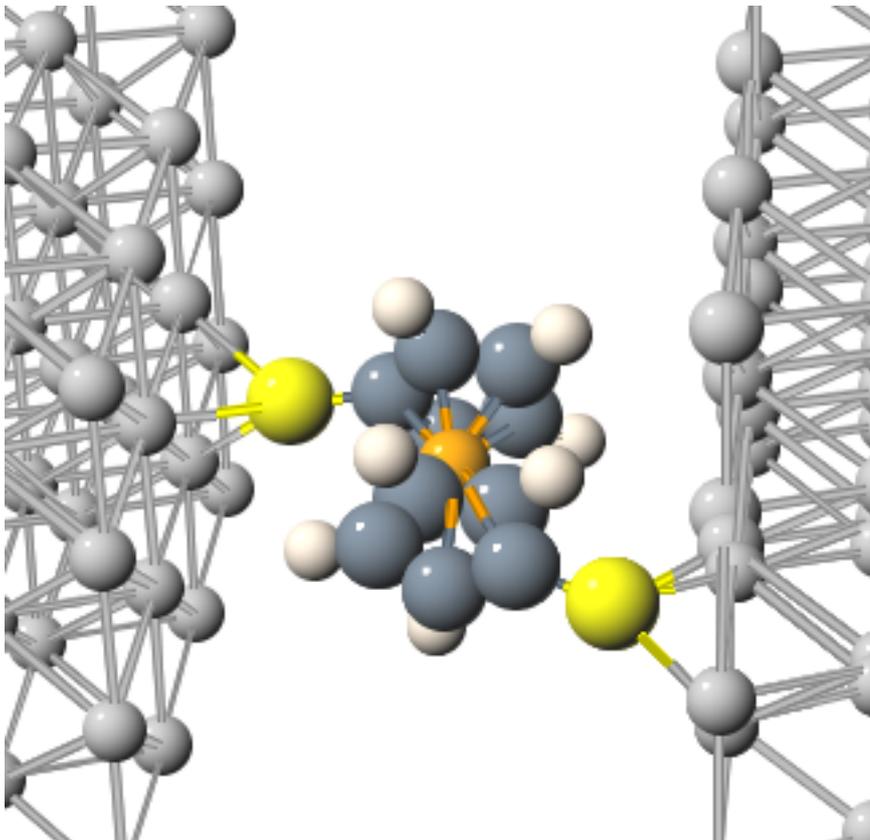


Diplomarbeit

# Simulation des Adsorptionsverhaltens von Ferrocen-basierten Molekülen auf Ag(111)

Jörg Meyer

März 2006



Gesetzt am 10. April 2006 mit L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X 2<sub>ε</sub>[71] und der KOMA-Script-Klasse[58] scrbook unter Verwendung des (WYSIWYM document processor) LyX [1].

## **Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Hannover, 10. April 2006

Für meine Eltern



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung: Molekulare Elektronik</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>Theorie: angewandte Dichtefunktionaltheorie</b>	<b>13</b>
2.1	Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen und Festkörpern . . . . .	14
2.1.1	Hamiltonoperator . . . . .	14
2.1.2	Born-Oppenheimer-Näherung . . . . .	15
2.1.3	Näherung der starren Rumpfe . . . . .	16
2.1.4	Lösungsansätze . . . . .	17
2.2	Dichtefunktionaltheorie . . . . .	19
2.2.1	Theorem von Hohenberg und Kohn . . . . .	19
2.2.2	Kohn-Sham-Gleichungen . . . . .	22
2.2.3	Austausch-Korrelationsfunktionale . . . . .	24
2.3	Anwendungen . . . . .	25
2.3.1	Moleküle: GAUSSIAN . . . . .	25
2.3.2	Festkörper: VASP . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Ferrocen-basierte Moleküle</b>	<b>33</b>
3.1	Ferrocen . . . . .	33
3.1.1	Historisches . . . . .	34
3.1.2	Geometrische Struktur . . . . .	36
3.1.3	Elektronische Struktur . . . . .	41
3.2	Ferrocen-1,1'-dithiol . . . . .	49
3.2.1	Geometrische Struktur . . . . .	49
3.2.2	Verschiebung der Cp-Ringe . . . . .	54
3.2.3	Verbiegung der Cp-Ringe . . . . .	55
3.2.4	Elektronische Struktur . . . . .	56
3.3	1,1'-Dialkynylferrocen . . . . .	59
<b>4</b>	<b>Adsorption auf Ag(111)</b>	<b>63</b>
4.1	Silberfestkörper und Silberoberfläche . . . . .	64
4.1.1	<b>k</b> -Punkte . . . . .	64
4.1.2	Abschneideenergie und (Gleichgewichts-) Gitterkonstante . . . . .	65
4.1.3	Oberfläche . . . . .	66
4.2	Adsorption von Wasserstoff . . . . .	72
4.3	Adsorption von Methanthiol . . . . .	73
4.4	Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol . . . . .	75
4.4.1	Molekül . . . . .	76
4.4.2	Zweifache Bindung auf einer Oberfläche . . . . .	79

*Inhaltsverzeichnis*

4.4.3	Einfache Bindung auf einer Oberfläche . . . . .	88
4.4.4	Bindung zwischen zwei Oberflächen . . . . .	89
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>95</b>
<b>6</b>	<b>Danksagung</b>	<b>99</b>

# 1 Einleitung: Molekulare Elektronik

The complexity for minimum component costs has increased at a rate of roughly a factor of two per year [...]. Certainly over the short term this rate can be expected to continue, if not to increase. Over the longer term, the rate of increase is a bit more uncertain, although there is no reason to believe it will not remain nearly constant for at least 10 years. That means by 1975, the number of components per integrated circuit for minimum cost will be 65,000.

*Gordon E. Moore, 1965*

Dieses 1965 vom Mitbegründer des US-Unternehmens Intels<sup>®</sup> Gordon E. Moore formulierte und durch damalige Zahlen belegte ([90] bzw. Abb. 1.1, oben) „Moorsche Gesetz“ besagt, dass sich die Zahl der Komponenten auf den auch heute noch aus Silizium basierenden Integrierten Schaltkreisen (ICs) Jahr für Jahr in etwa verdoppeln wird. Es ist noch heute gültig, wie Abb. 1.1 (unten) durch Zahlen des Chipherstellers Intel gezeigt wird. Erst im letzten Jahr konnte Intel den 40. Geburtstag feiern [5].

Auf lange Sicht stößt dieses exponentielle Wachstum natürlich an seine Grenzen. Die Verfeinerung der Lithographietechniken, mit denen diese Strukturen in Massen (d.h. wirtschaftlich) hergestellt werden können, stellt schon jetzt immer größere Herausforderungen dar. Beugungseffekte des eingesetzten Lichts (Wellenlänge  $\lambda = 193\text{nm}$  im Moment bei Intel [2]) begrenzen die Strukturgrößen. Für Licht mit noch kürzeren Wellenlängen fehlen im Moment materialbedingt die benötigten Optiken – geplant sind  $\lambda = 13.5\text{nm}$  im Rahmen der „EUV-Technologie“ bis 2009 [4]. Selbst wenn mit immer mehr technischen Tricks die störenden Beugungseffekte umgangen werden können (Strukturgröße bei Intel momentan  $65\text{nm}$  [2]), erreicht man bald Bereiche, in denen Bauteile nur noch aus einzelnen Atomen bestehen.

Aufgabe der Grundlagenforschung ist es daher, sich bereits heute darüber Gedanken zu machen, wie man schon zu noch kleineren Strukturen gelangen kann. Schon gut 10 Jahre nach „Moore's Gesetz“ veröffentlichten Aviram und Ratner ihre heute als „Grundstein der Molekularen Elektronik“ angesehene Arbeit [9], in der sie ihre Vision eines aus einem einzelnen Molekül bestehenden Gleichrichters beschrieben und dessen Funktionsweise im Rahmen eines einfachen Modells (schematisch dargestellt in Abb. 1.2) mit semiempirischen Rechnungen (INDO-Methode [106]) belegten. In der Mitte der 90er Jahre gab es dann auch erste experimentelle Arbeiten, die Hinweise dazu lieferten, dass ein solcher „Bottom-Up-Approach“, d.h. der Aufbau von Schaltungen auf molekularer Ebene z.B. unter Ausnutzung von Selbstorganisation, tatsächlich funktionieren könnte: 1996 wurden mit Spitzen von Rastertunnelmikroskopen (STM-Spitzen) einzelne Moleküle in selbst organisierten Monolagen (self-assembled monolayers, SAMs) kontaktiert und Strom-Spannungskurven (I-V-Kurven) aufgenommen [137]. Berechnete I-V-Kurven basierend auf mesoskopischen Modellen<sup>1</sup> zeigten gute quantitative Übereinstimmung zu den gemessenen Daten [28]. Daran schlossen sich seit 1997

<sup>1</sup>bei denen der Abstand der STM-Spitze zum Molekül als einziger „Fit-Parameter“ einging

