

THEORETISCHE PHYSIK

# Selbstorganisation auf molekularer Ebene

EINE HERAUSFORDERUNG FÜR THEORIE UND SIMULATION.

VON GERO SCHMIDT

Die Integrationsdichte elektronischer Bauelemente auf Siliziumchips folgt seit Jahrzehnten erstaunlich genau einer von Gordon Moore, Mitbegründer des Chipherstellers Intel, bereits 1965 gefundenen Regel: *Moore's Law* besagt, dass sich die Zahl der Transistoren auf einem Chip alle zwei Jahre verdoppelt. Ermöglicht wird dies durch die Verkleinerung der lithographischen Strukturen

1,2 Nanometer, das sind nur etwa fünf  $\text{SiO}_2$ -Lagen! Die Miniaturisierung der Bauelemente hat damit zu Strukturgrößen buchstäblich atomarer Dimensionen geführt.

## Top down oder bottom up?

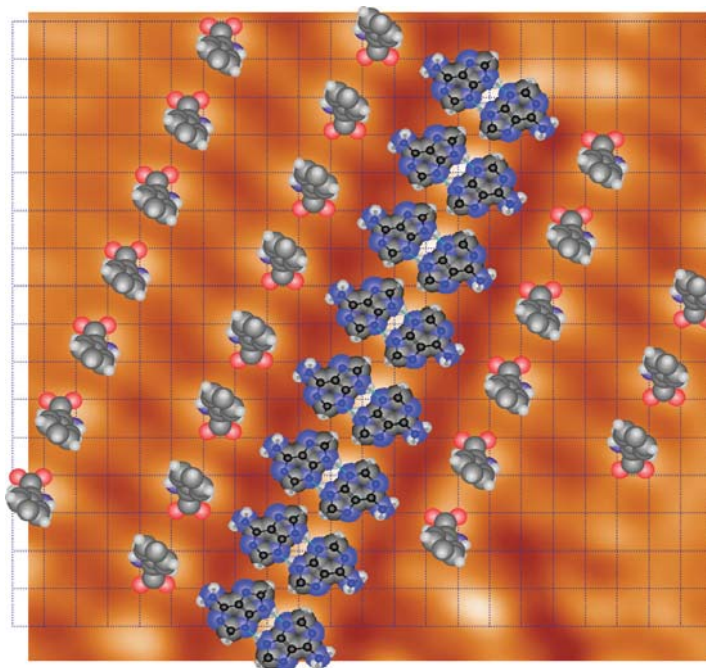
Die Realisierung solcher Strukturen mittels eines *Top-Down*-Ansatzes, d.h. durch lithographische Prozesse ist extrem kostenaufwändig und fehlerträchtig. Eine mögliche Alternative besteht im sogenannten

geeigneten Bedingungen spontan zusammen. Dieses Verfahren ist der Natur abgeschaut, welche mit Hilfe einiger weniger molekularer Bausteine, den Aminosäuren, die unglaubliche Vielfalt an Lebensformen entwickelt hat. Es ist der Forschung bislang in einzelnen Fällen gelungen zu zeigen, dass eine derartige Technologie grundsätzlich auch zur Realisierung elektronischer Bauelemente möglich ist. Wir sind jedoch weit davon entfernt, die damit verbundenen Phänomene und Prozesse grundlegend zu verstehen. Höchstleistungsrechner helfen hier, die komplexen Vorgänge zu verstehen.

## Molekulare Selbstorganisation

Moleküle, die schwach auf chemisch inerten oder Metallsubstraten gebunden sind, stellen ein dem Experiment und der Theorie gleichermaßen zugängliches Laborsystem zur Untersuchung der molekularen Selbstorganisation dar. Solche Systeme können mit den hochentwickelten spektroskopischen Werkzeugen der Oberflächenanalytik detailliert untersucht und gegebenenfalls auch beeinflusst werden, z.B. mit der Spitze eines Rastertunnelmikroskops. Abb. 1 zeigt als ein Beispiel schematisch die Adsorption der DNA-Base Adenin und einer kleinen Aminosäure (Phenylglycin) auf der Kupferoberfläche. Deutlich zu erkennen ist die Ausbildung einer langreichweitigen Ordnung der Moleküle. Die Adeninmoleküle bilden eine Dimerreihe aus, zu der sich parallel die Aminosäuren anlagern.

