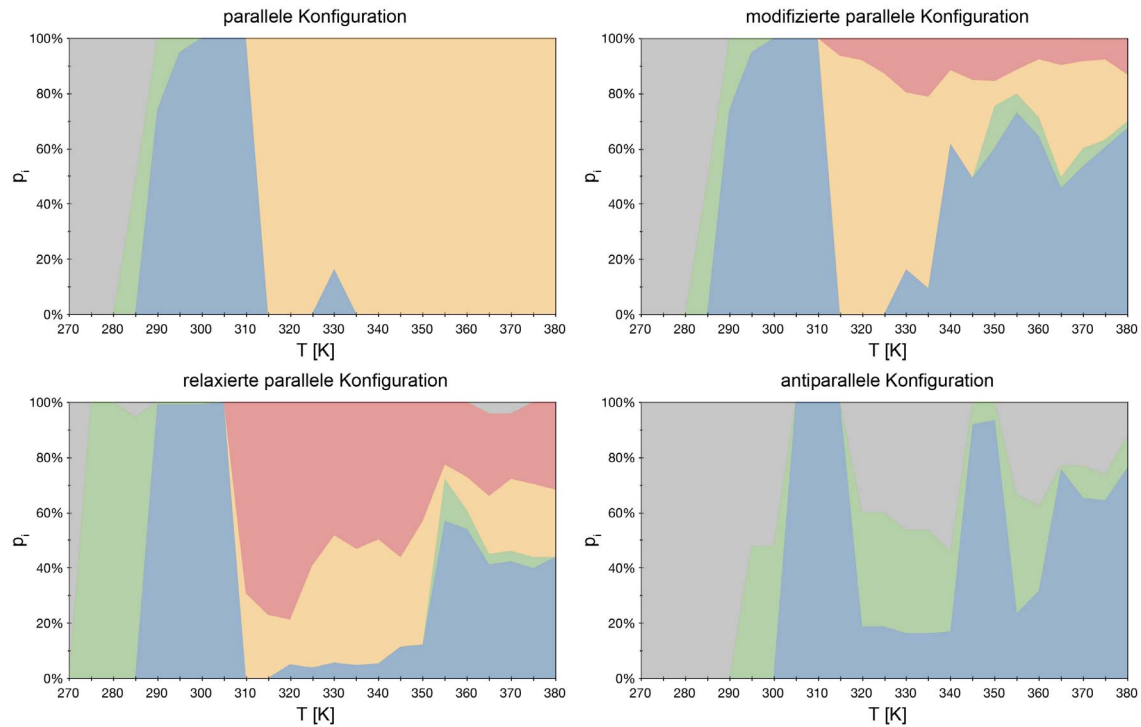


Abbildung 6.13: Temperaturabhängige Verteilung der Bindungspositionen für die parallele und antiparallele Orientierung gemittelt über die letzten  $0.5 \cdot 10^7$  Schritte. Im Falle der parallelen Orientierung sind zusätzlich Diagramme für die modifizierte und relaxierte Adsorptionsenergieoberfläche dargestellt (siehe Text). Zwecks Übersichtlichkeit sind ausschließlich die Positionen 1-4 (1: blau, 2: grün, 3: orange, 4: rot) aus Abbildung 6.12 dargestellt, wobei grau alle sonstigen Positionen repräsentiert.

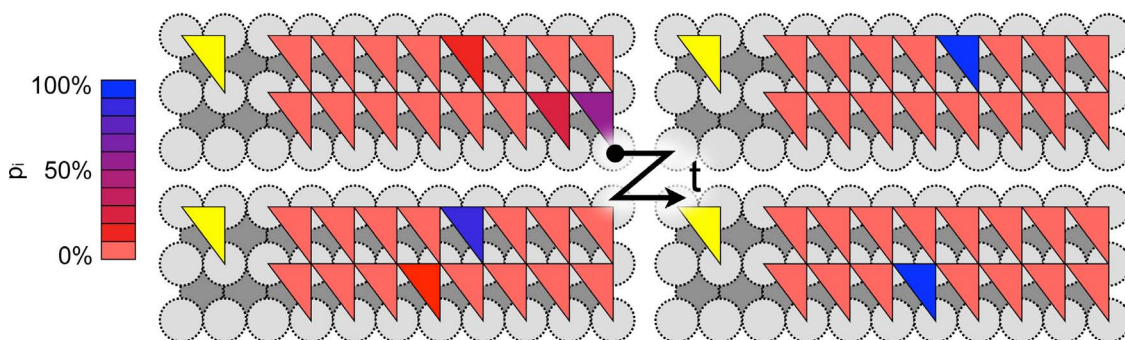


Abbildung 6.14: Zeitabhängige Auflösung der Selbstorganisation für die unrelaxierte, unmodifizierte parallele Orientierung für  $T=300$  K. Es wurde jeweils über  $10^6$  Schritte gemittelt.



te Metropolis-Monte-Carlo-Methodik erlaubt es nun, eine Temperaturcharakteristik für die Wahrscheinlichkeiten  $p_i(T)$  der unterschiedlichen Adsorptionspositionen zu bestimmen. Hierbei erfolgt eine Mittelung der aus jedem Schritt der Simulation erhaltenen Positionen über die letzten  $0.5 \cdot 10^7$  Schritte. Abbildung 6.13 zeigt die Temperaturcharakteristika für die angesprochenen Fälle. Bei der Verwendung der Adsorptionsenergieoberfläche für die unrelaxierte, unmodifizierte parallele Konfiguration zeigt sich ab einer Temperatur von ca. 290 K eine deutliche Bevorzugung der ersten Position (1, blau). Erst die sukzessive Erhöhung der Temperatur auf über 310 K führt schließlich zur Einnahme des globalen Minimums der dritten Position (3). Durch die Modifikation des globalen Energieminimums aufgrund der möglichen Überschätzung der H-Bindung ändert sich dieser Sachverhalt mit Ausnahme des Verhaltens für Temperaturen über 320 K nicht. Durch die Verringerung der Energiebarriere zwischen Position 3 und 1 aufgrund der Korrektur, werden für höhere Temperaturen ( $>320$  K) auch größere Reihenabstände wieder stabiler. Insgesamt bildet sich durch die flachere Energielandschaft eine ausgeprägtere Wahrscheinlichkeitscharakteristik aus. Die zunehmende Stabilisierung der ersten Position (1) für  $T > 340$  K lässt sich auf die unsymmetrische Form der Energiebarriere zwischen Position 3 und 1 zurückführen: Während sich die Barriere von 1 nach 3 in zwei Schritte mit kleineren Höhen gliedert, muss im umgekehrten Fall die gesamte Höhe der Barriere in einem Schritt überquert werden, was offensichtlich erst wieder bei höheren Temperaturen geschieht. Wird das System schließlich relaxiert, verringert sich die obere Temperaturgrenze für eine stabile erste Position (1) um 5 K. Im Falle der antiparallelen Konfiguration verschiebt sich das Temperaturfenster für eine stabile erste Position (1) auf ca. 305–315 K. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die mit Dreiecken repräsentierten Moleküle in Abbildung 6.12 in diesem Fall um  $180^\circ$  zu drehen sind. Zudem zeigen sich die Positionen 3 und 4 bei keiner Temperatur stabil, da sie für diese Orientierung keine Energieminima darstellen.

Bei einem Vergleich mit dem bei Raumtemperatur durchgeführten Experiment zeigt sich hier eine hervorragende Übereinstimmung; insbesondere für die parallele Orientierung unabhängig von der Wahl der Adsorptionsenergieoberfläche mit einer Reihenseparation von ca. 11 Å in einem Temperaturbereich von 290–305 K. Indes weist die antiparallele Konfiguration keine solche Übereinstimmung auf, da hier die untere Grenze bei 305 K liegt. Zwar erweist sich die zweite Position (2) für Temperaturen von 295–300 K mit ca. 50% als teilweise stabil, sie kann jedoch die nahezu perfekte Ordnung des experimentellen Befundes nicht erklären.

Trotz der guten Übereinstimmung der Simulationen mit dem Experiment, sei an dieser Stelle auf die Einfachheit des verwendeten Modells hingewiesen: Zum einen stellt der “random walker” aufgrund der Konstruktion der Adsorptionsenergieoberfläche keine Einzelmolekülbewegung dar (es handelt sich in diesem Fall um eine unendlich fortgesetzte Reihe aufgrund der periodischen Randbedingungen), zum anderen werden die Bewegungs- und Rotationsfreiheitsgrade der Adenin- sowie der Einzel-Phenylglyzin-Moleküle vollständig vernachlässigt (vgl. Abbildung 2.1). Da sich im Falle der hier vorgestellten Reihenbewegung zur gleichen Zeit mehrere Moleküle  $N$

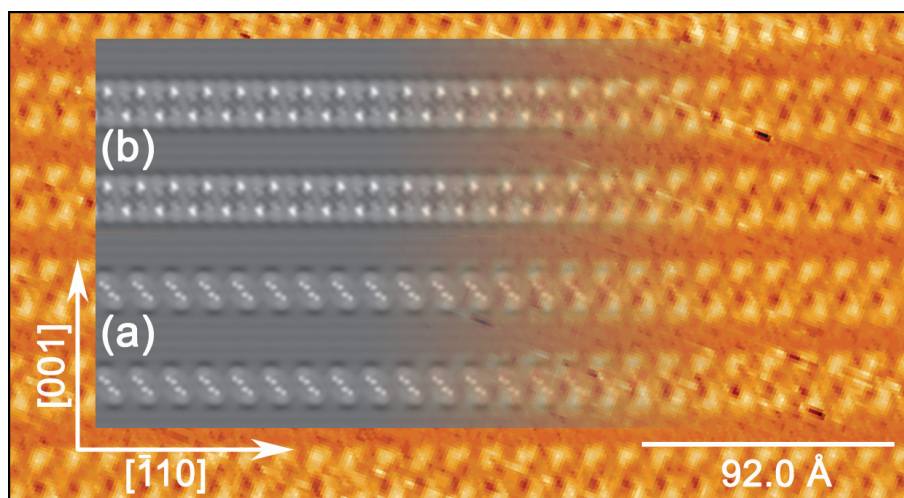


Abbildung 6.15: Experimentelles [90] ( $I_t = -0.13$  nA,  $V_t = -0.67$  V) sowie simulierte STM Bilder ( $V_t = -0.67$  V, Isoflächenwert  $10^{-5}e/\text{\AA}^3$ ) der molekularen Glutaminsäure-Reihen auf Silber (110) (Strukturmodelle (a) und (b) aus Abbildung 6.16).

bewegen, vergrößert sich der Zeitfaktor aufgrund der  $N$ -fachen Barrieren im Vergleich zum Einzelmolekül.

Abschließend zeigt Abbildung 6.14 für die parallele Konfiguration bei  $T=300$  K die zeitabhängige laterale Bewegung der zweiten molekularen Reihe. Zu diesem Zweck wird jeweils die Wahrscheinlichkeit der Besetzung für eine Position über  $10^6$  Schritte gemittelt. Es ist deutlich zu erkennen, wie sich die Moleküle über die lokalen Energieminima schließlich zur thermodynamisch stabilsten Position bewegen.

## 6.3 Hochgradig geordnete Glutaminsäurereihen

Nachdem gezeigt wurde, dass der Einfluss der elastischen Wechselwirkung für das Adenin/Phenylglyzin-System auf die Energetik der Reihenbildung nur eine untergeordnete Rolle spielt, soll an dieser Stelle nun ein weiteres System mit hochgradig geordneten Reihen vorgestellt werden [23].

### 6.3.1 Experimenteller Befund

In diesem Fall handelt es sich um die Aminosäure Glutaminsäure auf Silber (110), deren Adsorption Jones et. al. mit Hilfe des STM untersuchten [90]. In Abhängigkeit von der Adsorptionstemperatur sowie der Bedeckung, bildet sich eine Vielzahl von hochgradig geordneten Strukturen aus. Die  $(4 \times 8)$  Phase ist aufgrund der Formation von hochgradig geordneten molekularen Reihen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung mit einer Peak-zu-Peak-Distanz von  $33$  Å hervorzuheben (Abbildung 6.15).

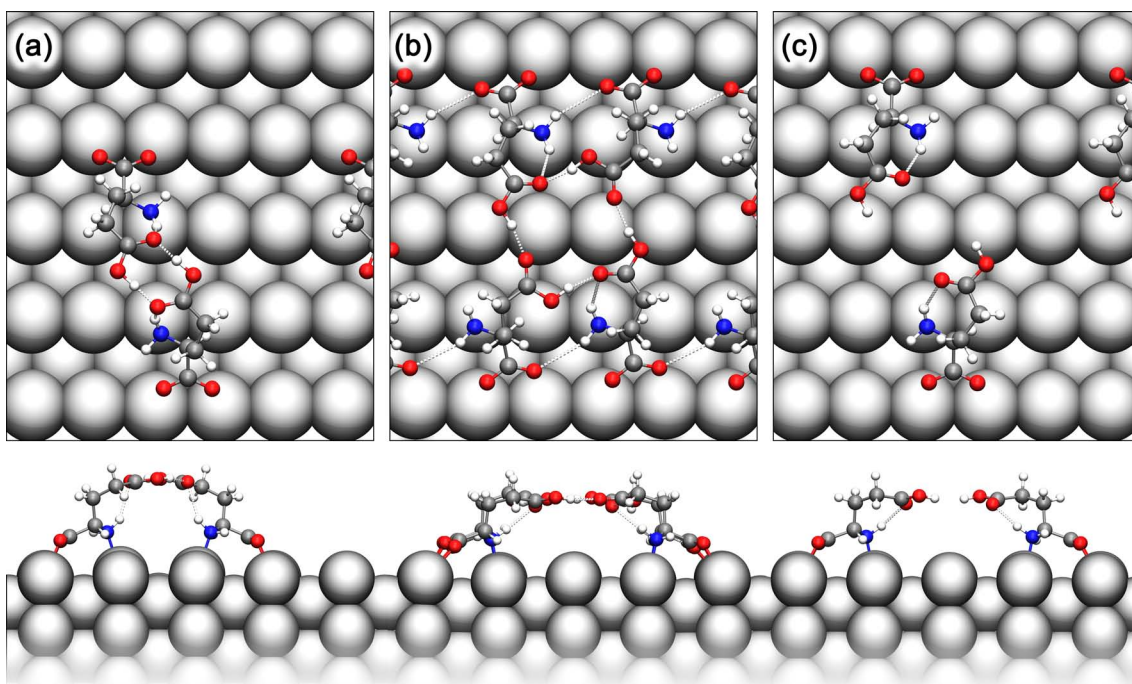


Abbildung 6.16: Molekulare Adsorptionsstrukturen von Glutaminsäure auf Ag(110) ohne (a) und mit (b) Berücksichtigung der vdW-Wechselwirkungen sowie das von den Experimentatoren [90] vorgeschlagene Strukturmodell (c); H-Bindungen sind in weiß dargestellt.