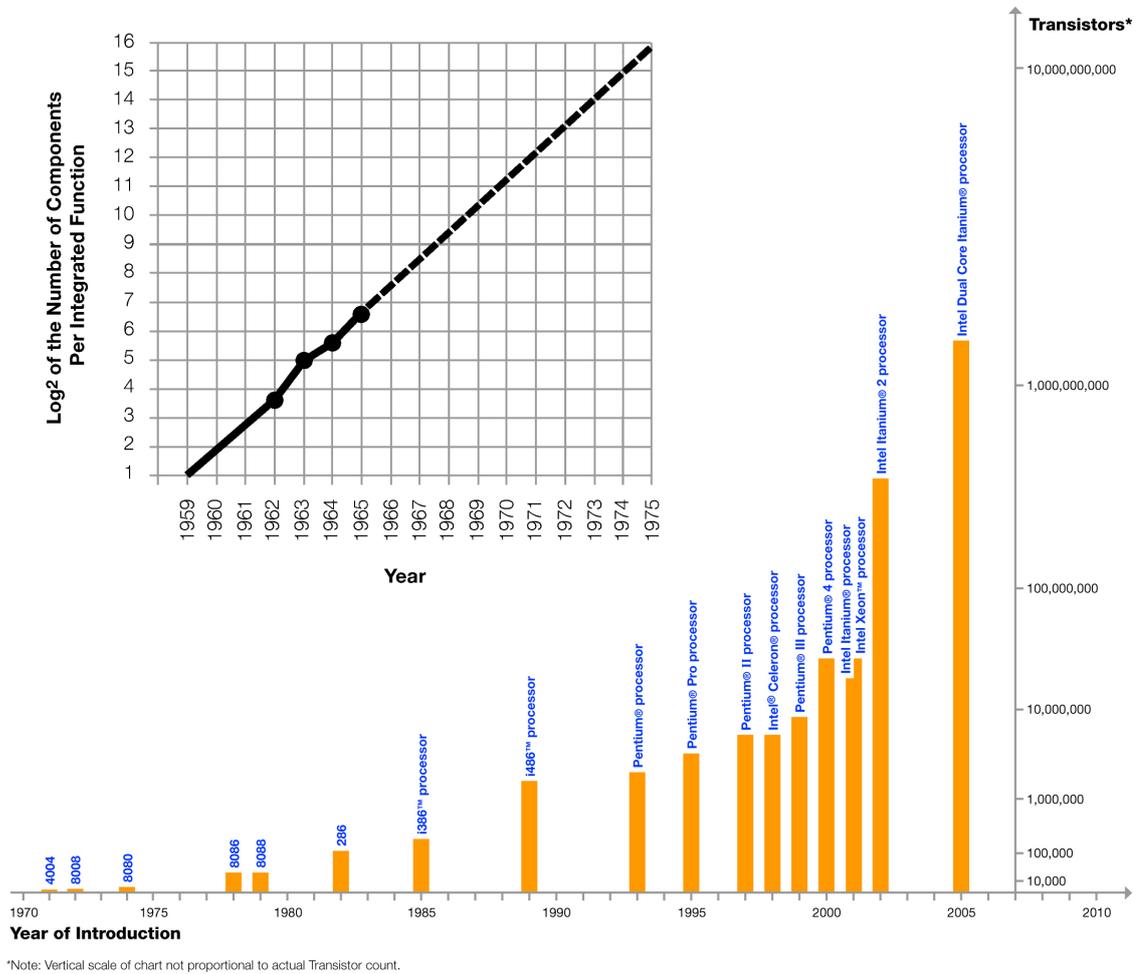
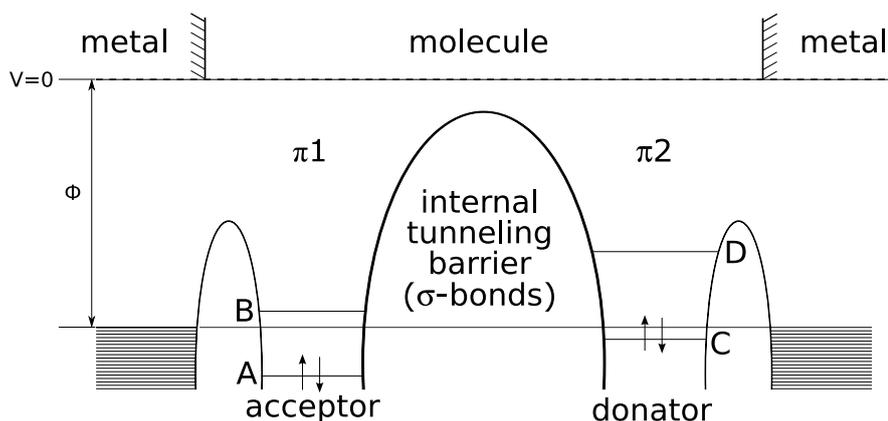


Abbildung 1.1:

Moorsches Gesetz: exponentielles Wachstum der Zahl der Komponenten auf Chips (oben: 1959-1975 aus [90], unten: 1970-2005 von [6]).



**Abbildung 1.2:**

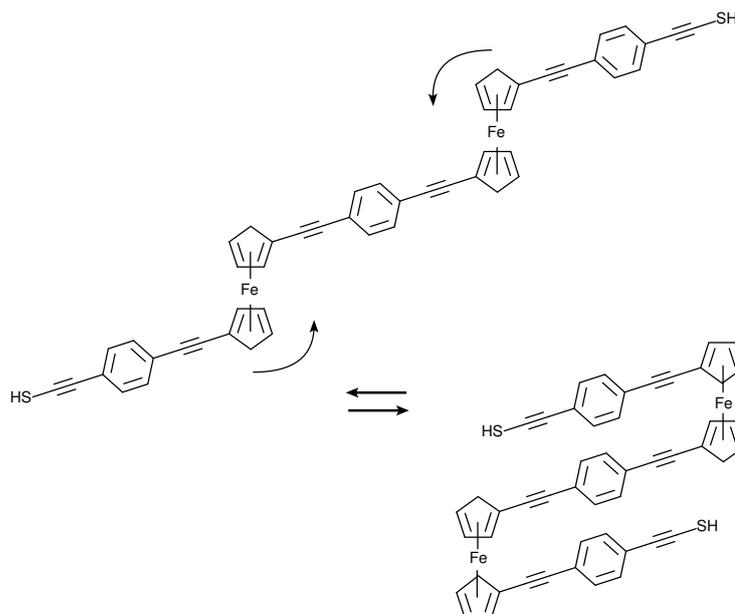
Schematische Darstellung des von Aviram und Ratner ([9], Fig 3) verwendeten Modells: Aufgetragen sind Energie gegen Abstand. B und D sind unbesetzte Molekülorbitale (LUMO bzw. LUMO+1), A und C sind die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMO bzw. HOMO-1). Nach Anlegen einer positiven Spannung zwischen dem linken und rechten Metallkontakt können Elektronen aus der rechten Elektrode nach B und aus C in die linke Elektrode tunneln, wodurch der Übergang von B nach C möglich wird. In der Gegenrichtung ist dies auf Grund der energetischen Lage von A und D nur nach Anlegen einer wesentlichen höheren Spannung möglich (Sperrichtung).

Experimente mit sog. Bruchkontakten („MCBJ, mechanically controlled break junctions“) an. Diese bestanden aus lithographisch hergestellten Brückenstrukturen aus Gold (Größe im  $\mu\text{m}$ -Bereich), die mit Hilfe von Piezokristallen so stark gebogen wurden, dass sie auseinandergebrochen und damit zu Kontakten geworden sind. Der Kontaktabstand wird mit Hilfe des Tunnelstroms kontrolliert. Moleküle wurden anschließend, gelöst in einem leicht flüchtigen Lösungsmittel, hinzu gegeben. Zunächst wurde Benzoldithiol auf diese Weise kontaktiert [110]. 2002 folgten weitere starre und zum Teil (durch eingebrachte unterschiedliche funktionelle Gruppen) asymmetrische Oligophenylethynylene (OPEs) <sup>2</sup> [111]. Asymmetrien in den (wiederholt gemessenen) I-V-Kurven wurden hier als starkes Indiz dafür gesehen, dass tatsächlich Ladungstransport durch einzelne Moleküle beobachtet worden ist. Berechnete I-V-Kurven hingegen, die auf atomistischen Modellen beruhen [133, 19], zeigen meist um mehrere Größenordnungen zu hohe Leitfähigkeiten (z.B. [122]).

Ein großes Problem bei derartigen Rechnungen ist die Struktur der Kontakte, die sich im Rahmen von MCBJ-Experimenten nur schwer kontrollieren lässt, denn der Kontakt reißt unkontrollierbar auseinander. Erst kürzlich ist eingehender für Alkanthiole zwischen Goldkontakten<sup>3</sup> der Einfluss verschiedener Kontaktgeometrien (abweichend von perfekten Oberflächen) untersucht worden – mit dem nicht unerwarteten Ergebnis, dass sich der Einfluss auf die Leitfähigkeit im Rahmen einer Größenordnung des Leitfähigkeitsquantums  $G_0 = 2e^2/\hbar = 1/(12.9k\Omega)$  bewegt [91]. Hinzu kommt, dass die Abmessungen der MCB-

<sup>2</sup>OPEs sind organische Moleküle, die aus mehreren durch Ethingruppen verbundenen Benzolringen bestehen, so dass es konjugierte  $\pi$ -Bindungen und damit delokalisierte Orbitale gibt. Letztere gelten als Voraussetzung für gute Leitfähigkeit.

<sup>3</sup>gebunden über Thiolatbindungen, d.h. Strukturen der Form  $(\text{Au})_{\text{surf}}\text{-S-(CH}_2)_n\text{-S-(Au)_{\text{surf}}$



**Abbildung 1.3:**

„Zollstockartige“ Konformationsänderungen von Ferrocen-basierten Oligophenylethylenen (Fc-OPEs), durch die die Anpassung der Moleküle an experimentell (noch) nicht exakt einstellbare Kontaktabstände vereinfacht werden sollte.

Es es verbieten, direkt mit Hilfe von Rastertunnel- (STM) bzw. Rasterkraftmikroskopen (AFM) nachzusehen, wie (und ob tatsächlich) Moleküle kontaktiert worden sind. Von experimenteller Seite stellt daher die Herstellung von STM bzw. AFM zugänglichen Kontakten eine große Herausforderung dar. Ein vielversprechender Ansatz ist die Verwendung dünner (epitaktischer) Metallstrukturen auf isolierenden Oberflächen. Der Kontakt selbst wird in einem zweiten Schritt durch „kontrolliertes Durchbrennen“ per Elektromigration hergestellt. Als Metalle kommen dabei im Moment Gold [35], Silber [40] oder Platin zum Einsatz.

Auch hinsichtlich der Moleküle gibt es neue Ideen. Erste Messungen an OPEs, bei denen ein Benzolring gegen eine Ferrocen-Einheit ausgetauscht worden ist (Fc-OPEs), haben gezeigt, dass diese höhere Leitfähigkeiten als die entsprechenden OPEs besitzen [42]. Dem Eisenatom, welches das Zentrum des Ferrocenkomplex darstellt, wird dabei ein entscheidender Einfluss auf die Leitfähigkeit zugeschrieben. Von großer Bedeutung ist zudem der intrinsische Freiheitsgrade der Ferroceneinheiten, nämlich die Rotation um die Molekülachse durch die Zentren der beiden aus Kohlenstoffatomen gebildeten Ringe (Cp-Ringe) und dem Eisenatom. Dieses „Zollstockverhalten“ von länger-kettigen aus Ferrocen-Grundeinheiten bestehenden Molekülen (vgl. Abb. 1.3) sollte die flexible Anpassung an Kontaktabstände ermöglichen. Letztere lassen sich experimentell insbesondere bei Verwendung von Elektromigration (noch) nicht auf den Größenskalen von Molekülen (einigen Ångström) genau kontrollieren. Aus diesem Grund kann man Ferrocen in diesem Zusammenhang auch als „dreidimensionales Analogon“ von Benzol bezeichnen. Aus chemischer Sicht ist die Synthese der Grundeinheit derartiger Moleküle möglich (1,1'-Dialkynylferrocen, kurz DAF) und die der länger-kettigen „Zollstock“-Oligomere nach dem Baukastenprinzip wird vorgeschlagen [134]. Durch Einbrin-

gung funktioneller Gruppen sollten sich schließlich die Leitfähigkeitseigenschaften gezielt verändern lassen. Es ist die grundsätzliche Vision der molekularen Elektronik, „Moleküle nach Maß“ im Reagenzglas herzustellen.

Im Rahmen der vorliegenden Diplomarbeit wurden zunächst Ferrocen-basierte Moleküle unter Verwendung des quantenchemischen Programmpakets GAUSSIAN03 untersucht. Anschließend wurde das Adsorptionsverhalten von FDT auf perfekten Ag(111)-Oberflächen mit Hilfe des Vienna ab-initio Simulation Package (VASP) studiert. In beiden Fällen kamen auf Dichtefunktionaltheorie basierende Methoden zum Einsatz. Zusammenhängen zwischen geometrischer und elektronischer Struktur der adsorbierten Moleküle wurde dabei eine besondere Bedeutung zugemessen. Durch Erstere lassen sich Funktionalisierungen erkennen, welche bei zukünftigen „molekularelektronischen Bauteilen“ zur Anwendung kommen können. Bei den angesprochenen atomistischen Modellen [133, 19] wird zur Berechnung von I-V-Kurven die Bindungsstruktur der Moleküle zu den Kontakten zwecks Minimierung des Rechenaufwands vereinfachend und damit recht ungenau berücksichtigt. Vergleiche mit Experimenten, die parallel zu dieser Diplomarbeit im gleichen Projekt durchgeführt worden sind, zeigen, dass der hier verwendete Ansatz qualitativ gelungen ist.