Abb. 1:  
Experimentell beobachtete Adsorption von Adenin und Phenylglycin auf der Kupfer-(110)-Oberfläche. Schematische Darstellung entsprechend einer rastertunnelmikroskopischen Aufnahme von Chen und Richardson, *Nature Mat.* 2 (2003) 324.



der Chips. Bei den momentan produzierten Transistoren der 65-Nanometer-Generation hat die Gateoxidschicht eine Dicke von

*Bottom-Up*-Ansatz der molekularen Selbstorganisation: Elektronische Schaltkreise bauen sich aus einer Vielzahl von Molekülen unter

### Atomare Präzision

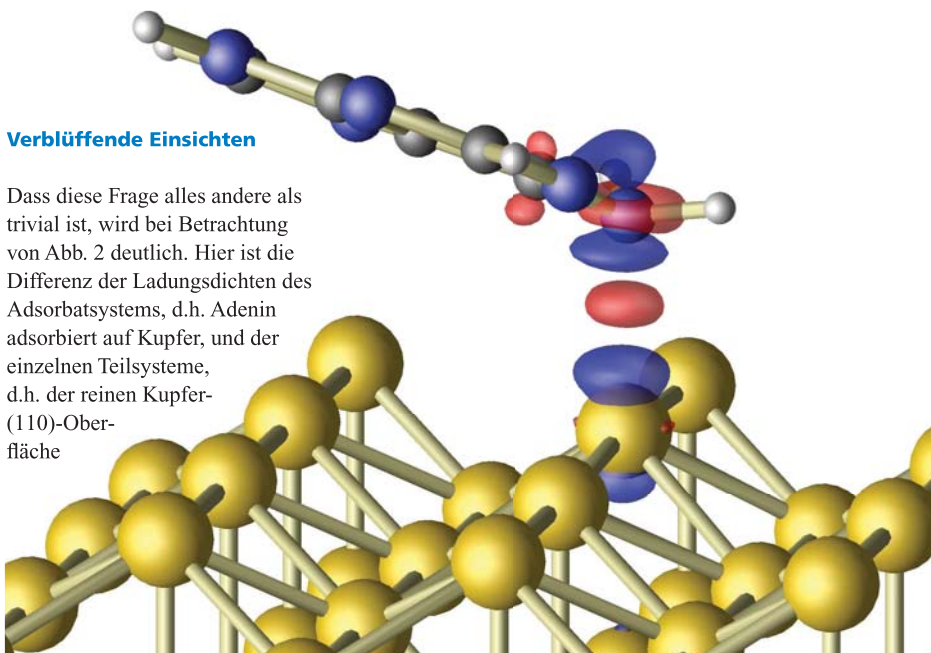
Was verursacht die Ausbildung dieser Struktur mit atomarer Präzision? Die Ordnung reicht offensichtlich weit über den nächsten-Nachbar-Abstand des Kupfersubstrats hinaus und übersteigt damit typische chemische Bindungslängen um ein Mehrfaches. Als einen ersten Schritt zur Aufklärung dieser Frage haben wir die Adsorption von Adeninmolekülen auf Festkörperoberflächen numerisch im Rechner untersucht. Für quantenmechanische Simulationen mehrerer hundert Atome, wie sie im vorliegenden Fall für die Modellierung der Oberfläche und der Adsorbatmoleküle benötigt werden, ist die Dichtefunktionaltheorie hierbei die Methode der Wahl.

### Simultane Berechnungen

Geeignete Berechnungsverfahren sind in modernen Programmpaketen wie zum Beispiel VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) implementiert. Die Größenordnung des Problems – die Beschreibung der Valenzelektronen mehrerer Hundert Atome erfordert einen Basissatz von mehreren Hunderttausend bis zu einigen Millionen ebenen Wellen – macht darüber hinaus eine massive Parallelisierung der Rechnungen erforderlich. Nur durch die simultane Berechnung der elektronischen Zustände und Basisfunktionen auf mehreren Hundert Prozessoren waren wir in der Lage, innerhalb einiger Tage bis zu wenigen Wochen numerisch auskonvergierte und physikalisch zuverlässige Adsorptionsgeometrien zu berechnen. Erst durch die Verfügbarkeit massiv-paralleler Höchstleistungsrechner wie zum Beispiel der Hitachi SR8000 am Leibniz-Rechenzentrum wurde es daher möglich, die Frage zu beantworten, warum und wie z.B. Adeninmoleküle auf Kupfer- oder auch Graphitoberflächen adsorbieren.