### 6.3.2 Strukturmodell

Da es sich bei Glutaminsäure ebenfalls um eine  $\alpha$ -Aminosäure handelt und der Unterschied zu anderen Aminosäuren dieser Art folglich in der Restgruppe besteht, bindet diese wie im Falle von Phenylglyzin (vgl. Kapitel 4.2.3) mit der an den zentralen Kohlenstoff  $C_\alpha$  gebundenen Amino- und Carboxylgruppe im deprotonierten Zustand zum Substrat. Hierbei werden ca. 20 verschiedene Adsorptionsstrukturen innerhalb einer  $(4 \times 8)$  Translationssymmetrie mit verschiedenen Bedeckungen getestet. Die beiden Geometrien der Energieminima mit und ohne vdW-Wechselwirkungen (vgl. Kapitel 3.2) sowie die von den Experimentatoren [90] vorgeschlagene Struktur sind in Abbildung 6.16 dargestellt. Das DFT-Energieminimum (a) zeigt hier kürzere Molekül-Molekül-Abstände als das vorgeschlagene Modell (c), wodurch H-Bindungen zwischen den Molekülen möglich werden. Vergleicht man die Adsorptionsenergien aus Tabelle 6.2 für die einzelnen Modelle, kann Modell (c) unabhängig von der Berücksichtigung der dispersiven Wechselwirkung als das ungünstigste angesehen werden.

Mit Hilfe der Baderanalyse (vgl. Kapitel 3.3.3.1) ist es nun möglich, die H-Bindungen für die verschiedenen Modelle zu untersuchen. In diesem Zusammenhang ergeben sich Werte von -2.78 eV (a), -2.53 eV (b) und -0.30 eV (c) pro Einheitszelle für

Tabelle 6.2: Adsorptionsenergien pro Glutaminsäuremolekül in eV mit und ohne Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung.

model	DFT-GGA	DFT-GGA+vdW
(a)	-1.05	-1.74
(b)	-1.01	-1.91
(c)	-0.78	-1.44

Tabelle 6.3: Berechnete Schwingungsmoden für die Oberflächenmodelle (a) und (b) sowie die Gasphasen-Frequenzen im Vergleich zum Experiment. Alle Werte sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben.

Mode	Exp. [90]	Modell (a)	Modell (b)	Gasphase
$v(\text{C}=\text{O})^{\text{acid}}$	1704	-	1710	1759
			1699	1756
	1664	1639	1675	-
			1659	
$\delta_{\text{biss}}(\text{NH}_2)$	1577	1575	1565	1576
$v_{\text{sym}}(\text{OCO}^-)$	1384	1361	1364	-

die Summe der H-Bindungen. Die hohe Anzahl von H-Bindungen in Modell (b) wird hier interessanterweise durch die zwei sehr starken H-Bindungen in Modell (a) überkompensiert. Beim Vergleich der Differenzen zwischen Modell (a) und (c) für die DFT-Adsorptionsenergien sowie der berechneten H-Bindungsenergien, zeigt sich eine signifikante Abweichung, die durch die folgenden Punkte erklärt werden kann: (i) Die berechnete Dissoziationsenergie basiert auf einem empirischen Ausdruck, (ii) die Carboxylgruppe besitzt durch die Deprotonierung eine negative Ladung die zu einer höheren elektrostatischen Abstoßung für Modell (a) führt und (iii) es ist möglich, dass es einen zusätzlichen repulsiven Term aufgrund der höheren Verformung der Moleküle in Modell (a) gibt. Während Modell (a) unter Vernachlässigung dispersiver Wechselwirkungen energetisch leicht gegenüber Modell (b) bevorzugt wird, kehrt sich dieser Sachverhalt bei der Berücksichtigung der vdW-Wechselwirkungen um. Dadurch lässt sich zwar durch die energetische Betrachtung Modell (c) ausschließen, was jedoch keine Aussage über die Präferenz von Modell (a) oder (b) erlaubt.

Aus diesem Grund sind in Abbildung 6.15 die simulierten Konstant-Strom-STM-Bilder nach Tersoff-Hamann [189] der beiden Modelle als Superposition mit dem experimentellen Befund dargestellt. Hierbei zeigt sich eine geringfügig bessere Übereinstimmung von Modell (b) gegenüber (a). Aufgrund der methodischen Problematik bei der Simulation von STM-Bildern (bspw. keine genaue Kenntnis über die physikalische Situation der Geometrie der Spitze) [81, 166], wird im Folgenden zudem der spektrale Fingerabdruck der beiden Modelle mit dem Experiment verglichen. Zu diesem Zweck werden die Schwingungsmoden innerhalb der “frozen-phonon”

Approximation [172] bestimmt, wobei darauf hingewiesen wird, dass aufgrund der hohen Massenunterschiede zwischen Substrat und Adsorbat ausschließlich die oberen beiden Oberflächenschichten mit in die Rechnung einbezogen werden (Tabelle 6.3). Offensichtlich reproduzieren beide Modelle die Scherenmode  $\delta_{\text{sis}}(\text{NH}_2)$  und die symmetrische Streckmode  $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}^-)$  sehr gut, wobei die leichte Unterschätzung der berechneten  $\nu_{\text{sym}}(\text{OCO}^-)$ -Frequenzen mit der geringen Anzahl der Substratschichten und der damit verbundenen Überschätzung der Bindungsstärke verknüpft ist. Im Falle der  $\nu(\text{C=O})^{\text{acid}}$  Mode zeigen sich jedoch deutliche Unterschiede zwischen den beiden Modellen: Lediglich Modell (b) erklärt hier die experimentell beobachtete Aufteilung der  $\nu(\text{C=O})^{\text{acid}}$ -Mode in zwei ausgeprägte Spitzen. Aufgrund der starken H-Bindungen liegt die berechnete Mode der Doppelbindungsvibration für Modell (a) um  $25 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb der gemessenen, wobei keine Aufspaltung der Mode erfolgt. Im Vergleich zu den Gasphasenvibrationen verringern sich alle Frequenzen durch die Adsorption aufgrund der intermolekularen Wechselwirkungen.

Mit Hilfe der Energetik, der Analyse der H-Bindungen, simulierter STM-Bilder sowie der Berechnung von Schwingungsmoden, zeigt sich schließlich Modell (b) als das plausibelste hinsichtlich der Reproduktion des Experiments, weshalb es im Folgenden für die Analyse der Reihenbildung genutzt wird.

### 6.3.3 Reihenbildung

Um nun im Folgenden den Einfluss der elastischen Wechselwirkung auf die Energetik der Reihenbildung dieses Systems zu untersuchen, soll analog zum Falle des Adenin/Phenylglyzin-Systems vorgegangen werden. So werden zunächst Gesamtenergierechnungen für die variierende Periodizität ( $4 \times n$ ) mit  $n = 5 \dots 10$  zur Bestimmung des Verlaufs der Adsorptionsenergie pro Molekül in Abhängigkeit von der Reihenseparation durchgeführt. Die in Abbildung 6.17 dargestellte Kurve zeigt auch hier ein deutliches oszillatorisches Verhalten, welches auf die Friedel-Oszillationen zurückzuführen ist. Im Falle der Vernachlässigung der elastischen Wechselwirkungen aufgrund der nicht durchgeführten ionischen Relaxationen existiert eine Diskrepanz zwischen der Position des globalen Minimums bei  $\sim 25 \text{ \AA}$  und der des experimentell ermittelten Abstandes von  $32.6 \text{ \AA}$  [90]. Die im vorigen Kapitel angeführten Erklärungen der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment ist in diesem Fall aufgrund der Position des globalen Minimums nicht zutreffend, da die Peak-zu-Peak-Distanz von  $\sim 25 \text{ \AA}$  direkte Wechselwirkungen ausschließt.

Durch die vollständige Relaxation sowie die daraus resultierende Berücksichtigung der elastischen Wechselwirkungen zeigt sich wie im Falle des Adenin/Phenylglyzin-Systems ein ähnlichen Kurvenverlauf mit den gleichen lokalen Minima wie bei der Kurve für die nicht relaxierten Geometrien. Allerdings trägt nun die Berücksichtigung der Spannungsfelder wesentlich zur Position des globalen Minimums bei. Die günstigste Peak-zu-Peak-Distanz entspricht mit  $\sim 33 \text{ \AA}$  somit dem experimentell bestimmten Abstand. Mit Hilfe der Differenz zwischen den mit und ohne strukturelle Relaxation bestimmten Energiekurven lässt sich nun die mögliche elastische

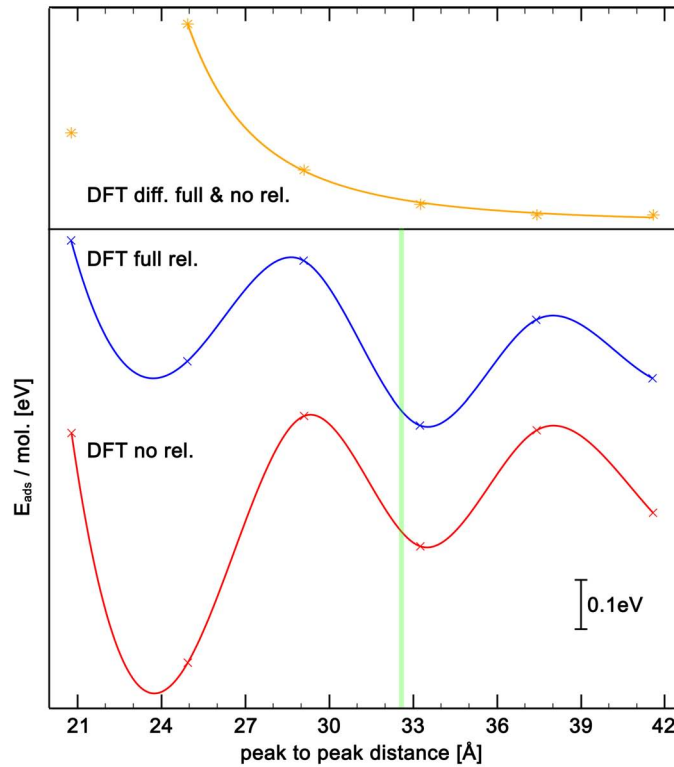


Abbildung 6.17: Adsorptionsenergie pro Molekül in Abhängigkeit der Peak-zu-Peak-Distanz mit und ohne strukturelle Relaxation sowie deren Differenz. Hier ist ebenfalls ein Fit mit  $E \sim A/x^3$  visualisiert. Die experimentell bestimmte Distanz ist grün markiert [90].

Wechselwirkung visualisieren (Abbildung 6.17). Unter Vernachlässigung der ersten Peak-zu-Peak-Distanz, bei welcher direkte Wechselwirkungen tatsächlich eine Rolle spielen, zeigt sich mit  $E \sim d^{-3}$  ein harmonisches Abklingverhalten. Letzteres stimmt mit dem elastischen Wechselwirkungsbeitrag überein und kann diesem entsprechend zugeordnet werden (vgl. Kapitel 6.1.2).

Im Gegensatz zum Adenin/Phenylglyzin-System, ist der Einfluss der elastischen Wechselwirkungen auf die langreichweitige Ordnung von molekularen Reihen für die Adsorption von Glutaminsäure auf Silber (110) essentiell. Aufgrund der Spannungsfelder zeigt sich jedoch keine Veränderung des oszillatorischen Verhaltens und lediglich die Amplitude der Schwingung wird durch die Überlagerung mit der elastischen Wechselwirkung beeinflusst.

## 6.4 Zusammenfassung

Der Ursprung der häufig beobachteten geordneten molekularen Reihen auf Metalloberflächen gründet folglich in den indirekten langreichweitigen Wechselwirkungen.