Diese Arbeit ist wie folgt gegliedert: Zunächst werden in Kapitel 2 einige Ausführungen zu den theoretischen Grundbausteinen gemacht, auf denen die im weiteren verwendeten Programmpakete GAUSSIAN03 und VASP basieren. Kapitel 3 beschäftigt sich mit der quantenchemischen Modellierung von einigen auf Ferrocen basierenden Molekülen. Zuletzt wird in Kapitel 4 die Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol auf Ag(111) beschrieben und diskutiert.



## 2 Theorie: angewandte Dichtefunktionaltheorie

The general theory of quantum mechanics is now almost complete, the imperfections that still remain being in connection with the exact fitting in of the theory with relativity ideas. These give rise to difficulties only when high-speed particles are involved, and are therefore of no importance in the consideration of atomic and molecular structure and ordinary chemical reactions, in which it is, indeed, usually sufficiently accurate if one neglects relativity variation of mass with velocity and assumes only Coulomb forces between the various electrons and atomic nuclei. The underlying physical laws necessary for the mathematical theory of a large part of physics and the whole of chemistry are thus completely known, and the difficulty is only that the exact application of these equations leads to equations much too complicated to be soluble. It therefore becomes desirable that approximate practical methods of applying quantum mechanics should be developed, which can lead to an explanation of the main features of complex atomic systems without too much computation.

*Paul A. M. Dirac, 1929*

Dieser Ausdruck von Triumph und Verzweiflung von Paul A. M. Dirac aus dem Jahre 1929 [30] war zugleich eine recht kühne Aussage – gab es doch bisher nur eine quantenmechanische Rechnung zur Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls. Das Ergebnis dieser Rechnung von Heitler und London aus dem Jahre 1927 [49] betrug zudem nur 70% der experimentell gemessenen Bindungsenergie.

Seitdem ist allerdings Einiges passiert. Auf der Dichtefunktionaltheorie (DFT) basierende Methoden in Verbindung mit der zur Verfügung stehenden Rechenleistung heutiger (Super-) Computer haben es im Falle der vorliegenden Arbeit erlaubt, das Verhalten bis zu rund 100 Atomen *ab initio*, d.h. ausgehend von der (stationären) Schrödingergleichung

$$H\Psi = E\Psi \tag{2.1}$$

ohne Verwendung empirischer Parameter zu beschreiben.<sup>1</sup>

Im Folgenden wird in Abschnitt 2.1 zunächst das quantenmechanische Vielteilchenproblem von Molekülen und Festkörpern beschrieben. In Abschnitt 2.2 werden die Grundideen der Dichtefunktionaltheorie vorgestellt bevor dann in Abschnitt 2.3 auf ihre Anwendung in den beiden im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Programmpaketen GAUSSIAN und VASP eingegangen wird.

---

<sup>1</sup>Das hier zum überwiegenden Teil verwendete PW91-Dichtefunktional [103] ist im Gegensatz zu früheren Dichtefunktionalen „numerisch“ ohne die Verwendung von „freien Parametern“ konstruiert worden ([22] und dort angegebene Referenzen).

## 2.1 Quantenmechanische Beschreibung von Molekülen und Festkörpern

### 2.1.1 Hamiltonoperator

Der Hamiltonoperator, der bei Vernachlässigung von relativistischen Effekten und klassischer (nicht quantisierter) Behandlung der Coulomb-Wechselwirkung die (Zeitentwicklung der) Wechselwirkung von als punktförmig angenommenen Atomkernen und Elektronen beschreibt, setzt sich wie folgt zusammen:

$$H_{total} = T_K + V_{K-K} + T_e + V_{e-e} + V_{K-e} \quad (2.2)$$

Unter Vernachlässigung von Elektronen- und Kernspin (wie in der ganzen weiteren Darstellung) stehen die einzelnen Summanden für<sup>2</sup>

1. die kinetische Energie der  $N_K$  Atomkerne:

$$T_K = \sum_{A=1}^{N_K} \frac{\hbar^2}{2M_A} \nabla_A^2 \quad (2.3)$$

2. die elektrostatische Wechselwirkung der Atomkerne untereinander:

$$V_{K-K} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{B>A}^{N_K} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \quad (2.4)$$

3. die kinetische Energie der  $N_e$  Elektronen:

$$T_e = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (2.5)$$

4. die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen untereinander:

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{j>i}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.6)$$

5. die elektrostatische Wechselwirkung von Elektronen und Atomkernen:

$$V_{K-e} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{N_K} \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|} \quad (2.7)$$

<sup>2</sup>Zur besseren Lesbarkeit werden im Folgenden Operatoren häufig mit ihrer Ortsdarstellung identifiziert:  $H \equiv \langle \mathbf{r} | H \rangle$ . Das ist mathematisch ungenau, aber physikalisch angemessen, da der Schwerpunkt dieser Darstellung nicht die abstrakte Mathematik auf Hilberträumen sein soll. Entsprechendes gilt für Zustände und den zugehörigen (Orts-) Wellenfunktionen:  $\Psi \equiv \langle r | \Psi \rangle$ .

Dies wird (für vorgegebene  $\{\mathbf{R}_A | A \in [0 \dots N_K]\}$ ) häufig mit Hilfe von

$$v_K(\mathbf{r}) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^{N_K} \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}|} \quad (2.8)$$

zu

$$V_{K-e}(\{\mathbf{r}_k\}) = \sum_{i=1}^{N_e} v_K(\mathbf{r}_i) \quad (2.9)$$

zusammengefasst.

Neben dem hier verwendeten Gaußschen Einheitensystem sind vor allem in der Quantenchemie auch (Hartree-) atomare Einheiten (a.u.) gebräuchlich. Bei dieser „natürlichen Einheit“ der Schrödingergleichung werden  $\hbar = m_e = e = 1$  gesetzt. Dementsprechend werden Energien in Vielfachen von 1Hartree =  $\frac{\hbar^2}{m_e} = 27,212\text{eV}$ , Massen in Vielfachen der Elektronenmasse und Ladungen in Vielfachen der Elementarladung  $e$  angegeben.

Zur Berechnung von chemischen Verschiebungen bei NMR-Spektren müssen auch elektrodynamische Effekte (bzw. Spins) berücksichtigt werden. Relativistische Effekte spielen insbesondere bei schweren Elementen (z.B. Au) eine nicht mehr zu vernachlässigende Rolle, da die kernnahen Elektronen hier hohe Energien<sup>3</sup> besitzen. In beiden Fällen erweitert man (2.3) bis (2.7) um weitere Terme im Rahmen von Störungstheorie.

### 2.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Beim Wasserstoffatom beträgt die Elektronenmasse  $m_e$  nur etwa ein  $\frac{1}{2000}$  der Kernmasse. Bei schwereren Elementen mit Massenzahl  $A$  ist das Verhältnis  $\frac{1}{2000 \cdot A}$  entsprechend noch kleiner (Massendefekt vernachlässigt). Für die Dynamik eines Systems der klassischen Mechanik würde dies bedeuten, dass sich die Kerne relativ zu den Elektronen praktisch in Ruhe befinden. Mit der Annahme, dass sich dieses Verhalten auf das durch (2.2) beschriebene quantenmechanische System übertragen lässt, kann also davon ausgegangen werden, dass auf der für elektronische Phänomene interessanten Zeitskala sich das elektronische System instantan auf Veränderungen der Kerne einstellt.<sup>4</sup> Die Elektronen bewegen sich in einem als statisch angenommenen elektrischen Feld der Kerne. Diese Annahme wird als adiabatische Näherung oder Born-Oppenheimer-Näherung bezeichnet.

Eigenzustände von (2.2) lassen sich daher als (Tensor-) Produkt aus Kern- und elektronischen Anteil schreiben.<sup>5</sup>

$$\Psi = \Psi_K \otimes \Psi_{elec} \quad (2.10)$$

Der elektronische Hamiltonoperator

$$H_{elec} = T_e + V_{e-e} + V_{K-e} \quad (2.11)$$

<sup>3</sup>propotional zum Quadrat der Kernladungszahl (bezogen auf die Ionisationsschwelle als Energienullpunkt)

<sup>4</sup>Spektroskopische Experimente aus dem Bereich der Ultrakurzzeitspektroskopie zeigen, dass diese Annahme physikalisch sinnvoll ist: Elektronen reagieren typischerweise im Bereich von Femtosekunden auf Störungen, Atomkerne hingegen im Bereich von Pikosekunden. Auf eine genauere quantenmechanische Betrachtung (und Begründung) der Born-Oppenheimer-Näherung wird hier verzichtet.

<sup>5</sup>Was für beliebige Observablen  $O$  auf Produkthilberträumen  $\mathcal{H} = \mathcal{H}_K \otimes \mathcal{H}_{elec}$  bekanntlich keineswegs selbstverständlich ist.

existiert für alle durch  $\{\mathbf{R}_A | A \in [0 \dots N_K]\}$  vorgegebene Kernposition. Die entsprechende (stationäre) elektronische Schrödingergleichung wird durch die Zustände  $\Psi_{elec}$  aus (2.10) gelöst.

$$H_{elec}\Psi_{elec} = E_{elec}\Psi_{elec} \quad (2.12)$$

Die Vernachlässigung der Kernbewegung (auf der hier betrachteten Zeitskala) bedeutet, dass sich  $\Psi_K$  nicht ändert und (2.3) nichts zur Gesamtenergie beiträgt. (2.4) hingegen liefert den Beitrag

$$\langle \Psi | V_{K-K} | \Psi \rangle = \langle \Psi_K | V_{K-K} | \Psi_K \rangle = V_{K-K} \quad (2.13)$$

Die Gesamtenergie des System ist somit gegeben durch

$$E(\{\mathbf{R}_A\}) = E_{elec} + V_{K-K} \quad (2.14)$$

Die Aufgabe von Geometrieoptimierungen bei Rechnungen ist es, genau dieses Funktional (2.14) in Abhängigkeit von den Kernpositionen zu minimieren, um so die energetisch günstigste (Bindungs-) Konfiguration des betrachteten Systems zu finden. Dies geschieht numerisch durch Lösen des elektronischen Problems (2.12) für eine zunächst vorgegebene (gut geratene) Konfiguration von Kernpositionen  $\{\mathbf{R}_A\}$  und anschließendes „Verrücken“ der  $\{\mathbf{R}_A\}$  durch mehr oder minder geschickte Algorithmen [99, 98]. Im Anschluss erfolgt erneut das Lösen von (2.12). Beides wird so lange wiederholt, bis eine nach bestimmten Kriterien (meist Kräfte und/oder Energieunterschiede) als „stabil“ akzeptierte Konfiguration gefunden ist. Rechnungen, bei den die Positionen der Atomkerne nicht verändert werden, werden auch als Einzelpunktrechnungen bezeichnet.