### Verblüffende Einsichten

Dass diese Frage alles andere als trivial ist, wird bei Betrachtung von Abb. 2 deutlich. Hier ist die Differenz der Ladungsdichten des Adsorbatsystems, d.h. Adenin adsorbiert auf Kupfer, und der einzelnen Teilsysteme, d.h. der reinen Kupfer-(110)-Oberfläche



und des Adeninmoleküls in der Gasphase gezeigt. Obwohl die Molekül-Metall-Bindung durch die Aminogruppe des Adenins vermittelt wird, tritt zwischen dem Stickstoffatom der Aminogruppe und dem nächstliegenden Kupferatom eine Elektronenverarmung auf (rote Isofläche in Abb. 2). Dies widerspricht scheinbar dem aus dem Chemieunterricht geläufigen Bild, wonach chemische Bindungen mit Elektronenanreicherung einhergehen.

### Bindung durch gegenseitige Polarisierung

Eine detaillierte numerische Analyse der verschiedenen Beiträge zur Gesamtenergie des Adsorbatsystems zeigt, dass in dem vorliegenden Fall die Bindung durch eine gegenseitige Polarisierung von Molekül und Substrat verursacht ist. Das freie Elektronenpaar der Aminogruppe induziert eine positive Bildladung in der Kupferoberfläche, die wiederum die Aminogruppe polarisiert. Infolge dessen ändert sich die Hybridisierung des Stickstoffatoms von  $sp^2$  zu  $sp^3$  und es kommt zur Herausbildung der gezeigten Adsorptionsgeometrie, die in guter Übereinstimmung mit gemessenen

Daten ist. Es steht zu vermuten, dass die hier beispielhaft diskutierten elektrostatischen Wechselwirkungen auch bei der Herausbildung großer supramolekularer Strukturen wie in Abb. 1 eine entscheidende Rolle spielen.

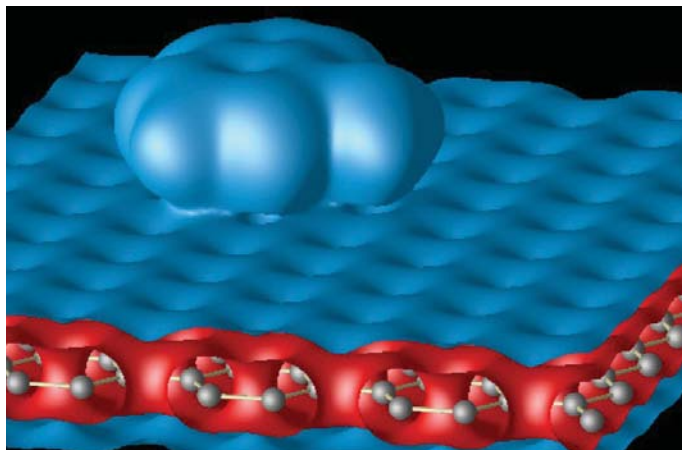
### Dynamische Wechselwirkungen

Neben solchen elektrostatischen Effekten müssen auch noch dynamische Wechselwirkungen zwischen den Polarisationsladungen mit berücksichtigt werden. Den signifikanten Einfluss dieser Kräfte konnten wir kürzlich durch massiv-parallele numerische Simulationen zur Adsorption von Adenin auf der Graphit-(0001)-Oberfläche [2] demonstrieren. Abb. 3 zeigt die Isoflächen der Valenzladungsdichte eines Adeninmoleküls auf der Graphitoberfläche.

In diesem Fall verschwindet die Ladungsdichte zwischen Molekül und Oberfläche nahezu völlig und das Molekül scheint auf dem Substrat zu schwimmen. Wodurch ist es letztlich gebunden? Die Rechnung zeigt, dass für Abstände in der Größenordnung von 5 bis 6 Å die delokalisierungsbedingte

**Abb. 2:** Umverteilung der metallischen und molekularen Valenzelektronendichte hervorgerufen durch die gegenseitige Polarisierung von Adenin und Kupferoberfläche. Elektronenverarmungs- bzw. anreicherungsgebiete sind mit roten bzw. blauen Isoflächen gekennzeichnet. Daten aus [1].