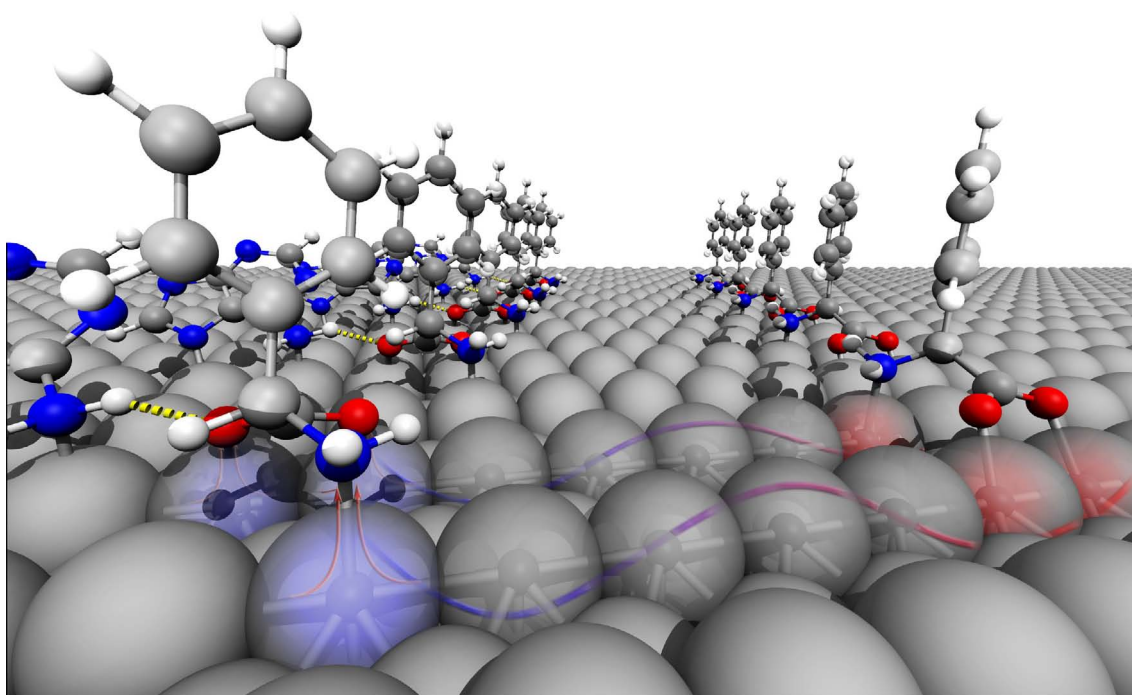


Abbildung 6.18: Illustration der indirekten elektronischen Wechselwirkung zwischen auf Kupfer (110) adsorbierten Phenylglyzin-Molekülen. Durch die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat hervorgerufene Störungen der elektronischen Struktur der Oberfläche resultieren in langreichweitigen Oszillationen der Ladungsdichte, welche schließlich die Adsorption weiterer Moleküle (in diesem Fall der 2. Reihe) beeinflussen.

Im vorliegenden Kapitel wurde nach einer kurzen Vorstellung dieser eine detaillierte Analyse des Modellsystems von adsorbierten Adenin- und Phenylglyzin-Molekülen auf einer Cu(110)-Oberfläche vorgestellt. Die im Experiment beobachteten molekularen Reihen mit einem Abstand von  $12.8 \text{ \AA}$  lassen sich mit Hilfe der berechneten Variationen in der Adsorptionsenergie nachvollziehen. Zudem zeigen die Ergebnisse einen direkten Zusammenhang zwischen den Friedel-Oszillationen der Ladungsdichte und der Variation der Adsorptionsenergie auf. Der in diesem Fall elektronische Ursprung dieser langreichweitigen Ordnung wird einerseits durch MO-LCAO-Modellrechnungen für die Variation der Bindungsstärke aufgrund von Ladungsdichteoszillationen sowie andererseits durch die Berechnung mit und ohne strukturelle Relaxation, die Rückschlüsse auf den Einfluss von elastischen Wechselwirkungen zulässt, bestätigt. Metropolis-Monte-Carlo Simulationen zeigen mit einem stabilen Reihenabstand von  $\sim 11 \text{ \AA}$  für Temperaturen von ca.  $290\text{--}305 \text{ K}$  zudem eine sehr gute Übereinstimmung mit dem bei Raumtemperatur durchgeführten Experiment.

Die Adsorption von Glutaminsäure auf Ag(110), deren Reihenrichtung orthogonal zu denen der Phenylglyzinreihen ist, stellt hier ein weiteres Modellsystem für die indirekten Wechselwirkungen zur Verfügung. Um vorerst das Strukturmodell be-

stimmen zu können, ist es erforderlich, die Energetik, die Analyse der H-Bindungen, simulierte STM-Bilder sowie Schwingungsmoden zu berücksichtigen. Bei der Analyse der indirekten Wechselwirkungen zeigt sich hier ein stärkerer Einfluss der elastischen Wechselwirkungen, wodurch das zuvor lokale zu einem globalen Minimum wird und somit der experimentelle Befund erklärt wird. Allerdings stellt auch in diesem Falle die indirekte elektronische Wechselwirkung aufgrund des oszillatorischen Verhaltens den dominanten Beitrag für die langreichweitige Ordnung der Reihen dar.

Die Ergebnisse zeigen folglich, dass hauptsächlich Ladungsdichteoszillationen für die in vielen Fällen beobachteten langreichweitigen Ordnungen bei der Adsorption von atomaren sowie molekularen Adsorbaten auf Metalloberflächen verantwortlich sind. Zudem wird deutlich, dass die Existenz stark lokalisierter elektronischer Oberflächenzustände wie im Fall der (111)-Oberflächen der Edelmetalle, hier nicht zwangsläufig erforderlich ist. Der hauptsächlich elektronische Ursprung der indirekten Wechselwirkung zeigt somit durch die Wahl des Substrats sowie bestimmter funktioneller Gruppen der Adsorbate, die Möglichkeit der Steuerung sowohl durch die Modifikation des Substrat-Adsorbat-Ladungstransfers als auch durch Veränderung der Abschirmung, auf. Zudem lassen sich durch die Wahl des Substrats sowie der Adsorbate möglicherweise die durch die Friedel-Oszillation vorgegebenen Reihenabstände über die elastischen Wechselwirkungen diskret steuern.



# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Abhandlung wurde die ab-initio Analyse von grundlegenden Effekten der molekularen Selbstorganisation auf metallischen Substraten ausführlich dargestellt. Dem liegt die Adsorption von Adenin und Phenylglyzin auf einer Cu(110) Oberfläche repräsentiert durch das vorgestellte Experiment [36] als Motivation zugrunde. Während die ausschließliche Adsorption von Adenin zu einer Ausbildung von Dimer-Ketten in  $[\pm 1,2]$ -Richtung führt, haben die Koadsorption von Phenylglyzin sowie die anschließende Dekoration der Adenin-Ketten zwei wesentliche Effekte zur Folge. So zeigt sich zum einen ein enantiomerspezifischer Effekt zwischen den Molekülen, zum anderen bilden sich Phenylglyzin-Doppel-Reihen mit einem spezifischen Abstand von 12.8 Å zwischen den Molekülen aufgrund von langreichweitigen Wechselwirkungen aus (Kapitel 2.3).

Mit Hilfe eines Modellsystems, bestehend aus je einem Adenin- und Phenylglyzin-Molekül, lässt sich der enantiomerspezifische Effekt reproduzieren (Kapitel 5.1). Die weitere Zerlegung der Aminosäure in ihre funktionellen Gruppen erlaubt schließlich eine Erklärung des enantiospezifischen Verhaltens. Der vom Substrat vermittelte Ladungstransfer zu den jeweiligen Konstituenten resultiert in einer Coulombwechselwirkung, die mit Hilfe eines Punktladungsmodells die Existenz differenter Beiträge zur Gesamtenergie für die unterschiedlichen Bindungspositionen der Enantiomere des Phenylglyzins aufzeigt. Schließlich lässt sich der enantiomerspezifische Effekt zwischen der DNS-Base und der Aminosäure in Anlehnung an das „Dreipunkt-Wechselwirkungsmodell“ nach Easson und Stedman [52] auf drei wesentliche Beiträge resümieren: (1) Durch die starke Einschränkung der lateralen Bewegung der Moleküle aufgrund des Substrats agiert Letztgenanntes als eine Art Schachbrett, welches die Konstituenten an spezifischen Adsorptionspositionen arretiert. (2) Des Weiteren fungiert die H-Bindung zwischen Adenin und Phenylglyzin als einzige direkte Wechselwirkung, welche die beiden Moleküle zusammenführt. (3) Resultierend aus dem Ladungstransfer zwischen dem Substrat und den Adsorbaten, kommt es zu einer Coulombwechselwirkung, die letztlich als dritte notwendige Interaktion zu dem genannten Effekt führt. Die Erweiterung des Modells für die Enantioselektivität durch elektrostatische Kräfte, die aus dem Ladungstransfer zwischen Substrat und

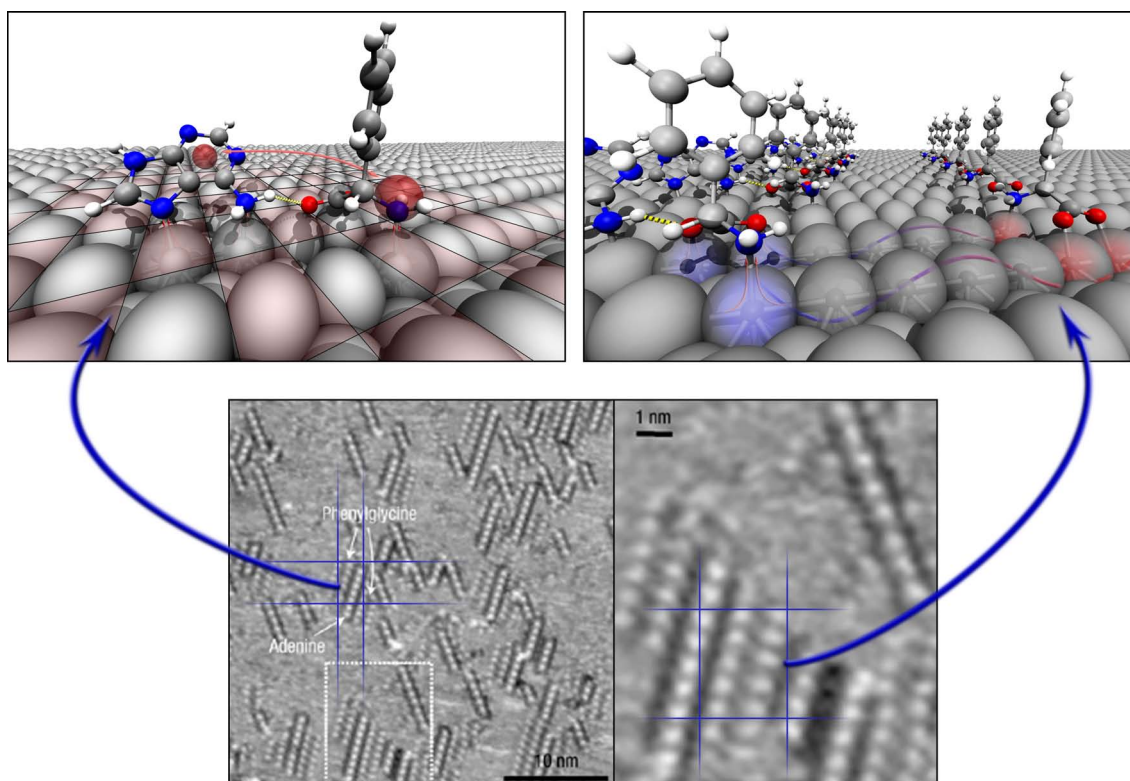


Abbildung 7.1: Oben: Illustration der enantiomerspezifischen und indirekten elektronischen Wechselwirkungen innerhalb des Phenylglyzin-Adenin-Kupfer-Systems. Unten: STM-Aufnahme sowie eine vergrößerte Ansicht des genannten Systems [36].

Adsorbat resultieren, hebt schließlich die Bedeutsamkeit der Oberfläche in besonderer Weise hervor.

Die Erweiterung des eingangs verwendeten Modellsystems durch ein weiteres Phenylglyzin erlaubt schließlich die Analyse des Effekts der Reihenbildung (Kapitel 6.2). Durch die Variation der Phenylglyzin-Phenylglyzin-Distanz lässt sich der experimentell beobachtete Abstand der molekularen Reihen nachvollziehen. Die Abweichung des globalen Minimums zum Experiment zeigt allerdings Schwächen der verwendeten Methode auf: Neben der möglichen Überschätzung der Stärke von H-Bindungen durch die Dichtefunktionaltheorie innerhalb verschiedener Austausch-Korrelations-Funktionale, ist der Einfluss zusätzlicher im Experiment nicht aufgelöster Adsorbate nicht auszuschließen. Nichtsdestoweniger lassen sich Ladungsdichteoszillationen an der Oberfläche nachweisen und ermöglichen mit Hilfe von MO-LCAO-Rechnungen folglich einen Nachweis für den Zusammenhang der Friedel-Oszillationen und der Variation der Adsorptionsenergien. Durch die Berechnungen der Systeme mit und ohne strukturelle Relaxationen wird zudem ein vernachlässigbarer Einfluss der indirekten elastischen Wechselwirkungen aufgezeigt. Unter Einbeziehung von Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen erweist sich zudem bei Temperaturen von ca. 290-305 K ein Reihenabstand von  $\sim 11$  Å in Übereinstimmung mit den bei Raumtempera-

tur durchgeführten Experimenten als stabil. Die Analyse von auf Ag(110) ausgebildeten Glutaminsäure-Reihen hingegen, deren Adsorptionsgeometrie mit Hilfe der Energetik, der Analyse von H-Bindungen, von simulierten STM-Bildern sowie von Vibrations-Moden bestimmt wurde, zeigt einen verstärkten Einfluss letztgenannter Wechselwirkungen auf (Kapitel 6.3). Hierbei wird das globale Minimum durch die elastische Interaktionen verschoben, wodurch eine Übereinstimmung mit dem Experiment erzielt wird. Dennoch ergibt sich letztlich ein dominanter Beitrag der indirekten elektronischen Wechselwirkungen in Bezug auf den langreichweitigen Effekt der molekularen Reihenbildung auf metallischen Substraten. Aufgrund des hauptsächlich elektronischen Ursprungs des enantiomerspezifischen sowie des Reiheneffektes, wird die Manipulation des Substrat-Adsorbat-Ladungstransfers und der Abschirmung durch die Wahl der funktionellen Gruppen sowie des Substrats möglich. Die daraus resultierende Modifikation der enantiomerspezifischen und indirekten Wechselwirkungen bietet folglich die Möglichkeit einer Steuerung von selbstorganisierenden Strukturen.