Trotz der Born-Oppenheimer-Näherung bleibt die Lösung des elektronischen Problems (2.12) noch immer eine für die heutigen Rechner anspruchsvolle Aufgabe. Hinzu kommt, dass diese Näherung für einige Probleme gar nicht anwendbar ist. Bei Molekülen sind dies vor allem elektronische Übergänge, bei denen Molekülschwingungen eine Rolle spielen. In Festkörpern entspricht sie der Vernachlässigung von Elektron-Phonon-Kopplung, welche selbst bei strukturellen Eigenschaften eine nicht vernachlässigbare Rolle spielen kann (z.B. Peierls-Instabilität in niedrigdimensionalen Systemen). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme und Eigenschaften hingegen kann die Born-Oppenheimer-Näherung getrost als gültig vorausgesetzt werden.

### 2.1.3 Näherung der starren Rumpfe

Für größere Systeme ist es meistens notwendig, die Zahl der Freiheitsgrade weiter zu reduzieren. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, ist die Näherung der starren Rumpfe („frozen-core approximation“). Anstatt alle Elektronen der Kerne zu berücksichtigen, was insbesondere bei schwereren Elementen einen sehr großen Aufwand bedeutet, werden hierbei häufig Elektronen aus abgeschlossenen inneren Schalen „kugelsymmetrisch um den Atomkern eingefroren“<sup>6</sup>, indem statt dem tatsächlichen ein abgeschirmtes Coulomb-Potential mit einer

<sup>6</sup>Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit irgendeines Elektrons einer abgeschlossenen Schale ist kugelsymmetrisch um den Kern, solange die Drehimpulsquantenzahlen gute Quantenzahlen sind.

effektiven Kernladungszahl  $Z_A^{fc}$  verwendet wird. In (2.5) bis (2.7) muss weiterhin die obere Summationsgrenze  $N_e$  durch  $N_e^{fc} = N_e - N_e^{in}$  ersetzt werden, wobei  $N_e^{in}$  der Zahl der eingefrorenen Elektronen aus inneren Schalen entspricht. Voraussetzung ist zudem, dass die Kerne so weit voneinander entfernt sind, dass sich die Ladungsdichten der Rumpfelektronen nicht überlappen.

Physikalisch (bzw. chemisch) motiviert ist die Näherung der starren Rumpfe dadurch, dass hauptsächlich die Valenzelektronen für chemische Bindungen verantwortlich sind. Ist man jedoch an Eigenschaften interessiert, bei denen die inneren Elektronen eine entscheidende Rolle spielen (z.B. „core level shifts“ für XPS-Spektren), so kann die Näherung der starren Rumpfe nicht verwendet werden.

### 2.1.4 Lösungsansätze

Das größte Problem bei der Lösung von (2.12) stellt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung  $V_{e-e}$  (2.6) dar. Durch sie werden die  $3N_e$  Ortskoordinaten der Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi(\{\mathbf{r}_k\})$  miteinander verkoppelt. Wenn es gelänge, sie zu entkoppeln, bräuchten „nur“ noch effektive Einteilchen-Schrödingergleichungen gelöst werden.

Zur Bestimmung der Grundzustandsenergie  $E_{elec}^0$  des elektronischen Problems (2.12) ist das Variationsprinzip von großer Bedeutung. Es besagt, dass beliebige (geratene) Versuchs-Wellenfunktionen<sup>7</sup>  $\Psi_{elec}^{trial}(\{\mathbf{r}_k\})$ , die man in (2.12) einsetzt, immer eine Energie  $E_{elec}^{trial}$  liefern, die größer ist als die eigentliche Grundzustandsenergie  $E_{elec}^0$ .

$$E_{elec}^0 \leq E_{elec}^{trial}[\Psi_{elec}^0] := \frac{\langle \Psi_{elec}^{trial} | H_{elec} | \Psi_{elec}^{trial} \rangle}{\langle \Psi_{elec}^{trial} | \Psi_{elec}^{trial} \rangle} \quad (2.15)$$

(2.15) ergibt sich unmittelbar aus der Entwicklung von  $\Psi_{elec}^{trial}$  nach den Eigenfunktionen von  $H_{elec}$  und Einsetzen in (2.12).

Lösungsansätze, die auf Wellenfunktionen basieren, verwenden das Variationsprinzip direkt als Funktional für Versuchs-Wellenfunktionen, das es zu minimieren gilt. Die Menge aller „Kandidaten“, d.h. diejenigen Wellenfunktionen, die als mögliche Lösungen für (2.12) in Frage kommen, bilden einen unendlichdimensionalen Hilbertraum. Beim *Hartree*-Ansatz [46] beschränkt man sich auf den Unterraum derjenigen Wellenfunktionen, die sich als Produkt von Einteilchen- (Orts-) Wellenfunktionen  $\phi_i$  schreiben lassen.<sup>8</sup>

$$\Psi^{Hartree}(\{\mathbf{r}_k\}) = \phi_1(\mathbf{r}_1)\phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_N(\mathbf{r}_N) \quad (2.16)$$

Einsetzen in (2.15) und Ausführen der Variation liefert die Hartree-Gleichungen

$$\left\{ \frac{1}{2} \nabla^2 + \underbrace{v(\mathbf{r}) + v_i^{Hartree}(\mathbf{r}) + v_i^{sic}(\mathbf{r})}_{:=v^{eff}(\mathbf{r})} \right\} \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

<sup>7</sup>Die Bezeichnung „Test-Wellenfunktionen“ wird hier vermieden, da sonst leicht Verwechslungsgefahr mit dem in der Distributionentheorie bereits besetzten Begriff der „Testfunktionen“ besteht.

<sup>8</sup>Spin ist hier wiederum zunächst vernachlässigt. Einteilchen- (Orts-) Wellenfunktionen  $\phi_i$  werden in Analogie zur Atomphysik auch als Molekülorbitale bezeichnet.

Das effektive (Einteilchen-) Potential  $v^{eff}(\mathbf{r})$  ist die Summe von aus  $v(\mathbf{r})$  aus (2.8), dem Hartree-Potential

$$v^{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.18)$$

und der Selbstwechselwirkungskorrektur (self interaction correction, sic)

$$v_k^{sic}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r}' \frac{|\phi_k(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.19)$$

Dabei ist die (Elektronen-) Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \int \prod_{i=1}^{N_e} d^3\mathbf{r}_i \Psi^*(\{\mathbf{r}_k\}) \left[ \sum_{i=1}^{N_e} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right] \Psi(\{\mathbf{r}_k\}) \quad (2.20)$$

bzw. hier speziell

$$n^{Hartree}(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.21)$$

verwendet worden.

Die Hartree-Gleichungen sind damit effektive Einteilchen-Schrödingergleichungen für die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\phi_i$ , bei denen allerdings in das effektive Potential  $v^{eff}(\mathbf{r})$  jeweils die Dichte  $n(\mathbf{r})$  eingeht, welche sich nach (2.21) erst aus den  $\phi_i$  ergibt. Die Lösung von (2.17) erfolgt daher mit dem sogenannten „Self-Consistent-Field“-Verfahren (SCF-Verfahren).

Eine Konsequenz des Hartree-Ansatzes (2.16) ist, dass die (Vielteilchen-) Elektron-Elektron-Wechselwirkung (2.6) in (2.12) (näherungsweise) durch das elektrostatische Potential ersetzt worden ist, welches ein Elektron gemittelt (im quantenmechanischen Sinne) durch alle anderen Elektronen spürt (2.18):

$$V_{e-e}(\{\mathbf{r}_k\}) \approx \sum_{i=1}^{N_e} [v^{Hartree}(\mathbf{r}_i) - v_i^{sic}(\mathbf{r}_i)] \quad (2.22)$$

Umgekehrt ist dies auch häufig eine anschauliche Begründung des Ansatzes. Die Selbstwechselwirkungskorrektur  $v_i^{sic}(\mathbf{r})$  fehlt häufig in Formeln.

Versuchs-Wellenfunktionen von der Form (2.16) haben den Nachteil, dass sie nicht dem Pauli-Prinzip genügen. Physikalisch „beruhigender“ und im Sinne des Variationsprinzips (hoffentlich) auch besser ist daher die Verwendung von sogenannten Slaterdeterminanten als Versuchs-Wellenfunktionen (Hartree-Fock Ansatz, [37]). Diese werden aus den schon in (2.16) verwendeten Einteilchen-Wellenfunktionen aufgebaut und besitzen konstruktionsbedingt die korrekten fermionischen Vertauschungseigenschaften.

$$\Psi^{HF}(\{\mathbf{r}_k\}) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1) & \phi_2(\mathbf{r}_1) & \cdots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_1) \\ \phi_1(\mathbf{r}_2) & \phi_2(\mathbf{r}_2) & \cdots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{r}_{N_e}) & \phi_2(\mathbf{r}_{N_e}) & \cdots & \phi_{N_e}(\mathbf{r}_{N_e}) \end{vmatrix} \quad (2.23)$$

Der Vorfaktor sorgt für die richtige Normierung. Die durch diesen Ansatz erreichte Verringerung der Energie in (2.15) wird auch als *Austauschenergie* bezeichnet. Eine genauere Darstellung des Hartree bzw. Hartree-Fock-Ansatzes findet sich z.B. in [124].

Wird in (2.23) zudem Spin berücksichtigt,

$$\phi(\mathbf{r}) \longrightarrow \psi(\mathbf{r}, \sigma) = \phi(\mathbf{r})\chi(\sigma) \quad (2.24)$$

so kann in Übereinstimmung mit dem Pauli-Prinzip jede Einteilchen-Wellenfunktion  $\psi(\mathbf{r}, \sigma)$  (bis zu) zwei Elektronen beschreiben, die sich durch ihren Spin  $\chi(\sigma)$  unterscheiden. Die mit Hilfe des übereinstimmenden räumlichen Teils  $\phi(\mathbf{r})$  gegebene Wahrscheinlichkeit, zwei solche Elektronen am gleichen Ort zu finden, verschwindet nicht (überall). Eine weitere Verringerung der Energie in (2.15), die durch Berücksichtigung der Coulomb-Abstoßung solcher Elektronen erreicht wird, wird als *Korrelationsenergie* bezeichnet. Basierend auf dem Hartree-Fock-Ansatz wurden daher weitere Methoden entwickelt, bei denen versucht wird diese Korrelationsenergie zu berücksichtigen, z.B. Configuration Interaction (CI), Multi Configuration Self-Consistent-Field (MCSCF), Coupled Cluster (CC), Vielteilchenstörungstheorie  $n$ -ter Ordnung Theory (MBPT $n$ ) oder Quantum Monte Carlo (QMC). Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systeme wären diese Methoden jedoch zu „kostspielig“ (rechenaufwendig) gewesen. Insbesondere QMC gehört aber heute zu den genauesten Methoden, mit den sich (2.12) näherungsweise lösen lässt.

