

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) adsorbiereten Rosettenmolekülen Diethylbarbitur- (DEB) und Butylcyanursäure (BuCYA) auf die Strukturordnung spezielle Arten von H-Bindungen sowie van-der-Waals-Wechselwirkung als entscheidend.