Die Untersuchung von auf Au(111) adsorbierten Rosettenmolekülen zeigt schließlich die Notwendigkeit von langreichweitigen dispersiven Wechselwirkungen auf (Kapitel 5.2). Hierbei wird deutlich, dass der Einfluss der Seitenarme von DEB und BuCYA multiple Arten von Wechselwirkungen, wie beispielsweise H- und „Di-H-Bindungen“, zulässt und somit zu verschiedenen selbstorganisierten Ordnungen auf dem Substrat führt. Während DEB hochgeordnete Strukturen ausbildet, zeigt BuCYA für höhere Bedeckungen lediglich eine lokale Ordnung, was sich auf die wesentlich stärkere, vorwiegend disperse Interkettenwechselwirkung im Falle von DEB zurückführen lässt. Dadurch wird die Berücksichtigung von vdW-Wechselwirkungen innerhalb der DFT unerlässlich für die Beschreibung von Selbstorganisationsprozessen derartiger Moleküle.

Die Notwendigkeit des Substrats für alle hier beschriebenen Effekte spiegelt zudem die Vielfalt der durch die Verwendung von Oberflächen erhaltenen Synthesemöglichkeiten wider. In allen Fällen wurde ein intuitives Verständnis als Erklärung für die experimentellen Beobachtungen aufgezeigt, um die Übertragung auf weitere Systeme sowie die Berücksichtigung der Wechselwirkungen bei der Erzeugung neuer Strukturen zu gewährleisten. Die Systeme der Rosettenmoleküle auf Au(111) und der Glutaminsäure auf Ag(110) zeigen zudem die Wichtigkeit der dispersiven Wechselwirkungen für Selbstorganisationsprozesse auf. Hierdurch ist es im Falle der Rosettenmoleküle möglich, die selbstorganisierten Strukturen durch die Variation des Seitenarms zu verändern und somit zu steuern.

Abschließend wurden die direkten (kovalente Bindungen, H-Bindungen, vdW-Wechselwirkungen), elektrostatischen und indirekten Wechselwirkungen vorgestellt und diskutiert. Diese sind als Grundstein für die Möglichkeit selbstorganisierter molekularer Strukturbildungen auf metallischen Substraten zu verstehen, wobei diese meist erst in Kombination die gewünschten Effekte hervorrufen.

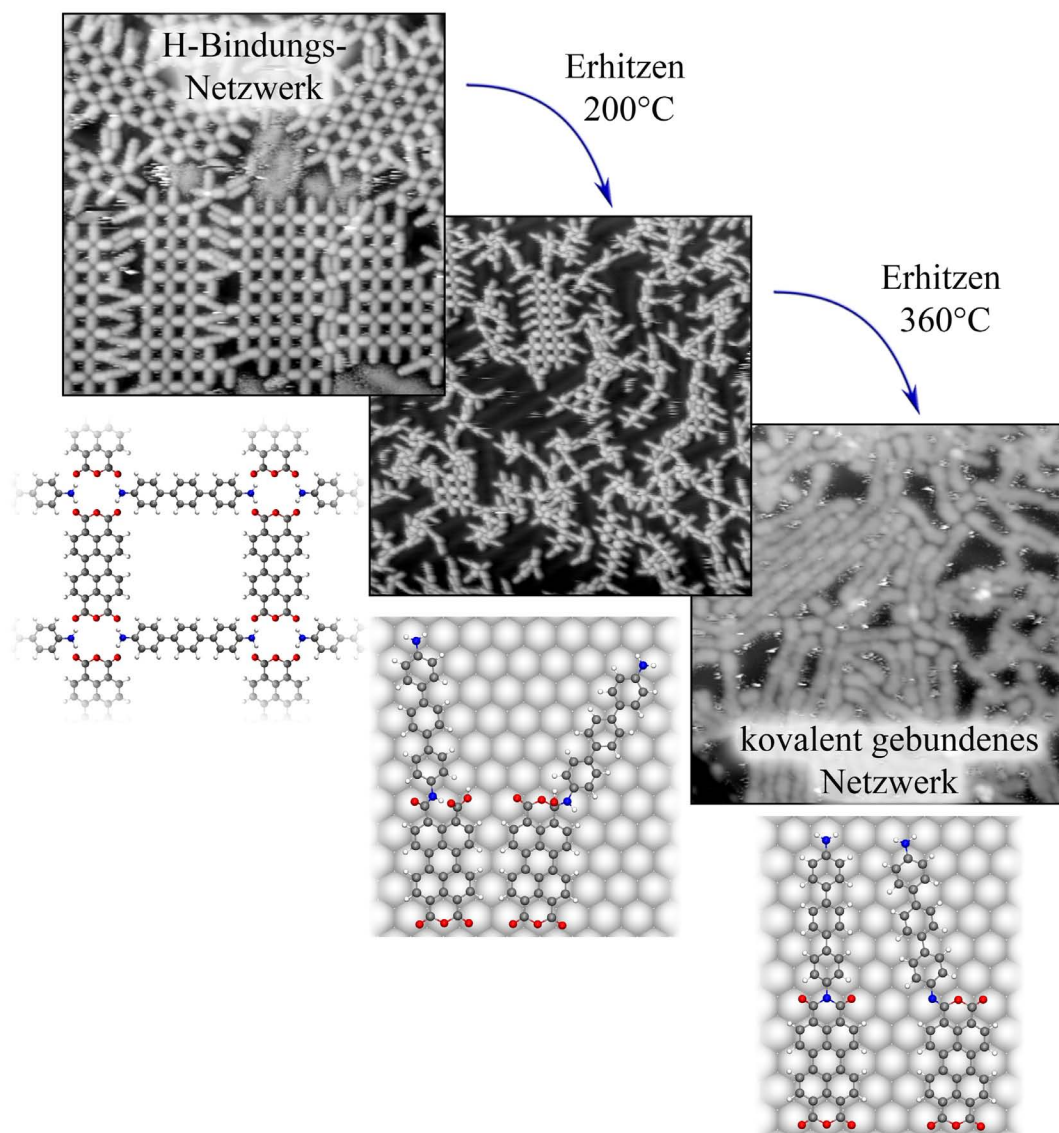


Abbildung 7.2: STM-Bilder für die kovalente Synthese von PTCDA und DATP auf Gold(111) in Abhängigkeit der Temperatur [193]. DFT-Strukturen der Zwischen- und Endprodukte sowie eine Illustration des H-Bindungsnetzwerkes sind ebenfalls visualisiert.

Um die erforderliche Temperaturstabilität von selbstorganierten Nanostrukturen für technologische Zwecke zu gewährleisten, können die molekularen Netzwerke u.a. kovalent stabilisiert werden. Zu diesem Zweck sei auf die Bildung von Polymeren aus den einfachen Molekülbausteinen 4,4'-Diamino-*p*-terphenyl (DATP) und 3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydrid (PTCDA) verwiesen [193]. Die auf dem Goldsubstrat (111) durchgeführte Synthese erfolgt in drei Schritten: Das bei niedrigen Temperaturen gebildete H-Bindungsnetzwerk wird durch sukzessives Erhitzen über die Bildung eines Zwischenproduktes schließlich unter Abspaltung eines H<sub>2</sub>O-Moleküls polymerisiert (Abbildung 7.2). Es sei darauf hingewiesen, dass es hier signifikante Unterschiede in der Synthese in zwei bzw. drei Dimensionen in Bezug auf die Zwischen- sowie Endprodukte gibt: Während innerhalb der dreidimensionalen reinen Molekülphase ausschließlich ein spiegelsymmetrisches Endprodukt, bei dem das DATP-Molekül an die Position des mittleren Sauerstoffs des PTCDA-Moleküls bindet (linkes Molekül für das kovalent gebundene Netzwerk in Abbildung 7.2), beobachtet wird, zeigt sich durch die Oberflächenbeschränkung ebenfalls eine Variante, an der das DATP-Molekül an eine äußere Sauerstoff-Position bindet (rechtes Molekül für das kovalent gebundene Netzwerk in Abbildung 7.2). Des Weiteren können durch die Oberflächenbeschränkung im Gegensatz zur dreidimensionalen reinen Molekülphase ebenfalls die Zwischenprodukte beobachtet werden. Obwohl erste Rechnungen hinsichtlich dieser Thematik bereits vorgenommen wurden, weist die ausführliche Darstellung dieser über den Rahmen der vorliegenden Arbeit hinaus.

Die hier vorgestellten Betrachtungen erlauben eine Übersicht über die Kombination von Wechselwirkungen und der resultierenden Effekte, wobei hier die Analyse weiterer Systeme ähnlicher Natur hinzuzufügen ist. Mit Hilfe der fortschreitenden Entwicklung der Rechnerkapazitäten und der Methodik wird es in Zukunft möglich sein, langreichweitige Effekte und Selbstorganisationsprozesse größerer, realistischerer Strukturen theoretisch zu erforschen (bspw. Supramolekülanordnungen im Bereich von über 1500 Atomen). Das dadurch gewonnene Verständnis kann somit zur Herstellung von reproduzierbaren und steuerbaren funktionellen Strukturen auf Oberflächen genutzt werden.

Vor dem Hintergrund der Bedeutsamkeit der eingangs erwähnten Nanotechnologie, zeigen die detaillierten Erklärungen der vorgestellten experimentellen Beobachtungen einmal mehr die Notwendigkeit eines grundlegenden Verständnisses der Zusammenhänge von Wechselwirkungen für die zukünftige industrielle Fertigung von Nanostrukturen auf. Die ergebnisorientierte Herstellung gewünschter Strukturen macht somit sowohl ein Zusammenspiel von experimentellen und theoretischen Analysen als auch interdisziplinäre Denkansätze in diesem Bereich unentbehrlich.



# Anhang A

## Berechnung von kritischen Punkten

An dieser Stelle soll das Programm zur Berechnung von kritischen Punkten im Rahmen der topologischen Analyse der Ladungsdichte erläutert werden. Eine Umsetzung erfolgte mit Hilfe der Skriptsprache Perl.

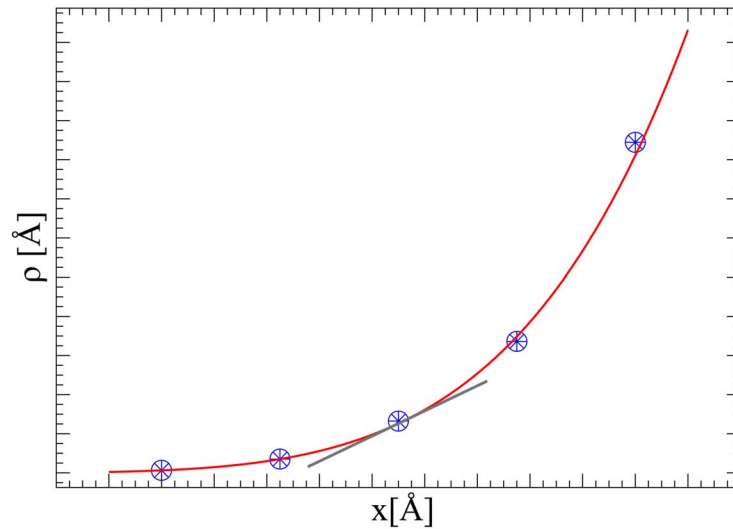


Abbildung A.1: Illustration zur Berechnung der Gradienten der Ladungsdichte. Die auf dem diskreten Gitter gegebene Ladungsdichte wird mit Hilfe eines Polynoms 5ten Grades gefittet und anschließend die Ableitung der Funktion an dem gegebenen Gitterpunkt bestimmt.

Um die Suche nach kritischen Punkten bzw. Extrema überhaupt erst zu ermöglichen, gilt es zunächst die jeweiligen Gradienten  $\nabla\rho$  sowie die Komponenten der Hesse-Matrix  $\frac{\partial\rho}{\partial\alpha\partial\beta}$  mit  $\alpha = x, y, z$ ;  $\beta = x, y, z$  zu berechnen. Diese können mit Hilfe der periodischen Randbedingungen und einem Polynom 5ten Grades bestimmt werden, da die Ladungsdichte diskret auf einem definierten Gitter vorhanden ist (Abbil-

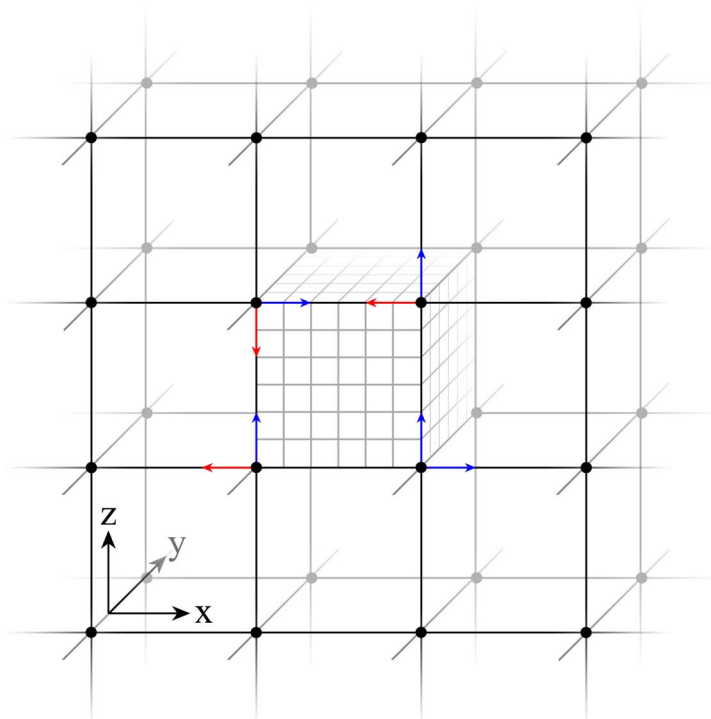


Abbildung A.2: Darstellung des Gitters, auf dem die Ladungsdichte definiert ist. Positive Werte des Gradienten ( $\frac{\partial \rho}{\partial \alpha} > 0$ ) sind mit blauen, negative ( $\frac{\partial \rho}{\partial \alpha} < 0$ ) mit roten Pfeilen gekennzeichnet. Für einen der Würfel ist ebenfalls das feinere Gitter für die Suche nach verschwindenden Gradienten dargestellt.

dung A.1). Die notwendige Bedingung für ein Extrema wird durch das Verschwinden des Gradienten festgelegt. Da es sich in diesem Fall allerdings um ein diskretes Gitter, nicht aber um ein Kontinuum handelt, wird die Suche nach den Extrema vorerst auf das Vorhandensein eines Extrempunktes innerhalb eines Würfels beschränkt. Zu diesem Zweck wird an jeder Stelle des Gitters geprüft, ob die jeweiligen Komponenten des Gradienten an allen Seiten des zugehörigen Würfels unterschiedliche Vorzeichen aufweisen. Nur wenn dies für alle drei Komponenten des Gradienten zutrifft, befindet sich möglicherweise ein Extremum innerhalb dieses Volumens (Abbildung A.2). Nachdem solch ein Gitterpunkt gefunden wurde, wird der entsprechende Würfel anschließend in kleinere Würfel aufgeteilt und mit Hilfe eines Polynoms 5ten Grades ein lokales feineres Gitter erzeugt. Im Folgenden wird dieses wiederum für die soeben vorgestellten Methode zum Auffinden von Nullpunkten des Gradienten genutzt, um Letztere endgültig zu bestimmen.