## 2.2 Dichtefunktionaltheorie

Grundidee der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ist es, die schon in (2.20) eingeführte (Elektronen-) Dichte  $n(\mathbf{r})$  zur zentralen Variablen zu machen. Für diese Idee hat Walter Kohn zusammen mit John A. Pople<sup>9</sup> im Jahre 1998 den Nobelpreis für Chemie erhalten [59, 107]. Dadurch ist der großen Bedeutung, die DFT in den letzten 10 bis 15 Jahren vor allem im Bereich der Quantenchemie gewonnen hat, Ausdruck verliehen worden.

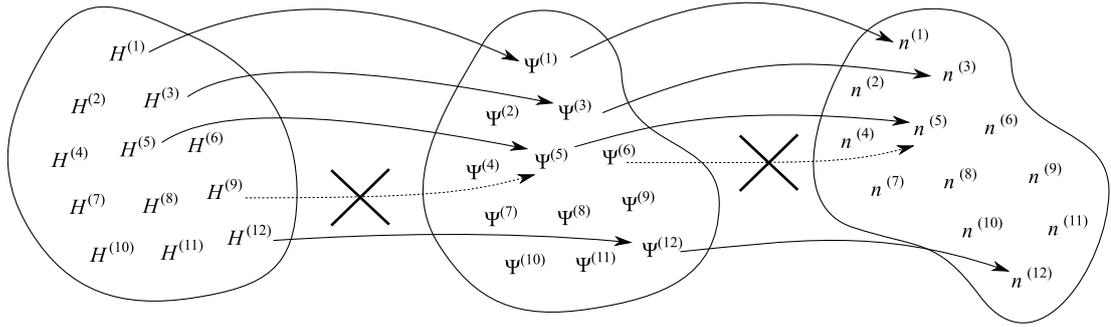
In den folgenden Abschnitten wird zunächst das Theorem von Hohenberg und Kohn [50] bewiesen, welches besagt, dass für ein System wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential die Dichte alle Informationen über den Grundzustand enthält (Abschnitt 2.2.1). In Abschnitt 2.2.2 werden die Kohn-Sham-Gleichungen vorgestellt [60], die heute in praktisch allen DFT-basierten Programmpaketen zum Einsatz kommen. Sie bilden das elektronische Vielteilchenproblem (2.11) wiederum auf ein äquivalentes Einteilchen-Problem ab. Schließlich beschreibt Abschnitt 2.2.3 zwei heute verwendete Näherungen für das in den Kohn-Sham-Gleichungen auftretende Austausch-Korrelationsfunktional.

### 2.2.1 Theorem von Hohenberg und Kohn

#### Theorem

Die Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  eines Systems  $N_e$  gebundener, wechselwirkender Elektronen in einem externen Potential  $V(\{\mathbf{r}_k\}) = \sum_i^{N_e} v(\mathbf{r}_i)$  bestimmt dieses Potential eindeutig. [50]

<sup>9</sup>einer der „geistigen Väter“ des Programmpakets GAUSSIAN, siehe Abschnitt 2.3.1.



**Abbildung 2.1:** Beweisidee für das Theorem von Hohenberg und Kohn.

### Bemerkungen

1. Ein solches System ist z. B. das durch einen Hamiltonoperator (2.11) beschriebene, wobei  $v(\mathbf{r}) = v_K(\mathbf{r})$ .
2. Eindeutig bedeutet hier „bis auf eine additive Konstante“, die physikalisch keine Bedeutung hat, da sie einer Verschiebung des Energienullpunkts entspricht.
3. Falls der Grundzustand entartet ist, kann die Aussage „eine beliebige Grundzustandsdichte“ erweitert werden [77]. Der folgende Beweis wird nur für den nicht entarteten Fall geführt.
4. Die Umkehrung ist offensichtlich: Jedes externe Potential  $V(\{\mathbf{r}_k\})$  bestimmt einen Hamilton-Operator eines solchen Systems. Zu diesem gehört (im nicht entarteten Fall) eine Grundzustandswellenfunktion, welche nach (2.20) eine Grundzustandsdichte  $n(\mathbf{r})$  liefert.  $n(\mathbf{r})$  ist also durch  $V(\{\mathbf{r}_k\})$  eindeutig bestimmt.
5. Die Verallgemeinerung des Theorems und des folgenden Beweises für nicht wechselwirkende Elektronen ist trivial.

### Beweis

Der Beweis erfolgt per *reductio ad absurdum*.

1. Angenommen, zwei verschiedene Hamiltonoperatoren  $H$  und  $\tilde{H}$ , die zu zwei Potentialen  $V(\{\mathbf{r}_k\})$  und  $\tilde{V}(\{\mathbf{r}_k\})$  gehören, die sich um mehr als eine Konstante unterscheiden, haben die gleiche Grundzustandswellenfunktion  $\Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) = \tilde{\Psi}_0(\{\mathbf{r}_k\})$ . Dann gilt

$$\left[ V(\{\mathbf{r}_k\}) - \tilde{V}(\{\mathbf{r}_k\}) \right] \Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) = \left[ H - \tilde{H} \right] \Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) = \left[ E_0 - \tilde{E}_0 \right] \Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) \quad (2.25)$$

und somit für  $\Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) \neq 0$

$$\left[ V(\{\mathbf{r}_k\}) - \tilde{V}(\{\mathbf{r}_k\}) \right] = \left[ E_0 - \tilde{E}_0 \right] = \text{const} \quad (2.26)$$

Dies stellt einen Widerspruch zur Annahme über  $V(\{\mathbf{r}_k\})$  und  $\tilde{V}(\{\mathbf{r}_k\})$  dar.  $H$  und  $\tilde{H}$  müssen daher verschiedene Grundzustandswellenfunktionen besitzen ( $\Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) \neq \tilde{\Psi}_0(\{\mathbf{r}_k\})$ ).

2. Angenommen, diese Grundzustandswellenfunktionen führen beide auf die gleiche Dichte. Das Variationsprinzip (2.15) liefert folgende Ungleichung

$$E_0 < \langle \widetilde{\Psi}_0 | H | \widetilde{\Psi}_0 \rangle = \widetilde{E}_0 + \int d^3\mathbf{r} [v(\mathbf{r}) - \widetilde{v}(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

bzw. analog

$$\widetilde{E}_0 < \langle \Psi_0 | \widetilde{H} | \Psi_0 \rangle = E_0 + \int d^3\mathbf{r} [\widetilde{v}(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) \quad (2.28)$$

Das echte Kleinerzeichen gilt wegen  $\Psi_0 \neq \widetilde{\Psi}_0$  und unter der Annahme, dass  $H$  und  $\widetilde{H}$  jeweils keinen entarteten Grundzustand besitzen. Dabei wurde verwendet, dass

$$\widetilde{H} = H - V + \widetilde{V} \quad (2.29)$$

und nach Voraussetzung zusammen mit (2.20)

$$\int \prod_{i=1}^{N_e} d^3\mathbf{r}_i \Psi_0^*(\{\mathbf{r}_k\}) \left[ \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \right] \Psi_0(\{\mathbf{r}_k\}) = \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.30)$$

bzw. analog

$$\int \prod_{i=1}^{N_e} d^3\mathbf{r}_i \widetilde{\Psi}_0^*(\{\mathbf{r}_k\}) \left[ \sum_{i=1}^{N_e} v(\mathbf{r}_i) \right] \widetilde{\Psi}_0(\{\mathbf{r}_k\}) = \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.31)$$

gilt. Addition von (2.27) und (2.28) liefert nun den Widerspruch

$$E_0 + \widetilde{E}_0 < E_0 + \widetilde{E}_0 \quad (2.32)$$

Verschiedene Grundzustandswellenfunktionen führen somit auch auf unterschiedliche Dichten.

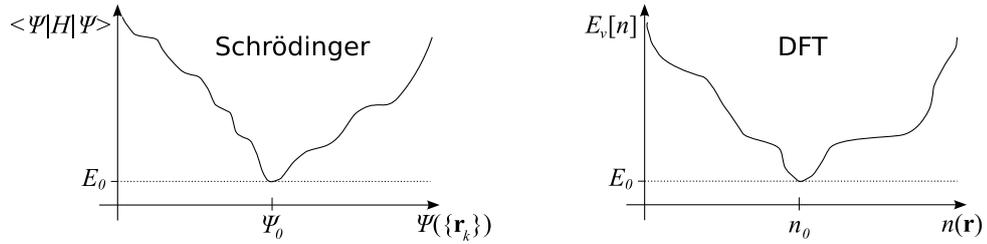
Insgesamt ist damit gezeigt, verschiedene Dichten auch zu verschiedenen Hamiltonoperatoren (bzw. verschiedenen Potentialen, wie im Theorem formuliert) gehören müssen.  $\square$

Folglich ist die komplette Information über die Grundzustandsenergie in der Dichte enthalten. Mathematisch formuliert lässt sich die Grundzustandsenergie für das externe Potential  $v(\mathbf{r})$  als Funktional der Dichte schreiben.

$$E_v[n] = \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + F[n] \quad (2.33)$$

Dabei ist  $F[n]$  sogar ein universelles (nicht vom konkreten  $v(\mathbf{r})$ ) abhängendes Funktional der Dichte. Es ist allerdings bis heute nicht exakt bekannt. In DFT-Rechnungen kommen daher Näherungen zum Einsatz (siehe Abschnitt 2.2.3). Wird (2.33) mit dem Variationsprinzip (2.15) kombiniert, so wird der prinzipielle Vorteil der Dichtefunktionaltheorie deutlich: Statt auf dem Raum der Wellenfunktionen mit  $3N_e$  Veränderlichen ein Minimum des jeweiligen Energiefunktionals zu suchen, sind es im Rahmen von DFT nur noch Elektronendichten, also Funktionen in 3 Veränderlichen.<sup>10</sup>

<sup>10</sup>Eine noch nicht geklärte mathematische Frage beschäftigt sich mit der Topologie der Menge der Elektronendichten: Welche (physikalisch sinnvollen) Funktionen in drei Veränderlichen sind Dichten, die zu einem Hamiltonoperator mit Potential  $v(\mathbf{r})$  gehören ( $v$ -Repräsentierbarkeit)?



**Abbildung 2.2:**

Variation bei „direkter“ Verwendung der Schrödingergleichung und im Rahmen von DFT.

### 2.2.2 Kohn-Sham-Gleichungen

Zur Durchführung der Variation in (2.33) haben Kohn und Sham 1965 [60] folgende Vorgehensweise vorgeschlagen: Für nicht miteinander wechselwirkende Elektronen lautet das (nach Bemerkung in vorhergehenden Abschnitt 2.2.1 wohldefinierte) Energiefunktional für die Grundzustandsenergie

$$E_v^s[n] = T^s[n] + \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) \quad (2.34)$$

Die Grundzustandsdichte ist dabei genau durch die Einteilchen-Dichte (2.21) gegeben. Durchführung der Variation (unter der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl  $N_e$ ) liefert nun die Gleichungen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) - \epsilon_i^s \right) \phi_i^s(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.35)$$

als Bedingungen für die „Dichtebestandteile“  $\phi_i$ , die (2.34) minimieren. Wie es zu erwarten ist, sind dies die Einteilchen-Schrödingergleichungen (mit dem externen Potential  $v(\mathbf{r})$ ), die es zu lösen gilt.