**Abb. 3:**  
Isoflächen der  
Ladungsdichte von  
Graphit-adsorbiertem  
Adenin.



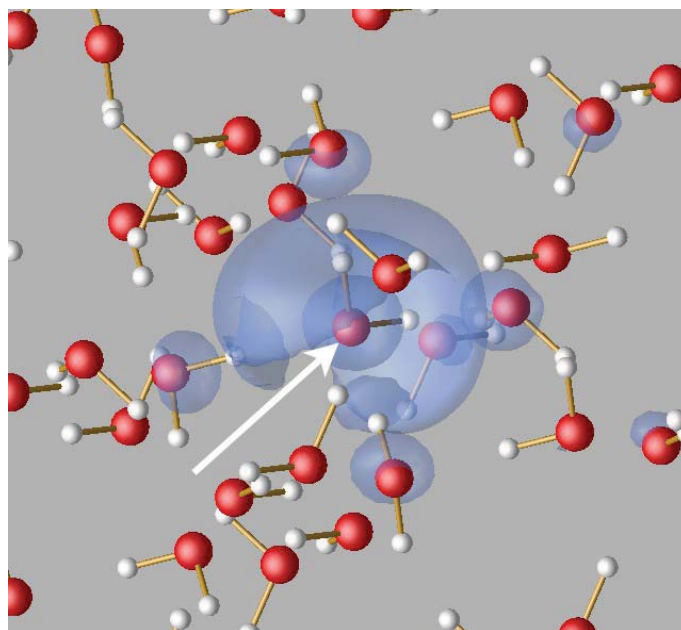
Absenkung der kinetischen Energie der Valenzelektronen stabilisierend wirkt und für kleinere Abstände der Hauptbeitrag der attraktiven Wechselwirkung von den van-der-Waals-Kräften kommt. Die genaue Berechnung dieser Kräfte ist methodisch und numerisch zur Zeit eine der größten Herausforderungen bei der Aufklärung molekularer Selbstorganisationsprozesse.

#### Interessante Anwendungen

Das Verständnis der Anregungseigenschaften molekularer und supramolekularer Strukturen ist die Voraussetzung, um solche Strukturen gezielt als elektronische Schalter oder optische Bauelemente zu nutzen. Kompliziert hierbei ist insbesondere die Berechnung von Systemen, deren räumliche Ausdehnung den Exzitonenradius, d.h. den mittleren Abstand eines optisch angeregten Elektrons vom zurückgelassenen Fehlelektron (Loch), übersteigt. Gerade solche Systeme lassen jedoch interessante Anwendungen erhoffen, wenn man z.B. an Hybridsysteme aus organischen Molekülen und Halbleiterbauelementen denkt. Mit neuen algorithmischen Ansätzen und der jetzt zur Verfügung stehenden Rechenleistung [3] wurde es erstmalig möglich, optische Spektren von komplexen supramolekularen Strukturen wie z.B. Eis akkurat zu berechnen [4]. Schon die Modellierung des optischen Spektrums

**Abb. 4:**  
Räumliche Verteilung  
eines optisch ange-  
regten Elektrons in  
hexagonalem (natür-  
lichem) Eis. Der Pfeil  
markiert die Position  
des zugehörigen  
Lochs. Daten aus [4]

eines Wasservolumens von lediglich vier Molekülen erfordert die Berechnung und Diagonalisierung einer Hamiltonmatrix mit einem Rang von über 200.000 für die Elektron-Loch-Paarzustände. Die hierzu notwendigen Rechnungen sind ohne leistungsfähige und massiv-parallele Rechner undenkbar. Abb. 4 zeigt die berechnete Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines optisch angeregten Elektrons im Eis. Deutlich zu erkennen ist die Wasserstoffbrückenbindungs-induzierte Delokalisierung des Elektrons auf die Nachbarmoleküle, die Anlass zur optischen Anomalie des Wassers gibt.



An dieser Stelle möchte ich Prof. Friedhelm Bechstedt, Dr. Patrick Hahn, Martin Preuss und Frank Ortmann von der Friedrich-Schiller-Universität Jena für die Zusammenarbeit herzlich danken. Ohne sie und die großzügigen Rechenkontingente des Leibniz-Rechenzentrums München sowie des Höchstleistungsrechenzentrums Stuttgart wären die hier vorgestellten Arbeiten nicht möglich gewesen.

#### Literatur

- [1] M. Preuss, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. (2005) 236102.
- [2] F. Ortmann, W. G. Schmidt, and F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. (2005) 186101.
- [3] W. G. Schmidt, S. Glutsch, P. H. Hahn, and F. Bechstedt, Phys. Rev. B (2003) 085307.
- [4] P. H. Hahn, W. G. Schmidt, K. Seino, M. Preuss, F. Bechstedt, and J. Bernholc, Phys. Rev. Lett. (2005) 037404.

*Der Autor lehrt Theoretische Physik an der Universität Paderborn.*