Die aus der vorgestellte Prozedur resultierenden Punkte werden nun ausgegeben und anhand der in Kapitel 3.3.3.1 vorgestellten Bedingungen eingeteilt. Es folgt eine Berechnung der Eigenwerte der Hesse-Matrix mit Hilfe der Jacobi Methode [158].



# Anhang B

## Zufallszahlen

Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten Metropolis-Monte-Carlo-Verfahrens spielen Zufallszahlen eine grundlegende Rolle. Aufgrund der deterministischen Funktionsweise ist es mit Hilfe des Computers nicht möglich, echte Zufallszahlen zu erzeugen, weshalb Zufallsgeneratoren auf der Basis von Funktionen<sup>1</sup> verwendet werden, die so genannte Pseudo-Zufallszahlen liefern. Zwar sind diese nicht wirklich zufällig, weisen jedoch Eigenschaften echter Zufallszahlen auf. Es sei darauf hingewiesen, dass im Folgenden der Begriff Zufallszahlen synonym für Pseudo-Zufallszahlen verwendet wird. Charakterisiert werden die Generatoren insbesondere durch die Periode, mit der sie sich wiederholen sowie durch die so genannte „seed“, die Zahl, die den Startpunkt der iterativen Funktion darstellt. Aufgrund der stark variierenden Qualität der Generatoren und der geforderten Zufälligkeit im Falle der Monte-Carlo-Verfahren, existiert eine Vielzahl von statistischen Tests für deren Analyse. Zum Zwecke einer detaillierten Diskussion sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen [67, 204].

Zur Erzeugung von Zufallszahlen für die in dieser Arbeit vorgestellten Metropolis-Monte-Carlo-Simulationen wird der Mersenne-Twister<sup>2</sup> von Matsumoto und Nishimura [125] mit einem „seed“ von 161107 verwendet. Zur Überprüfung einer möglichen Regelmäßigkeit der Zufallszahlen in Folge eines schlechten Generators, ist in Abbildung B.1 der Spektraltest für den verwendeten Zahlenbereich von  $10^7$  dargestellt. Hierbei wird der Zahlenbereich zwischen 0 und 1 in vier farblich markierte Bereiche eingeteilt, wodurch anschließend ein Bild für die  $10^7$  Zufallszahlen entsteht (Größe des Bildes: 4000x2500 px). Aufgrund der Fähigkeit des Menschen, Strukturen zu erkennen, ist diese Art der Abbildung hilfreich. Da das Bild hier keine erkennbare regelmäßige Struktur aufweist, zeigt sich lediglich ein weißes Rauschen. Als Vergleichsgrafik fungiert ein linearer kongruenter Generator mit einer wesent-

---

<sup>1</sup>Beispielsweise ist es mit Hilfe der von D. Lehmer im Jahre 1951 vorgestellten lineare kongruenten Generatoren [96]:  $a_{i+1} = (a_i b + c) \bmod m$  möglich, eine Reihe von Pseudo-Zufallszahlen zu erzeugen, die in Abhängigkeit der Variablen  $a$ ,  $c$  und  $m$  sowie der „seed“ stehen.

<sup>2</sup>Für die Implementierung wurde das `rand::MersenneTwister` Modul für die Scriptsprache Perl verwendet. Der Generator erzeugt in diesem Fall eine Zufallszahl zwischen 0 und 1.

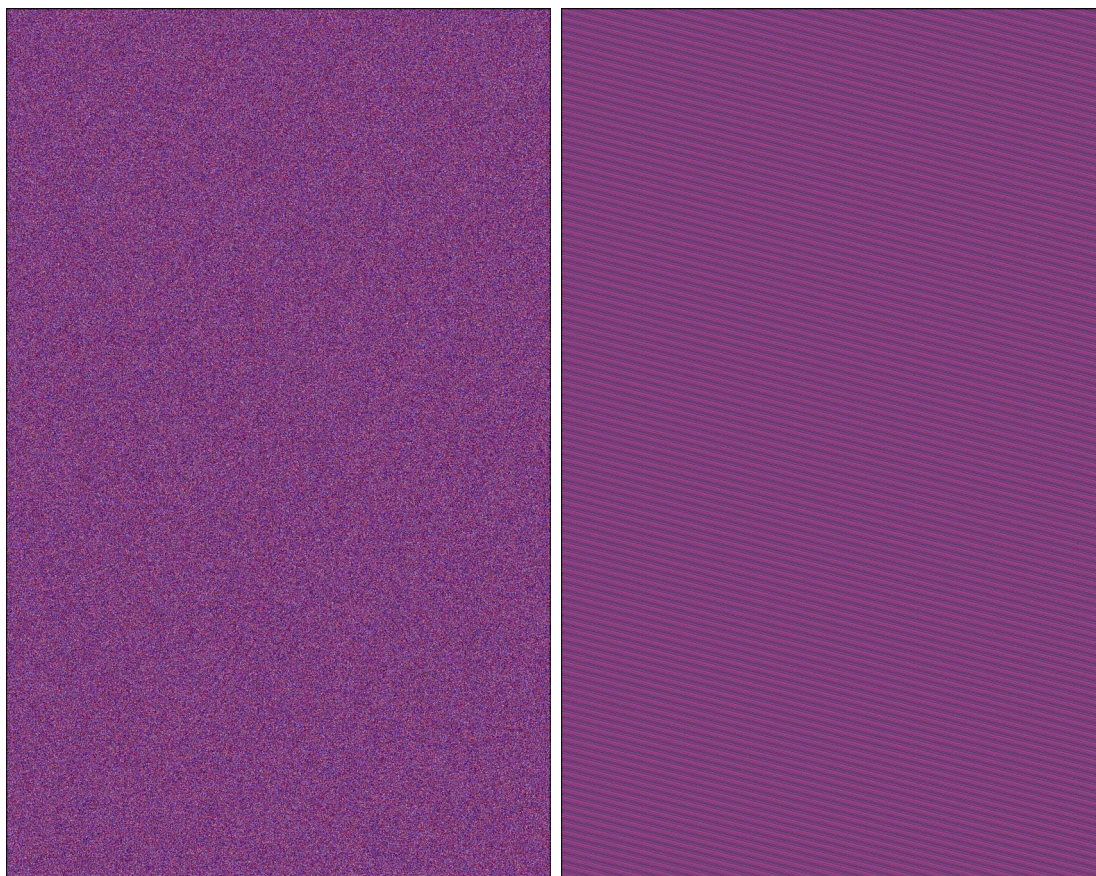


Abbildung B.1: Spektraltest für den Mersenne-Twister mit einem „seed“ von 161107 für insgesamt  $10^7$  Zufallszahlen. Zur Verdeutlichung ist ebenfalls ein Spektraltest mit den gleichen Werten für einen linearen kongruenten Generator ( $a = 513$ ,  $c = 0$ ,  $m = 1027$ ) mit einer kürzeren Periode dargestellt. Den Zufallswerten sind jeweils Farben zugeordnet: 0=weiß, 1=schwarz, 2=rot, 3=blau.

lich kürzeren Periode als die verwendete Anzahl von Zufallszahlen, wodurch sich eine deutliche Struktur ergibt.

Da in diesem Fall für die erzeugten Zufallszahlen eine gleichförmige Verteilung angenommen werden muss, ist es notwendig, ein Histogramm über die vier Bereiche zwischen 0 und 1 zu erstellen. Mit Hilfe der Berechnung von  $\chi^2$ <sup>3</sup> stellt dieser Frequenz-Test ein Qualitätsmerkmal für die berechneten Zufallszahlen dar. Der Serien-Test

<sup>3</sup> Die Berechnung von  $\chi^2$  ermöglicht einen Vergleich einer berechneten Verteilung mit der entsprechenden Erwartung. In diesem Fall wird eine gleich verteilte Wahrscheinlichkeitsverteilung für die vier Bereiche als Hypothese vorausgesetzt. Formal ist dann  $\chi^2 = \sum_{i=1}^k \frac{(n_i - e_i)^2}{e_i}$  mit der Anzahl der Intervalle  $k$  und der beobachteten  $n_i$ - sowie erwarteten  $e_i$ -Anzahl im  $i$ -ten Intervall. Für eine Gleichverteilung gilt somit für  $N$  Zahlen  $e_i = \frac{N}{k}$ . Desto kleiner  $\chi^2$  ist, desto geringer ist folglich die Abweichung zum Erwartungswert. Meist wird die Hypothese als widerlegt angesehen, wenn die Wahrscheinlichkeit  $p = 1 - p_\chi(\chi^2, k - 1)$  mit der  $\chi^2$ -Wahrscheinlichkeitsfunktion  $p_\chi$  unter einem gewissen Wert liegt. [67]

erweitert den vorherigen um die Paarverteilung, bei dem nicht die Anzahl der einzelnen Zahlen, sondern die Anzahl der Paare gezählt wird (beispielsweise 00, 01, 02, 03, ...). Auch diese sollten möglichst gleich verteilt sein, wodurch eine anschließende Berechnung von  $\chi^2$  dem Generator ein weiteres Qualitätsmerkmal hinzufügt. Die für den verwendeten Generator berechneten  $\chi^2$  liegen für den Frequenz-Test bei 0.33 ( $k=4$ ) und für den Serien-Test bei 2.99 ( $k=16$ ), was zu einer Bestätigungswahrscheinlichkeit der Hypothese einer Gleichverteilung von über 95% in beiden Fällen führt.

Zusätzlich bestanden die erzeugten Zufallszahlen den Dieharder 2.28.1 Test [184], der über die hier angeführten Methoden weit hinaus geht.

Abschließend wird aufgrund der vorgestellten Tests von einer hinreichenden Anzahl von Zufallszahlen für die Metropolis-Monte-Carlo-Simulation ausgegangen. Mit Hilfe des Mersenne-Twister-Generators und der angegebenen „seed“ ist die Erzeugung der Zufallszahlen für diesen konkreten Fall unabhängig vom Betriebssystem möglich, weshalb hier auf eine Angabe dieser verzichtet wird.



# Anhang C

## Verwendete Programme

Zwecks Vollständigkeit sind an dieser Stelle die in dieser Arbeit verwendeten Programme angegeben. Wie bereits erwähnt, wurden für die DFT-Gesamtenergierechnungen das ab-initio Programmpaket VASP [100] in der Version 4.6.31 genutzt. Die Visualisierung erfolgte schließlich mit Xmgrace 5.1.21 [207] und Apples Numbers 08 [85] für die zweidimensionalen Daten, XFarbe 2.6c [206] für die Potentialenergieoberflächen, IBMs OpenDX 4.4.4 [139] und VMD 1.8.6 [200] für die Struktur- und Ladungsdichtedarstellungen. Ein anschließendes Postprocessing wurde mit Hilfe von Adobe Photoshop durchgeführt, um die Daten entsprechend aufzuarbeiten. Apple Keynotes 08 [85] wurde für die Erstellung von Skizzen und sonstigen Darstellungen verwendet.



# Literaturverzeichnis

- [1] M. Abel, V. Oison, M. Koudia, C. Maurel, C. Katan, und L. Porte,  
*Designing a new two-dimensional molecular layout by hydrogen bonding*,  
Chem. Phys. Chem. **7**, 82 (2006).
- [2] Y. A. Abramov,  
*On the Possibility of Kinetic Energy Density Evaluation from the Experimental  
Electron-Density Distribution*,  
Acta Cryst. **A53**, 264 (1997).
- [3] Y. Andersson, D. C. Langreth, und B. I. Lundqvist,  
*Van der Waals Interactions in Density-Functional Theory*,  
Phys. Rev. Lett **76**, 102 (1996).
- [4] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin,  
*Solid State Physics*,  
Holt, Rinehart and Winston (1976).
- [5] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, und M. Schlüter,  
*Pseudopotentials that work: From H to Pu*,  
Phys. Rev. B **26** (1982).
- [6] R. F. W. Bader,  
*Atoms in Molecules: A Quantum Theory*,  
Oxford, USA (1990).
- [7] R. F. W. Bader,  
*A Quantum Theory of Molecular Structure and Its Applications*,  
Chem. Rev. **91**, 893 (1991).
- [8] T. Balcerzak,  
*Calculation of the Fermi wavevector for thin films, quantum wires and quantum  
dots*,  
Materials Science-Poland **24**, 719 (2006).
- [9] A. Baldereschi,  
*Mean-Value Point in the Brillouin Zone*,  
Phys. Rev. B **7**, 5212 (1973).