Das im vorangegangenen Abschnitt 2.2.1 erhaltene Energiefunktional der Dichte (2.33) für wechselwirkende Elektronen lässt sich nun additiv zerlegen in

$$E_v[n] = T^s[n] + \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + E^{Hartree}[n] + E^{xc}[n] \quad (2.36)$$

$T^s[n]$  ist dabei *per definitionem* das obige Energiefunktional (2.34) für die kinetische Energie des Grundzustands von nicht wechselwirkenden Elektronen. Die Hartree-Energie ist als Funktional der Dichte mit Hilfe von (2.18) gegeben durch

$$E^{Hartree}[n] = \int d^3\mathbf{r} n(\mathbf{r}) v^{Hartree}(\mathbf{r}) = \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.37)$$

Das sogenannte Austausch-Korrelationsfunktional  $E^{xc}[n]$  beschreibt Austausch- und Korrelationsenergie sowie die Selbstwechselwirkungskorrektur. Es ist durch (2.36) definiert. Wird nun angenommen, dass sich jede beliebige Grundzustandsdichte „beliebig gut“ durch Einteilchen-Dichten der Form (2.21) approximieren lässt<sup>11</sup>, so liefert die Durchführung der Variation

<sup>11</sup>Diese Approximierbarkeitseigenschaft ist mathematisch noch nicht exakt „abgesichert“ worden.

(wiederum unter der Nebenbedingung konstanter Elektronenzahl  $N_e$ ) nun die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \underbrace{v(\mathbf{r}) + v^{Hartree}(\mathbf{r}) + v^{xc}(\mathbf{r})}_{:=v^{eff}(\mathbf{r})} - \epsilon_i^{KS} \right) \phi_i^{KS}(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.38)$$

mit dem Austausch-Korrelationspotential

$$v^{xc}(\mathbf{r}) = \left( \frac{\delta E^{xc}[\tilde{n}]}{\delta \tilde{n}} \right) \Big|_{\tilde{n}=n}(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

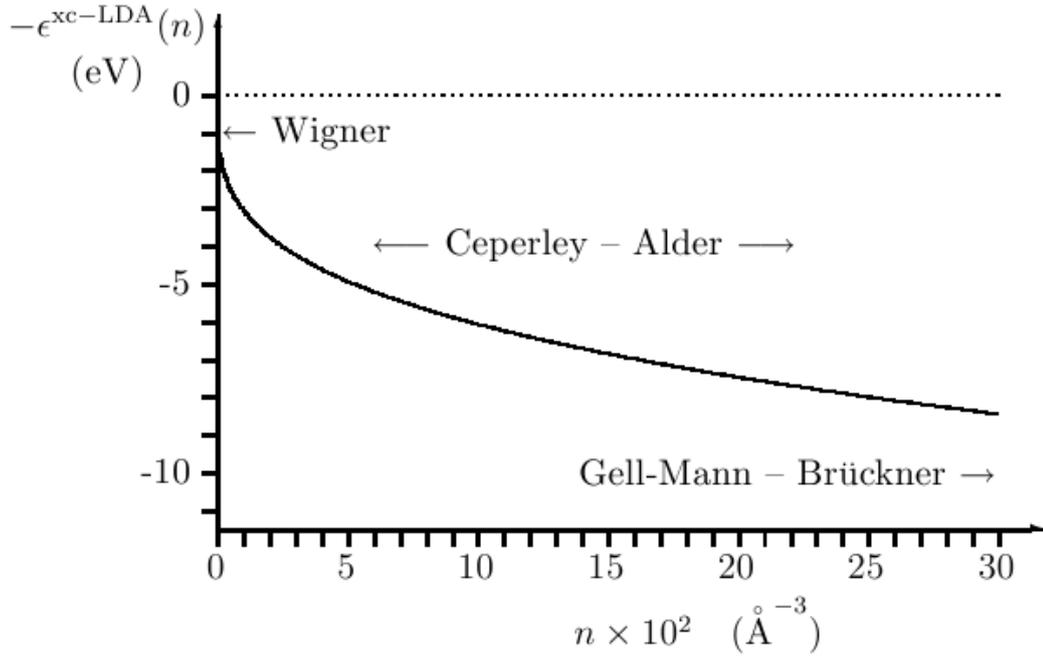
Mit Hilfe der Approximationsannahme ist damit also zunächst formal die (exakte) Lösung des Vielteilchenproblems wechselwirkender Elektronen (2.38) auf ein äquivalentes Einteilchenproblem nicht wechselwirkender Elektronen (2.35) mit externem Potential  $v(\mathbf{r}) = v^{eff}(\mathbf{r})$  abgebildet worden. Anders als für (2.35) muss die Lösung von (2.38) selbstkonsistent erfolgen, da die sich analog zu (2.21) aus den Kohn-Sham Orbitalen  $\phi_i^{KS}$  ergebende Dichte

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\phi_i^{KS}(\mathbf{r})| \quad (2.40)$$

in  $v^{Hartree}$  und ggf. auch  $v^{xc}$  eingeht.

Eine physikalische Bedeutung haben die Kohn-Sham Orbitale  $\phi_i^{KS}$  allerdings *a priori* nicht, da sie nur als „Hilfskonstrukte“ eingeführt worden sind. Die Bezeichnung „Wellenfunktionen“ für die  $\phi_i^{KS}$  sollte daher als rein formale Bezeichnung verstanden werden. Entsprechend gilt für die Kohn-Sham Einteilchen-Energien  $\epsilon_i^{KS}$  auch nicht das Koopmans-Theorem, das besagt, dass die Einteilchen-Energien  $\epsilon_i$  in der Hartree-Gleichung (2.17) näherungsweise mit Ionisierungsenergien übereinstimmen. Es lässt sich jedoch zeigen, dass für das oberste besetzte Kohn-Sham Niveau der entsprechende Energieeigenwert gleich der Ionisierungsenergie (für das erste Elektron) ist [102]. Diese Aussage wird manchmal auch Janak-Theorem [52] genannt und ist kontrovers diskutiert worden [57, 101, 56]. Praktische Erfahrungen aus der Quantenchemie haben jedoch gezeigt, dass für viele einfache Moleküle Kohn-Sham Einteilchen- und Hartree-Fock Orbitalenergien sowie die entsprechenden Orbitale selbst einander sehr ähnlich sind [105, 123]. Erst vor kurzem wurde eine Schema vorgeschlagen und an einigen einfachen Atomen und Molekülen getestet, mit dessen Hilfe sich Korrekturen berechnen lassen, um die Kohn-Sham Eigenenergien in Elektronenbindungsenergien umzuwandeln [53].

Für Rechnungen benötigt man nun „nur“ noch Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional  $E^{xc}[n]$ , da es ja in (2.36) mit Hilfe des ebenfalls nicht exakt bekannten Funktionals  $E_v[n]$  bzw.  $F[n]$  aus (2.33) definiert worden ist. Im Gegensatz zum Hartree oder Hartree-Fock Verfahren wird hier aber erst nachträglich genähert und nicht von Anfang an ein Näherungsansatz für das zu bestimmende Objekt gewählt. Der folgende Abschnitt beschreibt zwei heute viel verwendete Näherungen für  $E^{xc}[n]$ .



**Abbildung 2.3:**

Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases  $\epsilon_{LDA}^{xc}$  in Abhängigkeit von der Dichte  $n$  (entnommen aus [116]).

### 2.2.3 Austausch-Korrelationsfunktionale

Die einfachste Näherung für das Austausch-Korrelationsfunktional  $E^{xc}[n]$  in (2.38) ist die sogenannte „Local Density Approximation“ (LDA). Bei ihr wird die Austausch-Korrelationsenergie eines inhomogenen Systems durch die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases  $\epsilon_{LDA}^{xc}$  mit gleicher Dichte angenähert.

$$E_{LDA}^{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} \epsilon_{LDA}^{xc}(n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \quad (2.41)$$

$\epsilon_{LDA}^{xc}$  ist numerisch sehr genau bekannt [24] und in Abbildung 2.3 dargestellt. Die LDA ist natürlich vor allem für Systeme mit langsam variierender Dichte eine gute Näherung. Aber auch für Systeme, bei denen das nicht der Fall ist, werden geometrische und elastische Eigenschaften häufig überraschend gut wiedergegeben, da sich einige Fehler offenbar gegenseitig kompensieren.

Eine in vielen Fällen bessere Näherung ergibt sich durch die „Generalized Gradient Approximation“ (GGA), bei der zusätzlich auch der Gradient der lokalen Dichte mit berücksichtigt wird

$$E_{GGA}^{xc}[n] = \int d^3\mathbf{r} \epsilon_{GGA}^{xc}(n(\mathbf{r}), \nabla n(\mathbf{r})) n(\mathbf{r}) \quad (2.42)$$

Häufig erfolgt hier auch eine Aufteilung und getrennte Entwicklung in einen Austausch- und Korrelationsanteil. Im Programmpaket GAUSSIAN können diese beiden Anteile von verschiedenen gradientenkorrigierten Funktionalen miteinander kombiniert werden. Daher werden dort (bei DFT-GGA-Rechnungen) generell die Namen von zwei Funktionalen angegeben, z.B. BLYP oder PW91PW91. Von dem PW91 Funktional [103] wird im Rahmen dieser Arbeit ausgiebig Gebrauch gemacht.

Ein Nachteil beider Näherungen ist, dass (auf Grund ihres „lokalen Charakters“) van der Waals-Wechselwirkungen nicht gut beschrieben werden. Erst seit kurzem gibt es den Ansatz, diese dispersiven Wechselwirkungen semiempirisch in ein GGA-Funktional „hineinzuparametrisieren“ [97]. Das exakte Austauschkorrelationsfunktional würde auch diese Wechselwirkungen korrekt beschreiben. Zu ihrer (klassischen!) Erklärung werden zwar meist Ladungsfluktuationen verwendet (vgl. z.B. [29], S.298). Quantenmechanisch (d.h. ab initio) folgen van der Waals-Wechselwirkungen hingegen aus der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung in einem Hamiltonoperator der Form (2.2) bzw. (2.11) und sind damit auch in *exakten* der Lösung der stationären Schrödingergleichung (2.12) enthalten.

## 2.3 Anwendungen

### 2.3.1 Moleküle: GAUSSIAN

GAUSSIAN [38] ist ein Programmpaket aus dem Bereich der Quantenchemie, das seit nunmehr als drei Jahrzehnten stetig weiterentwickelt wird.<sup>12</sup> Begonnen hat alles mit einer Implementation des Hartree-Fock-Verfahren (vgl. Abschnitt 2.1.4). Die Einteilchen-Wellenfunktionen  $\phi_i$  (Molekülorbitale) in (2.16) werden dabei als Linearkombinationen einer bestimmten Zahl  $n$  atomzentrierter Funktionen  $\chi_\mu$  angesetzt (wobei  $n > N_e$ ).

