

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
1.1	Übersicht	7
2	Molekulare Selbstorganisation	9
2.1	Adsorptionsprozesse und molekulare Wechselwirkungen	9
2.2	Chirale Phänomene	12
2.3	Modellsystem: Adenin und Phenylglyzin	15
3	Theoretische Grundlagen und Methoden	19
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	Biatomare 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
4	Die Konstituenten	59
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
5	Direkte und elektrostatische Wechselwirkungen	75
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
6	Indirekte Wechselwirkungen	95
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
7	Zusammenfassung und Ausblick	123
A	Berechnung von kritischen Punkten	129
B	Zufallszahlen	131
C	Verwendete Programme	135

Literaturverzeichnis	156
Eigene Publikationen	157
Danksagungen	159

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 ₂ und He ₂	46
3.7	Darstellung des Molekülorbitalschemas und der Gesamtladungsdichtedifferenz von N ₂	47
3.8	Zustandsaufgelöste Ladungsdichten des Stickstoffmoleküls.	48
3.9	Ladungsdichtedifferenzplots des Wasserdimers.	49
3.10	Ladungsdichte und Gradientenvektorfeld des N ₂ O ₄ Moleküls.	50
3.11	Repräsentation der Baderoberflächen der Hydride AH _n 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 α_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