- [10] V. Balzani, A. Credi, und M. Venturi,  
*Molecular devices and machines*,  
nanotoday **2**, 2 (2007).
- [11] V. Balzani, A. Credi, und M. Venturi,  
*Molecular machines working on surfaces*,  
Chem. Phys. Chem. **9**, 202 (2008).
- [12] S. M. Barlow und R. Raval,  
*Complex organic molecules at metal surfaces: bonding, organisation and chirality*,  
Surf. Sci. Rep. **50**, 201 (2003).
- [13] J. V. Barth,  
*Molecular architectonic on metal surfaces*,  
Annu. Rev. Phys. Chem. **58**, 375 (2007).
- [14] M. Beal-Monod,  
*Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida indirect interaction in two dimensions*,  
Phys. Rev. B **36**, 8835 (1987).
- [15] E. Bertel,  
*One- and two-dimensional surface states on metals*,  
Surf. Sci. **331**, 1136 (1995).
- [16] G. Binnig und H. Rohrer,  
*Scanning tunneling microscopy: from birth to adolescence*,  
Rev. Mod. Phys. **59**, 615 (1987).
- [17] S. Blankenburg,  
*Quantenmechanische Modellierung einer Aminosäurenadsorption auf einem metallischen Substrat*,  
Masterthesis, Universität Paderborn (2006).
- [18] S. Blankenburg, E. Rauls, und W. G. Schmidt,  
*Puzzling effects of side chains on self-assembled molecular nanostructures*,  
J. Phys. Chem. **eingereicht**, (2008).
- [19] S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Adsorption of phenylglycine on copper: Density functional calculations*,  
Phys Rev. B **74**, 155419 (2006).
- [20] S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Long-Range Chiral Recognition due to Substrate Locking and Substrate-Adsorbate Charge Transfer*,  
Phys. Rev. Lett **99**, 196107 (2007).



- [21] S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Steric effects and chirality in the adsorption of glycine and phenylglycine on Cu(110)*,  
Nanotechnology **18**, 424030 (2007).
- [22] S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Spatial modulation of molecular adsorption energies due to indirect interaction*,  
Phys. Rev. B **78**, 233411 (2008).
- [23] S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Glutamic acid adsorbed on Ag(110): Direct and indirect molecular interactions*,  
J. Phys. CM **21**, 185001 (2009).
- [24] P. E. Blöchl,  
*Projector augmented-wave method*,  
Phys. Rev. B **50**, 17953 (1994).
- [25] A. Bogicevic, S. Ovesson, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist, H. Brune, und D. R. Jennison,  
*Nature, Strength, and Consequences of Indirect Adsorbate Interactions on Metals*.  
Phys. Rev. Lett. **85**, 1910 (2000),
- [26] T. D. Booth, D. Wahnou, und I. W. Wainer,  
*Is chiral recognition a three-point process?*  
Chirality **9**, 96 (1997).
- [27] M. Born und R. Oppenheimer,  
*Zur Quantentheorie der Molekeln*,  
Annalen d. Physik **84**, 457 (1927).
- [28] *Brockhaus Enzyklopädie in 30 Bänden - Brockhaus Enzyklopädie Online*,  
Bibliogr. Inst. & Brockhaus (2005-2009).
- [29] W. L. Cao, C. Gatti, P. J. MacDougall, und R. F. W. Bader,  
*On the presence of non-nuclear attractors in the charge distributions of Li and Na clusters*,  
Chem. Phys. Lett. **141**, 380 (1987).
- [30] K. Capelle,  
*A Bird's-Eye View of Density-Functional Theory*,  
Proceeding of the VIII'th Brazilian Summer School on Electronic Structure  
**10**, 1 (2003).
- [31] D. M. Cerperley und B. J. Alder,  
*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*,  
Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

- [32] D. J. Chadi und M. L. Cohen,  
*Special Points in the Brillouin Zone*,  
Phys. Rev. B **8**, 5747 (1973).
- [33] Q. Chen, D. J. Frankel, C. W. Lee, und N. V. Richardson,  
*Linear dichroism electron scattering from chiral surfaces*,  
Chem. Phys. Lett. **349**, 167 (2001).
- [34] Q. Chen, D. J. Frankel, und N. V. Richardson,  
*Self-Assembly of Adenine on Cu(110) Surfaces*,  
Langmuir **18**, 3219 (2002).
- [35] Q. Chen, C. W. Lee, D. J. Frankel, und N. V. Richardson,  
*The formation of enantiospecific phases on a Cu110 surface*,  
PhysChemComm **9**, 41 (1999).
- [36] Q. Chen und N. V. Richardson,  
*Enantiomeric interactions between nucleic acid bases and amino acids on solid surfaces*,  
Nature Materials **2**, 324 (2003).
- [37] R. Courths,  
*Absolute determination of electronic band-structure of copper by angle-resolved photoemission*,  
Solid State Commun. **40**, 529 (1981).
- [38] R. Courths, V. Bachelier, B. Cord, und S. Hüfner,  
*Angle-resolved photoemission and experimental band-structure of Cu*,  
Solid State Commun. **40**, 1059 (1981).
- [39] R. Courths, B. Cord, H. Wern, und S. Hüfner,  
*Angle-resolved photoemission and band-structure of copper*,  
Physica Scripta **T4**, 144 (1983).
- [40] M. F. Crommie, C. P. Lutz, und D. M. Eigler,  
*Imaging standing waves in a two-dimensional electron gas*,  
Nature **363**, 524 (1993).
- [41] C. E. Dalglish,  
*The optical resolution of aromatic amino acids on paper chromatograms*,  
J. Chem. Soc. page 3940 (1952).
- [42] V. A. Davankov,  
*The Nature of Chiral Recognition: Is it a Three-Point Interaction?*,  
Chirality **9**, 99 (1997).

- [43] V. A. Davankov und A. A. Kurganov,  
*The role of the achiral sorbent matrix in chiral recognition of amino acid enantiomers in ligand-exchange chromatography*,  
Chromatography **17**, 686 (1983).
- [44] V. A. Davankov, V. R. Meyer, und M. Rais.  
*A vivid model illustrating chiral recognition induced by achiral structures*,  
Chirality **2**, 208 (1990).
- [45] G. R. Desiraju,  
*Supramolecular synthons in crystal engineering: a new organic synthesis*,  
Angew- Chem. Int. Ed. Engl. **34**, 2311 (1995).
- [46] E. Dietz und D. E. Eastman,  
*Symmetry method for absolute determination of energy-band dispersions  $E(k)$  using angle-resolved photoelectron-spectroscopy*,  
Phys. Rev. Lett. **41**, 1674 (1978).
- [47] E. Dietz und F. J. Himpsel,  
*Photoemission via bloch states and evanescent band-gap states for Cu(110)*,  
Solid State Commun. **30**, 235 (1979).
- [48] J. F. Dobson und B. P. Dinte,  
*Constraint Satisfaction in Local and Gradient Susceptibility Approximations: Application to a van der Waals Density Functional*,  
Phys. Rev. Lett. **76**, 1780 (1996).
- [49] E. K. Drexler, C. Peterson, und G. Pergamit,  
*Engines of Creation. The Coming Era of Nanotechnology*,  
Anchor, New York (1987).
- [50] T. R. Dyke, K. M. Mack, und J. S. Muentner,  
*The structure of water dimer from molecular beam electron resonance spectroscopy*,  
J. Chem. Phys. **66**, 498 (1977).
- [51] T. R. Dyke und J. S. Muentner,  
*Microwave spectrum and structure of hydrogen bonded water dimer*,  
J. Chem. Phys. **60**, 2929 (1974).
- [52] E. H. Easson und E. Stedman,  
*Studies on the relationship between chemical constitution and physiological action*,  
Biochem. J. **27**, 1257 (1933).
- [53] D. M. Eigler und E. K. Schweizer,  
*Positioning single atoms with scanning tunneling microscope*,  
Nature **344**, 524 (1990).

- [54] R. Eisenschnitz und F. London,  
*Über das Verhältnis der van der Waalsschen Kräfte zu den homöopolaren Bindungskräften*,  
Z. Phys. **60**, 491 (1930).
- [55] K. H. Ernst, Y. Kuster, R. Fasel, M. Müller, und U. Ellerbeck,  
*Two-dimensional separation of [7]helicene enantiomers on Cu(111)*,  
Chirality **13**, 675 (2001).
- [56] E. Eschrig,  
*Optimized LCAO Method and the Electronic Structure of Extended Systems*,  
Akademie Verlag (1988).
- [57] E. Espinosa, I. Alkorta, I. Rozas, J. Elguero, und E. Molins,  
*About the evaluation of the local kinetic, potential and total energy densities in closed-shell interactions*,  
Chem. Phys. Lett. **336**, 457 (2001).
- [58] E. Espinosa, E. Molins, und C. Lecomte,  
*Hydrogen bond strengths revealed by topological analyses of experimentally observed electron densities*,  
Chem. Phys. Rev. Lett. **285**, 170 (1998).
- [59] V. Fan, D. Harman, J. Jewett, B. Leet, und D. Speranza,  
*Molecular devices and machines*,  
Intel Technology Journal **12**, 1 (2008).
- [60] R. Fasel, M. Parschau, und K. H. Ernst,  
*Amplification of chirality in two-dimensional enantiomorphous lattices*,  
Nature **439**, 449 (2006).
- [61] R. P. Feynman,  
*There's Plenty of Room at the Bottom*,  
Engineering and Science **23**, 22 (1960).
- [62] E. Fluck und K. G. Heumann,  
*Periodensystem der Elemente*,  
Wiley-VCH, Weinheim (1999).
- [63] J. Friedel,  
*Electronic structure of primary solid solutions in metals*,  
Adv. Phys. **3**, 446 (1954).
- [64] J. Friedel,  
*Metallic alloys*,  
Nuovo Cimento Suppl. **7**, 284 (1958).

- [65] C. Gatti, P. Fantucci, und C. Pacchioni,  
*Charge density topological study of bonding in lithium clusters*,  
Theor. Chim. Acta **72**, 433 (1987).
- [66] T. Genger, O. Hinrichsen, und M. Muhler,  
*The temperature-programmed desorption of hydrogen from copper surfaces*,  
Catal. Lett. **59**, 137 (1999).
- [67] J. E. Gentle,  
*Random Number Generation and Monte Carlo Methods*,  
Springer, Berlin (2004).
- [68] J. K. Gimzewski und C. Joachim,  
*Nanoscale science of single molecules using local probes*,  
Science **283**, 1683 (1999).
- [69] G. F. Giuliani und G. R. Simion,  
*Friedel oscillations in a two dimensional Fermi liquid*,  
Sol. St. Comm. **127**, 789 (2003).
- [70] G. Grosso und G. P. Parravicini,  
*Solid State Physics*,  
Academic Press, San Diego (2000).
- [71] O. Gunnarsson und B. Lundqvist,  
*Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism*,  
Phys. Rev. B **13**, 4274 (1976).
- [72] J. Harris,  
*Adiabatic-connection approach to Kohn-sham theory*,  
Phys. Rev. A **4**, 1648 (1984).
- [73] J. Harris und R. O. Jones,  
*The surface energy of a bounded electron gas*,  
J. Phys. F **4**, 1170 (1974).
- [74] W. A. Harrison,  
*Electronic structure and the properties of solids*,  
Dover Publications, New York (1989).
- [75] J. Hasselström, O. Karis, M. Nyber, L. G. M. Pettersson, M. Weinelt, N. Wassdahl, und A. Nilsson,  
*The Bonding and Electronic Structure Changes upon Adsorption of Important Functional Groups: Glycine and Copper*,  
J. Phys. Chem. B **104**, 11480 (2000).

- [76] V. Heera, G. Seifert, und P. Ziesche,  
*A semi-relativistic variant of the scattered-wave  $X\alpha$  method*,  
J. Phys. B: At. Mol. Phys. **17**, 519 (1984).
- [77] P. Heimann, J. Hermanson, H. Miosga, und H. Neddermeyer,  
*D-like surface-state bands on Cu(100) and Cu(111) observed in angle-resolved photoemission spectroscopy*,  
Phys. Rev. B **20**, 3059 (1979).
- [78] E. J. Heller, M. F. Crommie, C. P. Lutz, und D. M. Eigler,  
*Scattering and absorption of surface electron waves in quantum corrals*,  
Nature **369**, 464 (1994).
- [79] K. H. Hellwich,  
*Stereochemie - Grundbegriffe*, volume 2,  
Springer Berlin/Heidelberg (2007).
- [80] W. Ho,  
*Single-molecule chemistry*,  
J. Chem. Phys. **117**, 11033 (2002).
- [81] W. A. Hofer,  
*Theoretical estimate of errors in ellipsometric measurement of thin films of water on slightly rough quartz surfaces*,  
Surf. Sci. **71**, 147 (2003).
- [82] P. Hohenberg und W. Kohn,  
*Inhomogeneous Electron Gas*,  
Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [83] B. J. Holiday und C. A. Mirkin,  
*Strategies for the construction of supramolecular compounds through coordination chemistry*,  
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **40**, 2022 (2002).
- [84] V. Humblot, S. Haq, C. Muryn, W. A. Hofer, und R. Ravel,  
*From local adsorption stresses to chiral surfaces: (R,R)-tartaric acid on Ni(110)*,  
J. Am. Chem. Soc. **124**, 503 (2002).
- [85] iLife 08,  
<http://www.apple.com/de/ilife/>.
- [86] T. Ishi-i, M. Crego-Calma, P. Timmerman, D. N. Reinhoudt, und S. Shinkai,  
*Enantioselective Formation of a Dynamic Hydrogen-Bonded Assembly Based on the Chiral Memory Concept*,  
JACS **124**, 14631 (2002).