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^n c_{i\mu} \chi_\mu \quad (2.43)$$

Ein solcher Ansatz für die Molekülorbitale  $\phi_i$  wird auch als LCAO-Ansatz (Linear Combination of Atomical Orbital) bezeichnet. Der Raum der Versuchs-Wellenfunktionen, welche aus den  $\phi_i$  gemäß (2.23) konstruiert werden, ist damit (für feste  $\chi_\mu$ ) zu einem endlichdimensionalen Unterraum des Raumes aller  $N_e$ -Teilchen-Wellenfunktionen geworden. Setzt man die Entwicklung (2.43) in (2.15) ein und führt die Variation durch, so ergibt sich die im Sinne des Variationsprinzips beste Lösung (auf diesem Unterraum) als Lösung von (endlichdimensionalen) Matrixgleichungen in den Koeffizienten  $c_{i\mu}$ :

$$FC = SCE \quad (2.44)$$

Dabei ist  $C$  die (aus den  $c_{i\mu}$  gebildete) Koeffizientenmatrix und  $E$  der Energieeigenwert. Die Matrixelemente von  $S$  beschreiben den Überlapp zwischen den Basisfunktionen  $\chi_\mu$ . Der Fockoperator  $F$  setzt sich aus den Matrixelementen des Hamiltonoperators sowie Coulomb-

<sup>12</sup>Die erste öffentlich verfügbare Version ist GAUSSIAN70, im Rahmen dieser Arbeit wurde die momentan aktuellste Version GAUSSIAN03 verwendet.

und Austauschintegralen zusammen. Weitere Details zu diesen Hartree-Fock-Roothan-Gleichungen finden sich z.B. in [113]. Gelöst werden sie dann mit dem bereits in Abschnitt 2.1.4 angesprochenen Selbstkonsistenzverfahren.

Neben auf Wellenfunktionen basierenden Verfahren sind aber mittlerweile auch Dichtefunktionaltheorie mit vielen verschiedenen Austausch-Korrelationsfunktionalen in GAUSSIAN implementiert worden. Auch hier wird die Entwicklung (2.43) verwendet, um die Kohn-Sham-Gleichungen (2.38) in Matrixgleichungen zu übersetzen und in dieser Form zu lösen. In der Quantenchemie existieren sehr viele, zum Teil empirisch gestützte Parametrisierungen derartiger Funktionale, von denen einige gezielt für die Berechnung bestimmter Eigenschaften (IR-Spektren, NMR-Verschiebungen, ...) entwickelt bzw. optimiert worden sind. Desweiteren sind sogenannte Hybrid-Funktionale verfügbar, bei denen die Austauschkorrelationsenergie  $E_{Hybrid}^{XC}$  durch „Beimischung“ eines bestimmten Anteils an Hartree-Fock Austauschenergie  $E_{HF}^X$  zur DFT-Austausch-Korrelationsenergie  $E_{DFT}^{XC}$  berechnet wird.

$$E_{hybrid}^{XC} = \lambda_{HF} \cdot E_{HF}^X + \lambda_{DFT} \cdot E_{DFT}^{XC} \quad (2.45)$$

GAUSSIAN zeichnet sich gegenüber anderen quantenchemischen Programmpaketen (z.B. TURBOMOL) dadurch aus, dass es sehr weitreichende Möglichkeiten bei der Optimierung der geometrischen Struktur von Molekülen bietet. Wie in Abschnitt 3 deutlich wird, ist es daher für die Ferrocen-basierten Moleküle, die im Rahmen dieser Diplomarbeit von Interesse sind, sehr gut geeignet. Grundsätzlich ist auch die Behandlung periodischer Systeme unter Verwendung atomzentrierter Funktionen möglich. In GAUSSIAN ist dies implementiert.<sup>13</sup> Zur Untersuchung der Adsorption jener Moleküle auf metallischen Oberflächen ist VASP jedoch besser geeignet.

**Basissätze** Die Auswahl geeigneter Basisfunktionen  $\chi_\mu$  in (2.43) ist sehr wichtig für Genauigkeit und Geschwindigkeit der Rechnungen. Naheliegender ist es, zunächst wasserstoffähnliche atomzentrierte Funktionen zu verwenden, sogenannte Slater-type atomic orbitals (STO), welche (normiert) in sphärischen Koordinaten allgemein gegeben sind durch

$$\chi_{\zeta;n,l,m}(r, \theta, \varphi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{[(2n)!]^{\frac{1}{2}}} r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (2.46)$$

Dabei sind  $n, l, m$  die vom Wasserstoffatom bekannten Quantenzahlen und  $Y_l^m$  die Kugelflächenfunktionen. Der Parameter  $\zeta$  berücksichtigt die Ordnungszahl des Elements, für das  $\chi_{\zeta;n,l,m}$  als atomzentrierte Basisfunktion verwendet werden soll. Insbesondere die Molekülorbitale von inneren Elektronen, die kaum zur chemischen Bindung beitragen und sich daher nur wenig von den Atomorbitalen des entsprechenden isolierten Atoms unterscheiden, werden durch die Funktionen aus (2.46) gut beschrieben.<sup>14</sup> Allerdings lassen sich nicht alle zur Bestimmung der Matrixelemente in (2.44) notwendigen Integrale mit STOs als Basisfunktionen analytisch auswerten. *Semi-empirische* Methoden (z.B. CNDO, INDO, ...) vernachlässigten daher Produkte zweier verschiedener Basisfunktionen in den Integralen („zero-differential-overlap“) und parametrisierten einige Integrale mit Hilfe empirischer Werte.

<sup>13</sup>Ebenso wie z.B. im speziell für solche Zwecke entwickelten Programmpaket CRYSTAL.

<sup>14</sup>Folglich sollte die Entwicklung (2.43) für diese Elektronen auch aus nur einen „maßgeblichen“ Beitrag bestehen.

Für *ab-initio* Methoden war hingegen der Übergang zu auf Gaußfunktionen basierenden Basisfunktionen (Gaussian Type Orbitals, GTO) von herausragender Bedeutung. Ihnen verdankt das Programmpaket GAUSSIAN seinen Namen. Durch sie wurde es möglich, alle in (2.44) auftretenden Integrale analytisch auszuwerten. Die allgemeine (normierte) Form eines GTO lautet in kartesischen Koordinaten

$$\gamma(x, y, z; \alpha, i, j, k) = \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{4}} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)! (2j)! (2k)!}\right]^{\frac{1}{2}} x^i y^j z^k e^{-\alpha(x^2+y^2+z^2)} \quad (2.47)$$

Der Parameter  $\alpha$  kontrolliert dabei die Breite der Gaußfunktion. Man spricht von s-artigen, p-artigen, d-artigen (usw.) GTOs, wenn die Summe der Parameter  $i, j, k$  null, eins, zwei (usw.) ergibt. Um mit GTOs eine vergleichbar gute Beschreibung wie mit STOs zu erzielen, wurden möglichst gute (sog.) Kontraktionen von mehreren GTOs zu STOs ermittelt:

$$\chi(x, y, z; \{\alpha_a\}, i, j, k) = \sum_{a=1}^{n_G} c_a \gamma(x, y, z; \alpha_a, i, j, k) \quad (2.48)$$

Als besonders effizient hat sich dabei die Kontraktion von 3 GTOs zu je einer STO-artigen Basisfunktion herausgestellt. Für jedes Elektron eines Moleküls wird also im Rahmen dieses STO-3G genannten Basissatzes durch eine Summe aus 3 GTOs mit festgelegten Koeffizienten  $c_a$  und Breiten  $\alpha_a$  als Basisfunktion verwendet. Optimale Parameter  $c_a$  und  $\alpha_a$  haben Pople *et al.* 1969 systematisch für viele Elemente ermittelt. Der Basissatz STO-3G ist auch noch in GAUSSIAN03 enthalten. Für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind allerdings Weiterentwicklungen davon, die sogenannten „split valence“ Basissätze 6-31(d,p) oder 6-311(d,p), verwendet worden. Bei diesen werden nur noch die inneren Elektronen durch hier jeweils 6 kontrahierte GTOs beschrieben. Die Basisfunktionen für die Valenzelektronen sind „dekontrahiert“: Für jedes Valenzelektron werden zwei bzw. drei Funktionen verwendet, von denen die erste jeweils aus drei kontrahierten GTOs und die restlichen aus je einem GTO bestehen. Man spricht auch von „double- $\zeta$ “ bzw. „triple- $\zeta$ “ Basissätzen. Bei 6-31(d,p) bzw. 6-311(d,p) wurden zusätzlich d- und p-Funktionen (aus einer höheren Schale) als „Polarisationsfunktionen“ hinzugefügt.

Zur Beschreibung schwerer Elemente in Molekülen wie z.B. Übergangsmetallen ist eine „frozen-core approximation“ (vgl. Abschnitt 2.1.3) notwendig, da sonst die Zahl der Basisfunktionen (und damit die Größe der Matrizen und somit der Rechenaufwand) zu groß würde. In der Quantenchemie spricht man in diesem Zusammenhang von „Effective Core Potentials“ (ECPs). Diese berücksichtigen häufig auch relativistische Effekte für die „ausgefroren“ inneren Elektronen, weil diese sich dort auf Grund der hohen kinetischen Energien, die diese Elektronen besitzen, am deutlichsten auswirken. Bei den in dieser Arbeit zur Beschreibung des Eisens in den Ferrocen-basierten Molekülen verwendeten ECPs [47] ist dies für die Übergangsmetalle allerdings erst ab der zweiten Reihe der Fall. Die Valenzelektronen dieser Atome werden dabei nach wie vor mit Hilfe von Gaußfunktionen beschrieben.

Mehr Details zum Thema Basissätze finden sich z.B. in Kapitel 6.2 von [26].

### 2.3.2 Festkörper: VASP

Das Programmpaket VASP [66, 67, 64, 63] wird seit ca. 15 Jahren stetig weiterentwickelt und ermöglicht die Berechnung von Eigenschaften periodischer Systeme (d.h. insbesondere von

Festkörpern) durch Anwendung der Dichtefunktionaltheorie. Als Austausch-Korrelationsfunktionale sind LDA und die beiden gradientenkorrigierten Funktionale PW91 [103] und PBE [100] (aber keine Hybridfunktionale) verfügbar. Die Beschreibung von Valenzelektronen geschieht durch eine Entwicklung in ebene Wellen in Kombination mit Pseudopotentialen oder PAWs, was in den folgenden Absätzen genauer beschrieben wird. Oberflächen können im Rahmen des Slab-Modells (siehe Abschnitt 4.1) modelliert werden. Im Vergleich zu anderen Programmpaketen ist VASP (bei vergleichbarer Genauigkeit) sehr schnell. Daher ist es für die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten komplexen Systeme gut geeignet.