- [87] G. A. Jeffrey,  
*An Introduction to Hydrogen Bonding*,  
Oxford University Press, USA (1997).
- [88] E. R. Johnson und A. D. Becke,  
*A post-Hartree-Fock model of intermolecular interactions*,  
J. Chem. Phys. **123**, 024101 (2005).
- [89] G. Jones, S. J. Jenkins, und D. A. King,  
*Hydrogen bonds at metal surfaces: Universal scaling and quantification of substrate effects*,  
Surf. Sci. **600**, L224 (2006).
- [90] T. E. Jones und C. J. Baddeley,  
*Molecular Ordering and Adsorbate Induced Faceting in the Ag{110}-(S)-Glutamic Acid System*,  
Langmuir **21**, 9468 (2005).
- [91] J. Kennedy,  
*Nanotechnology: The Future is Coming Sooner Than You Think - A Joint Economic Committee Study*,  
Joint Economic Committee - United States Congress (2007).
- [92] S. Kevan,  
*High-resolution angle-resolved photoemission study of the Cu(011) surface state*,  
Phys. Rev. B **28**, 4822 (1983).
- [93] D. A. Kirzhnits,  
*Quantum Corrections to the Thomas-Fermi Equation*,  
Sov. Phys. JETP **5**, 64 (1957).
- [94] J. A. Knapp, F. J. Himpsel, und D. E. Eastman,  
*Experimental energy-band dispersions and lifetimes for valence and conduction bands of copper using angle-resolved photoemission*,  
Phys. Rev. B **19**, 4953 (1979).
- [95] J. S. Knowland, P. J. Dobson, und G. Wakefield,  
*Ultraviolet light screening compositions*,  
US Patent page 6869596 (2005).
- [96] D. E. Knuth,  
*The Art of Computer Programming - Seminumerical Algorithms*, volume 2,  
Addison-Wesley, Amsterdam (1998).
- [97] W. Kohn, A. D. Becke, und R. G. Parr,  
*Density Functional Theory of Electronic Structure*,  
J. Phys. Chem. **100**, 12974 (1996).

- [98] W. Kohn, Y. Meir, und D. E. Makarov,  
*Van der Waals Energies in Density Functional Theory*,  
Phys. Rev. Lett. **80**, 4153 (1998).
- [99] W. Kohn und L. J. Sham,  
*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*,  
Phys. Rev. **140**, 1133 (1965).
- [100] G. Kresse und J. Furthmüller,  
*Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*,  
Comput. Mater. Sci. **6**, 15 (1996).
- [101] G. Kresse und D. Joubert,  
*From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*,  
Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999).
- [102] A. Kühnle, T. R. Linderoth, B. Hammer, und F. Besenbacher,  
*Chiral recognition in dimerization of adsorbed cysteine observed by scanning tunneling microscopy*,  
Nature **415**, 891 (2002).
- [103] A. Kühnle, L. M. Molina, T. R. Linderoth, B. Hammer, und F. Besenbacher,  
*Growth of unidirectional rows of cysteine on Au(110)-(1×2) driven by adsorbate-substrate interactions*,  
Phys. Rev. Lett. **93**, 086101 (2004).
- [104] D. C. Langreth und M. J. Mehl,  
*Beyond the local-density approximation in calculations of ground-state electronic properties*,  
Phys. Rev. B **28**, 1809 (1983).
- [105] D. C. Langreth und J. P. Perdew,  
*Theory of nonuniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works*,  
Phys. Rev. B **21**, 5469 (1980).
- [106] K. H. Lau,  
*Anisotropic, long-range elastic interaction between adatoms*,  
Solid State Comm. **28**, 757 (1978).
- [107] K. H. Lau und W. Kohn,  
*Theory of Metal Surfaces: Charge Density and Surface Energy*,  
Phys. Rev. B **1**, 4555 (1970).
- [108] K. H. Lau und W. Kohn,  
*Elastic interaction of two atoms adsorbed on a solid surface*,  
Surf. Sci. **65**, 607 (1977).



- [109] K. H. Lau und W. Kohn,  
*Indirect long-range oscillatory interaction between adsorbed atoms*,  
Suf. Sci. **75**, 69 (1978).
- [110] M. Lein, J. F. Dobson, und E. K. U. Gross,  
*Toward the description of van der Waals interactions within density functional theory*,  
J. Comp. Chem. **20**, 12 (1999).
- [111] M. Levy,  
*Universal variational functionals of electron densities , firstorder density matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem*,  
Proc. Natl. Acad. Sci. **76**, 6062 (1979).
- [112] M. Levy,  
*Electron densities in search of Hamiltonians*,  
Phys. Rev. A **26**, 1200 (1982).
- [113] M. Levy und J. P. Perdew,  
*The constrained search formulation of density functional theory*.  
In *Density Functional Methods in Physics*, volume 26, page 11. R M Dreizler and J D Providencia (1985).
- [114] D. R. Lide,  
*CRC handbook of chemistry and physics*,  
Chemical Rubber Company, Cleveland/Ohio, 71 edition (1991).
- [115] T. Liedl, , T. K. Sobey, und F. C. Simmel,  
*DNA-base nanodevices*,  
nanotoday **2**, 2 (2007).
- [116] S. A. Lindgren, J. Paul, und L. Wallden,  
*The Cu conduction-band gap at the L-point determined by photoemission and electron reflectivity measurements*,  
Solid State Commun. **44**, 639 (1982).
- [117] J. Lindhard,  
*On the Properties of a Gas of Charged Particles*,  
K. Dan. Vidensk. Selsk. Mat. Fys. Medd. **28**, 1 (1954).
- [118] J. S. Lindsey,  
*Self-assembly in synthetic routes to devices. Biological principles and chemical perspectives: a review*,  
New J. Chem. **15**, 153 (1991).
- [119] V. I. Litvinov,  
*RKKY interaction in one- and two-dimensional electron gases*,  
Phys. Rev. B **58**, 3584 (1998).

- [120] F. London,  
*Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte*,  
Z. Phys. **63**, 245 (1930).
- [121] F. London,  
*Über einige Eigenschaften und Anwendungen der Molekularkräfte*,  
Z. Phys. Chem. Abt. B **12**, 222 (1930).
- [122] S. Lukas, G. Witte, und C. Wöll,  
*Novel mechanism for molecular self-assembly on metal substrates: Unidirectional rows of pentacene on Cu(110) produced by a substrate-mediated repulsion*,  
Phys. Rev. Lett **88**, 028301 (2002).
- [123] N. H. March,  
*The Thomas-Fermi approximation in quantum mechanics*,  
Adv. Phys. **6**, 1 (1957).
- [124] O. Marchenko und J. Cousty,  
*Molecule length-induced reentrant self-organization of alkanes in monolayers adsorbed on Au(111)*,  
Phys. Rev. Lett. **84**, 5356 (2000).
- [125] M. Matsumoto und T. Nishimura,  
*Mersenne twister: a 623-dimensionally equidistributed uniform pseudorandom number generator*,  
ACM Trans. Model. Comput. Simul. **8**, 3 (1998).
- [126] C. F. Matta, J. Hernández-Trujillo, T. H. Tang, und R. F. W. Bader,  
*Hydrogen-Hydrogen Bonding: A Stabilizing Interaction in Molecules and Crystals*,  
Chem. Eur. J. **9**, 1940 (2003).
- [127] American National Institute of Standards and Technology (NIST Database),  
<http://physics.nist.gov/PhysRefData/DFTdata/contents.html>.
- [128] Sargent-Welch Scientific Company,  
*Table of Periodic Properties of the Elements*,  
Sargent-Welch, Illinois (1980).
- [129] Universit of Wisconsin-Madison,  
*Religion Colors Americans' Views Of Nanotechnology*,  
ScienceDaily (2008).
- [130] M. L. Merrick, W. Luo, und K. A. Fichthorn,  
*Substrate-mediated interactions on solid surfaces: theory, experiment, and consequences for thin-film morphology*,  
Surf. Sci. **72**, 117 (2003).

- [131] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, und E. Teller,  
*Equation of State Calculations by Fast Computing Machines*,  
Journal of Chemical Physics **21**, 1087 (1953).
- [132] H. J. Monkhorst und J. D. Pack,  
*Special points for Brillouin-zone integrations*,  
Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).
- [133] K. Morokuma,  
*Molecular orbital studies of hydrogen bonds, III. C=O-H $\cdots$ O hydrogen bond in H<sub>2</sub>CO-H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>CO-2H<sub>2</sub>O*,  
J. Chem. Phys. **55** (1971).
- [134] K. R. Nam, D. W. Kim, P. J. Yoo, C. Y. Chiang, N. Meethong, P. T. Hammond, Y. M. Chiang, und A. M. Belcher,  
*Virus-Enabled Synthesis and Assembly of Nanowires for Lithium Ion Battery Electrodes*,  
Science **312**, 885 (2008).
- [135] S. Nie, Y. Xing, G. J. Kim, und J. W. Simons,  
*Nanotechnology: Applications in Cancer*,  
Annu. Rev. Biomed. Eng. **9**, 257 (2007).
- [136] A. Nilsson und L. G. M. Pettersson,  
*Chemical bonding on surfaces probed by X-ray emission spectroscopy and density functional theory*,  
Surf. Sci. Rep. **55**, 49 (2004).
- [137] A. Nilsson und L. G. M. Pettersson,  
*Chemical bonding on surfaces probed by X-ray emission spectroscopy and density functional theory*,  
Surf. Sci. Rep. **55**, 167 (2004).
- [138] M. Nyberg, J. Hasselström, O. Karis, N. Wassdahl, M. Weinelt, A. Nilsson, und L. G. M. Pettersson,  
*The electronic structure and surface chemistry of glycine adsorbed on Cu(110)*,  
Journal of Chemical Physics **112**, 5420 (2000).
- [139] OpenDX,  
<http://www.opendx.org>.
- [140] F. Ortmann, W. G. Schmidt, und F. Bechstedt,  
*Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite*,  
Phys. Rev. Lett. **95**, 186101 (2005).

- [141] F. Ortmann, W. G. Schmidt, und F. Bechstedt,  
*Semiempirical van der Waals Correction to the Density Functional Description of Solids and Molecular Structures*,  
Phys. Rev. B **73**, 205101 (2006).
- [142] M. Parschau, R. Fasel, und K. H. Ernst,  
*Coverage and Enantiomeric Excess Dependent Enantiomorphism in Two-Dimensional Molecular Crystals*,  
Crystal Growth & Design **8**, 1890 (2008).
- [143] B. Pascal,  
*Pensées*,  
Garnier-Flammarion, Paris (1976).
- [144] L. Pasteur,  
*Recherches sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline et la composition chimique, et le sens de la polarisation rotatoire*,  
Ann. Chim. Phys. **24**, 442 (1848).
- [145] D. C. Patton und M. R. Pederson,  
*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation Simplified generalized-gradient approximation and anharmonicity: Benchmark calculations on molecules*,  
Phys. Rev. A **56**, 2495 (1997).
- [146] J. P. Perdew, K. Burke, und M. Ernzerhof,  
*Generalized Gradient Approximation Made Simple*,  
Phys. Rev. Lett. **77**, 1396 (1997).
- [147] J. P. Perdew, K. Burke, und Y. Wang,  
*Generalized gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system*,  
Phys. Rev. B **54**, 16533 (1996).
- [148] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, und D. J. S. C. Fiolhais,  
*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*,  
Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).
- [149] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, und C. Fiolhais,  
*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*,  
Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

- [150] J. P. Perdew und Y. Wang,  
*Accurate and simple density functional for the electronic exchange energy: Generalized gradient approximation,*  
Phys. Rev. B **33**, 8800 (1986).
- [151] J. P. Perdew und Y. Wang,  
*Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,*  
Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).
- [152] J. P. Perdew und A. Zunger,  
*Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems,*  
Phys. Rev. B **23**, 5048 (1981).
- [153] C. C. Perry, S. Haq, B. G. Frederick, und N. V. Richardson,  
*Face specificity and the role of metal adatoms in molecular reorientation at surfaces,*  
Surf. Sci. **409**, 512 (1998).
- [154] L. Petersen, P. Laitenberger, E. Laegsgaard, und F. Besenbacher,  
*Imaging the surface Fermi contour on Cu ( 110 ) with scanning tunneling microscopy,*  
Phys. Rev. B. **2000**, 319 (1998).
- [155] L. Petersen, P. Laitenberger, E. Laegsgaard, und F. Besenbacher,  
*Screening waves from steps and defects on Cu(111) and Au(111) imaged with STM: Contribution from bulk electrons,*  
Phys. Rev. B. **58**, 7361 (1998).
- [156] J. C. Philips und L. Kleinman,  
*New Method for Calculating Wave Functions in Crystals and Molecules,*  
Phys. Rev. **116**, 287 (1959).
- [157] P. Popelier,  
*Atoms In Molecules - An Introduction,*  
Pearson Education, Harlow (2000).
- [158] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, und B. P. Flannery,  
*Numerical Recipes: The Art of Scientific Computing*, volume 3,  
Cambridge University Press, USA (2007).
- [159] M. Preuss und F. Bechstedt,  
*Self-assembly of adenine-dimer chains on Cu(110): Driving forces from first-principles calculations,*  
Surf. Sci. **602**, 1643 (2008).

- [160] M. Preuss, W. G. Schmidt, und F. Bechstedt,  
*Coulombic Amino Group-Metal Bonding: Adsorption of Adenine on Cu(110)*,  
Phys. Rev. Lett. **94**, 236102 (2005).
- [161] L. J. Prins, F. D. Jong, P. Timmerman, und D. N. Reinhoudt,  
*An enantiomerically pure hydrogen-bonded assembly*,  
Nature **408**, 181 (2000).
- [162] P. Pulay,  
*Ab initio calculation of force constants and equilibrium geometries in polyatomic molecules. I. Theory*,  
Mol. Phys. **17**, 197 (1969).
- [163] Y. Pétroff und P. Thiry,  
*Angle resolved photoemission in solids*,  
Appl. Optics **19**, 3957 (1980).
- [164] R. B. Rankin und D. S. Sholl,  
*Assessment of heterochiral and homochiral glycine adlayers on Cu(110) using density functional theory*,  
Surface Science **548**, 301 (2003).
- [165] J. Repp, F. Moresco, G. Meyer, K.-H. Rieder, P. Hyldegaard, und M. Persson,  
*Substrate mediated long-range oscillatory interaction between adatoms: Cu/Cu(111)*,  
Phys. Rev. Lett. **85**, 2981 (2000).
- [166] G. M. Rignanese, X. Blase, und S. G. Louie,  
*Quasiparticle Effects on Tunneling Currents: A Study of C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> Adsorbed on the Si(001)-(2×1) Surface*,  
Phys. Rev. Lett. **86**, 3110 (2001).
- [167] K. N. Robertson, O. Knop, und T. S. Cameron,  
*C-H...H-C interactions in organoammonium tetraphenylborates: another look at dihydrogen bonds*,  
Can. J. Chem. **81**, 727 (2003).
- [168] M. C. Roco,  
*Nanoscale Science and Engineering: Unifying and Transforming Tools*,  
AIChE Journal **50**, 890 (2004).
- [169] M. A. Ruderman und C. Kittel,  
*Indirect Exchange Coupling of Nuclear Magnetic Moments by Conduction Electrons*,  
Phys. Rev. **96**, 99 (1954).

- [170] S. Sanna,  
*Rare Earth point defects in GaN*,  
Ph. d. thesis, Universität Paderborn (2007).
- [171] C. A. Schalley, F. Vögtle, und K. H. Dötz,  
*Templates in Chemistry II*,  
Springer, Heidelberg (2005).
- [172] W. G. Schmidt, F. Bechstedt, und G. P. Srivastava,  
*III-V(110) surface dynamics from ab initio frozen-phonon approach*,  
Phys. Rev. B **52**, 2001 (1995).
- [173] W. G. Schmidt, K. Seino, M. Preuss, A. Hermann, F. Ortmann, und F. Bechstedt,  
*Organic molecule adsorption on solid surfaces: chemical bonding, mutual polarisation and dispersion interaction*,  
Appl. Phys. A **85**, 387 (2006).
- [174] H. Schmundt und M. Verbeet,  
*Kleine Teilchen, großes Risiko*,  
Spiegel **24**, 148 (2008).
- [175] E. Schrödinger,  
*Die Erfüllbarkeit der Relativitätsforderung in der klassischen Mechanik*,  
Annalen d. Physik **77**, 325 (1925).
- [176] M. Schunack, L. Petersen, A. Kühnle, E. Laegsgaard, und L. Steensgard,  
*Anchoring of organic molecules to a metal surface: HtBDC on Cu(110)*,  
Phys. Rev. Lett. **86**, 456 (2001).
- [177] G. Seifert, H. Eschrig, und W. Bieger,  
*Eine approximative Variante des LCAO-Xa- Verfahrens*,  
Zeitung phys. Chemie **267**, 529 (1986).
- [178] M. Simard, D. Su, und J. D. Wuest,  
*Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation: self-assembly of three-dimensional networks with large chambers*.  
J. Am. Chem. Soc. **113**, 4696 (1991).
- [179] U. C. Singh und P. A. Kollman,  
*A water dimer potential based on ab-initio calculations using Morokuma component analysis*,  
J. Chem. Phys. **83**, 4033 (1985).
- [180] G. P. Srivastava und D. Weaire,  
*The theory of the cohesive energies of solids*,  
Advances in Physics **36**, 463 (1987).

- [181] M. Stengel, A. De Vita, und A. Baledereschi,  
*Adatom-vacancy mechanisms for the  $C_{60}/Al(111)-(6\times 6)$  reconstruction*,  
Phys. Rev. Lett. **91**, 166101 (2005).
- [182] V. S. Stepanyuk, A. N. Baranov, D. V. Tsivlin, W. Hergert, P. Bruno,  
N. Knorr, M. A. Schneider, und K. Kern,  
*Quantum interference and long-range adsorbate-adsorbate interactions*,  
Phys. Rev. B **68**, 205410 (2003).
- [183] A. M. Stoneham,  
*Elastic interactions between surface adatoms and between surface clusters*,  
Solid State Comm. **24**, 425 (1977).
- [184] D.A.R.N.T. Suite,  
<http://www.phy.duke.edu/~rgb/General/dieharder.php>.
- [185] G. F. Swiegers und T. J. Malefetse,  
*New self-assembled structural motifs in coordination chemistry*,  
Chem. Rev. **100**, 3483 (2000).
- [186] N. Taniguchi,  
*On the Basis Concept of 'Nano-Technolgie'*,  
Bulletin of the Japan Society of Precision Engineering page 18 (1974).
- [187] J. Tao und J. P. Perdew,  
*Test of a nonempirical density functional: Short-range part of the van der Waals interaction in rare-gas dimers*,  
J. Chem. Phys. **122**, 114102 (2005).
- [188] G. E. Tayer, J. T. Sadowski, F. M. Heringdorf, T. Sakurai, und R. M. Tromp,  
*Role of surface electronic structure in thin film molecular ordering*,  
Phys. Rev. Lett. **95**, 256106 (2005).
- [189] J. Tersoff und D. R. Hamann,  
*Theory of the scanning tunneling microscope*,  
Phys. Rev. B **31**, 805 (1985).
- [190] C. Thierfelder, A. Hermann, P. Schwerdtfeger, und W. G. Schmidt,  
*Strongly bonded water monomers on the ice Ih basal plane: Density-functional calculations*,  
Phys. Rev. B **74**, 045422 (2006).
- [191] P. Thiry, D. Chandessris, J. L. Cante, C. Guillot, P. Pinchaux, und Y. Pétroff,  
*E vs  $K\rightarrow$  and inversed lifetime of  $Cu(110)$* ,  
Phys. Rev. Lett. **43**, 82 (1979).



- [192] R. L. Tomes, J. H. Kang, D. P. Woodruff, M. Polcik, M. Kittel, und J. T. Hoeft,  
*Can glycine form homochiral structural domains on low-index copper surfaces?*,  
Surface Science Letters **522**, L9 (2003).
- [193] M. Treier, N. V. Richardson, und R. Fasel,  
*Fabrication of Surface-Supported Low-Dimensional Polyimide Networks*,  
J. Am. Chem. Soc. **130**, 14054 (2008).
- [194] N. Troullier und J. L. Martins,  
*Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations*,  
Phys. Rev. B **43**, 1993 (1990).
- [195] L. Tsakalakos, J. Balch, J. Fronheiser, B. A. Korevaar, O. Sulima, und J. Rand,  
*Silicon nanowire solar cells*,  
Appl. Phys. Lett. **91**, 233117 (2007).
- [196] T. T. Tsong,  
*Field-Ion Microscope Observations of Indirect Interaction between Adatoms on Metal-Surfaces*,  
Phys. Rev. Lett. **31**, 1207 (1973).
- [197] S. Tsuzuki und H. P. Lüthi,  
*Interaction energies of van der Waals and hydrogen bonded systems calculated using density functional theory: Assessing the PW91 model*,  
J. Chem. Phys. **114**, 3949 (2001).
- [198] D. Vanderbilt,  
*Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*,  
Phys. Rev. B Rapid Comm. **41**, 7892 (1990).
- [199] P. Vinet, J. H. Rose, J. Ferrante, und J. R. Smith,  
*Universal features of the equation of state of solids*,  
J. Phys.: Condens. Matter **1**, 1941 (1989).
- [200] VMD,  
<http://www.ks.uiuc.edu/Research/vmd/>.
- [201] U. von Barth und L. Hedin,  
*A local exchange-correlation potential for the spin polarized case*,  
J. Phys. C **5**, 1629 (1972).
- [202] C. F. von Weizsacker,  
*Zur Theorie der Kernmassen*,  
Z. Phys. **96**, 431 (1935).

- [203] S. H. Vosko, L. Wilk, und M. Nusair,  
*Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis*,  
Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).
- [204] S. Weinzierl,  
*Introduction to Monte Carlo methods*,  
arXiv pages hep-ph/0006269 (2000).
- [205] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, und C. T. Seto,  
*Molecular self-assembly and nanochemistry: a chemical strategy for the synthesis of nanostructures*,  
Science **254**, 1312 (1991).
- [206] XFarbe,  
<http://www.fhi-berlin.mpg.de/gnz/pub/xfarbe.doc.html>.
- [207] Xmgrace,  
<http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Grace/>.
- [208] W. Xu, M. Dong, H. Gersen, E. Rauls, S. Vazquez-Campos, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, I. Stensgaard, et al,  
*Cyanuric Acid and Melamine on Au(111): Structure and energetics of hydrogen bonded networks*,  
Small **3**, 854 (2007).
- [209] W. Xu, M. Dong, H. Gersen, E. Rauls, S. Vázquez-Campos, M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, E. Loegsgaard, et al,  
*Influence of Alkyl Side Chains on Hydrogen Bonded Molecular Surface Nanostructures*,  
Small **4**, 1620 (2008).
- [210] <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface> (November 2008).
- [211] <http://www.wikipedia.org> (Dezember 2008).

# Eigene Publikationen

1. W. G. Schmidt, S. Blankenburg, S. Wippermann, A. Hermann, P. H. Hahn, M. Preuß, K. Seino und F. Bechstedt,  
*Anomalous Water Optical Absorption: Large-Scale First-Principles Simulations*,  
In: *High Performance Computing in Science and Engineering 2006*, Seite 49.  
Springer Verlag, Berlin (2006).
2. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Adsorption of phenylglycine on copper: Density functional calculations*,  
Phys Rev. B **74**, 155419 (2006).
3. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Steric effects and chirality in the adsorption of glycine and phenylglycine on Cu(110)*,  
Nanotechnology **18**, 424030 (2007).
4. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Long-range chiral recognition due to substrate locking and substrate-adsorbate Charge Transfer*,  
Phys. Rev. Lett **99**, 196107 (2007).
5. W. G. Schmidt, M. Albrecht, S. Wippermann, S. Blankenburg, E. Rauls, F. Fuchs, C. Rödl, J. Furthmüller und A. Hermann,  
*LiNbO3 ground- and excited-state properties from first-principles calculations*,  
Phys. Rev. B **77**, 035106 (2008).
6. E. Rauls, S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*DFT calculations of adenine adsorption on coin metal (110) surfaces*,  
Surf. Sci. **602**, 2170 (2008).
7. S. Blankenburg, F. Ortmann und W. G. Schmidt,  
*Long-Range Chiral Recognition Due to Substrate Locking and Substrate-Adsorbate Charge Transfer*,  
In: *High Performance Computing in Science and Engineering 2007*, Seite 641.  
Springer Verlag, Berlin (2008).

8. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Understanding Molecular Recognition and Self-Assembly from Large-Scale Numerical Simulations*,  
In: *High Performance Computing on Vector Systems 2008*, Seite 129. Springer Verlag, Berlin (2008).
9. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Spatial modulation of molecular adsorption energies due to indirect interaction*,  
Phys. Rev. B **78**, 233411 (2008).
10. B. Lange, R. Posner, K. Pohl, C. Thierfelder, G. Grundmeier, S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Water adsorption on hydrogenated Si(1 1 1) surfaces*,  
Surf. Sci. **603**, 60 (2009).
11. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Glutamic acid adsorbed on Ag(110): Direct and indirect molecular interactions*,  
J. Phys. CM **21**, 185001 (2009).
12. S. Blankenburg, E. Rauls und W. G. Schmidt,  
*Puzzling effects of side chains on self-assembled molecular nanostructures*,  
J. Phys. Chem. **akzeptiert**, (2009).
13. S. Blankenburg, W. Welnic, L. Reining und W. G. Schmidt,  
*Structural dependence of optical properties of Tellurium*,  
Phys. Rev. B **in Vorbereitung**, (2009).
14. S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Stability of self-assembled molecular rows*,  
Physica Status Solidi B **in Vorbereitung**, (2009).
15. E. Rauls, S. Blankenburg und W. G. Schmidt,  
*Understanding the formation of covalently bonded supramolecular networks on Au surfaces*,  
**in Vorbereitung**, (2009).

# Danksagungen

An erster Stelle möchte ich mich bei meinem Betreuer Prof. Dr. Wolf Gero Schmidt für seine Unterstützung in den letzten Jahren bedanken. Beginnend mit der Betreuung meiner Masterarbeit, habe ich während meiner Zeit als Doktorand ein hervorragendes Arbeitsklima vorgefunden, wodurch die Realisierung der vorliegenden Arbeit u.a. erst möglich war. In diesem Sinne gilt mein Dank auch Prof. Dr. Arno Schindlmayr.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe Schmidt der Universität Paderborn, wobei hier insbesondere die Kooperationen mit Björn Lange und Eva Rauls hervorzuheben sind. Für weitere fachliche Diskussionen danke ich zudem Simone Sanna, Uwe Gerstmann und Stefan Wippermann.

Für die Bereitstellung von Rechenzeit geht ein weiterer Dank an das Höchstleistungsrechenzentrum in Stuttgart, ohne dessen Hilfe diese Arbeit niemals hätte realisiert werden können.

Ein besonderer Dank gilt auch Lucia Reining, die mich für einen Auslandsaufenthalt an der École Polytechnique aufgenommen hat. Durch die Zeit in Paris sowie die internationale Atmosphäre konnte ich viele kreative Anregungen gewinnen und richte ein zusätzliches Dankeschön an die Mitglieder des Bâtiment 411.

Ein großer Dank ist ebenso meinen Eltern für die moralische Unterstützung während meiner bisherigen Laufbahn geschuldet.

Mein ganz besonderer Dank gilt hier jedoch meiner Frau Naheema Daniela für ihre Liebe und Aufrichtigkeit. Danke für das künstlerische Titelbild und das viele Korrekturlesen, für die Kreativität und Inspirationen, für die Verrücktheiten, die das Leben erst lebenswert machen sowie für Diskussionen über die Grenzen der Physik hinaus.