**Bloch-Theorem** Der Hamiltonoperator  $H_{per}$  eines perfekten Festkörpers (ohne Defekte) vertauscht mit jedem Translationsoperatoren  $T_{\mathbf{R}}$ , der zu einer Verschiebung um beliebige Gittervektoren  $\mathbf{R}$  des Festkörpers gehört. Es gibt daher Eigenfunktionen  $\phi_{n,\mathbf{k}}$  zu  $H_{per}$ , die gleichzeitig Eigenfunktionen von  $T_{\mathbf{R}}$  sind, wobei  $n$  bzw.  $\mathbf{k}$  die guten Quantenzahlen des Festkörpers, nämlich den Bandindex  $n$  und den (Kristall-) Wellenvektor  $\mathbf{k}$  bezeichnen. Es gilt:<sup>15</sup>

$$T_{\mathbf{R}}\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \cdot \phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.49)$$

Das zweite Gleichheitszeichen in (2.49) ist nur dann für jedes  $\mathbf{r}$  möglich, wenn

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \cdot u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

mit

$$u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) \quad (2.51)$$

erfüllt ist. Dies ist das Bloch-Theorem: Eigenfunktionen eines Hamilton-Operators mit periodischem Potential lassen sich als Produkt aus einer ebenen Welle  $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})$  gitterperiodischen Funktion  $u_{n,k}$  darstellen.

**Ebene Wellen als Basissatz** Eine unmittelbare Folge des Bloch-Theorems (2.50) ist, dass sich der gitterperiodische Anteil der Bloch-Wellen (für jedes  $\mathbf{k}$ ) in eine diskrete Basis aus ebenen Wellen (plane waves, PW) entwickeln lässt.<sup>16</sup>

$$\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \exp(i[\mathbf{k} + \mathbf{G}] \cdot \mathbf{r}) \quad (2.52)$$

Die reziproken Gittervektoren  $\mathbf{G}$  sind dabei in der üblichen Weise für beliebige natürliche Zahlen  $m \in \mathbb{N}$  definiert durch

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi m$$

In VASP und in anderen „plane wave-codes“<sup>17</sup>, die Pseudopotentiale und/oder PAW-Potentiale benutzen (s. Abschnitt 2.3.2), wird dieser (nun immerhin schon diskrete) Basissatz weiter

<sup>15</sup>Da es sich bei den  $T_{\mathbf{R}}$  um unitäre Transformationen handelt, ist das Betragsquadrat der Eigenwerte  $t_{\mathbf{R}}$  von  $\phi_{n,\mathbf{k}}$  bezüglich  $T_{\mathbf{R}}$  eins. Letztere lassen sich also in der Form eines komplexen Phasenfaktors  $t_{\mathbf{R}} = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$  schreiben, wobei  $\mathbf{k}$  durch  $\mathbf{R}$  bestimmt wird.

<sup>16</sup>in der Sprache der Mathematik: Approximation durch Fourierreihe ist möglich

<sup>17</sup>Programmpakete, die auf einer derartigen Entwicklung in ebene Wellen basieren.

zu einem endlichen Basissatz reduziert, indem nur solche ebenen Wellen in der Entwicklung berücksichtigt werden, deren Wellenvektoren  $\mathbf{G}$  (für jedes  $\mathbf{k}$ ) zu Energien gehören, die kleiner sind als eine Abschneideenergie („cutoff energy“)  $E_{cut}$ :

$$\frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.53)$$

Einsetzen dieser Entwicklung in die Kohn-Sham-Gleichungen (2.38) liefert wiederum eine (endlichdimensionale) Matrixgleichung für die Koeffizienten der Kohn-Sham Orbitale

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left[ \frac{\hbar^2}{2m_e} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \delta_{\mathbf{G}\mathbf{G}'} + \tilde{v}_K(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \underbrace{\tilde{v}^{Hartree}(\mathbf{G} - \mathbf{G}') + \tilde{v}^{XC}(\mathbf{G} - \mathbf{G}')}_{H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}} \right] c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}'} = \epsilon_i c_{i,\mathbf{k}+\mathbf{G}} \quad (2.54)$$

Dabei bezeichnen  $\tilde{v}_K$ ,  $\tilde{v}^{Hartree}$  und  $\tilde{v}^{XC}$  die Fouriertransformierten der entsprechenden Potentiale aus (2.8), (2.18) und (2.39).  $H_{\mathbf{k}+\mathbf{G},\mathbf{k}+\mathbf{G}'}$  sind (für jedes  $\mathbf{k}$ ) die Matrixelemente des Hamiltonoperators im  $\mathbf{k}$ -Raum, welchen es nun in dieser Darstellung zu diagonalisieren gilt.

Ein großer Vorteil der Verwendung von ebenen Wellen als Basissatz ist, dass sich die Genauigkeit leicht durch schlichte Erhöhung von  $E_{cut}$  vergrößern lässt. Von atomzentrierten Funktionen als Basisfunktionen bekannte Überlagerungsfehler (Basis Set Superposition Errors, BSSE)<sup>18</sup> treten nicht auf. Andererseits muss die Entwicklung (2.52) auch für Raumgebiete durchgeführt werden, in denen sich nicht in unmittelbarer Nähe Atomkerne befinden (z.B. die Vakuumbereiche der Slabs in Abschnitt 4.1) und für die folglich bei atomzentrierten Basissätzen kein zusätzlicher Aufwand benötigt wird.

**Pseudopotentiale und PAW-Potentiale** Die stark an den Atomkernen lokalisierten inneren Elektronen werden durch die Entwicklung in ebene Wellen für moderate Abschneideenergien  $E_{cut}$  natürlich nur schlecht beschrieben. Weiterhin neigen die Wellenfunktionen<sup>19</sup> der Valenzelektronen in der Nähe des Atomkerns zu starken Oszillationen, zu deren Beschreibung entsprechend kleine Wellenlängen und damit große  $\mathbf{k}$  in (2.52) benötigt werden. Zwei prinzipielle Konzepte, mit denen Abschneideenergie  $E_{cut}$  bei Rechnungen möglichst klein gehalten werden kann, sind die Pseudopotentialnäherung und die PAW-Methode.

Die Pseudopotentialnäherung verwendet zunächst eine „frozen-core approximation“ (vgl. Abschnitt 2.1.3), durch welche die inneren Elektronen effizient beschrieben werden. Um nun die starken Oszillationen der Wellenfunktionen der Valenzelektronen in der Nähe der Atomkerne zu vermeiden, werden die effektiven Coulombpotentiale weiterhin durch sogenannte Pseudopotiale ersetzt, die zu einem „weichen“ Verhalten in diesem Bereich führen.

<sup>18</sup>Basisfunktionen an zwei Zentren A und B können durch ihr „Zusammenspiel“ zu einer „künstlichen“ Vergrößerung des Basissatzes führen, wenn A und B zusammengebracht werden. Eigentlich streng bei A lokalisierte Elektronen können sich dann plötzlich auch bei B wiederfinden. Dies kann zu einer technisch bedingten unphysikalischen Energieabsenkung führen.

<sup>19</sup>Im folgenden wird der Anschaulichkeit halber von Wellenfunktionen statt von Kohn-Sham-Orbitalen gesprochen, vgl. Abschnitt 2.2.2.

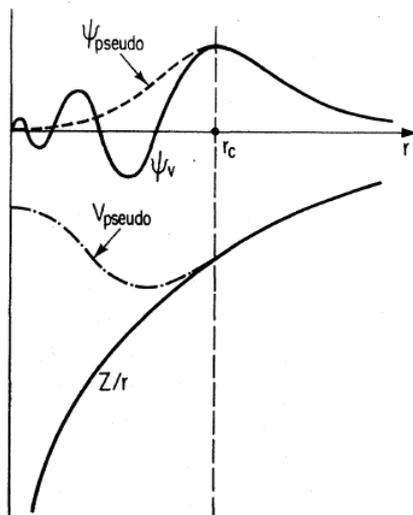


Abbildung 2.4:

Schematische Darstellung von All-Elektronen- (durchgezogene Linien) und Pseudopotentialen (gestrichelte Linien) und den entsprechenden Wellenfunktionen für Valenzelektronen  $\psi_v$  bzw.  $\psi_{pseudo}$ .

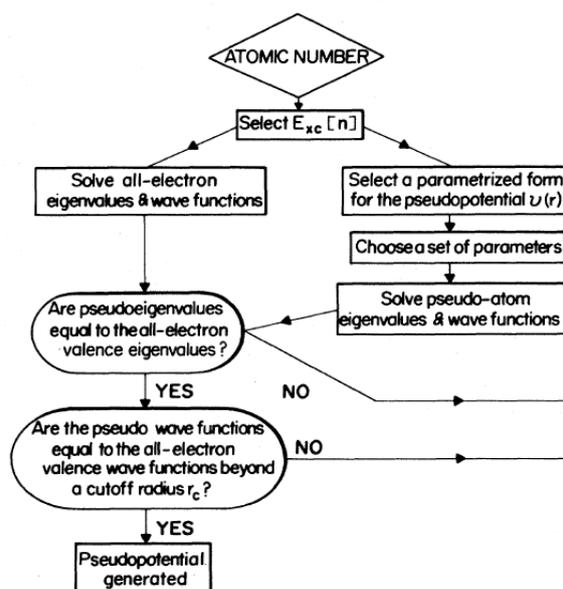
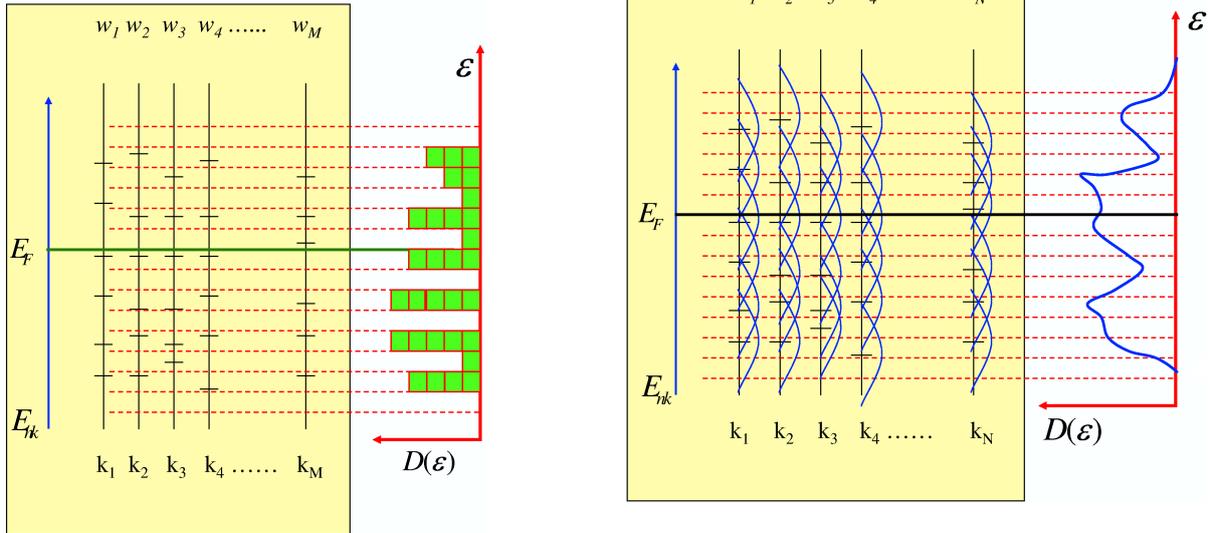


Abbildung 2.5:

Allgemeines Schema zur Generierung von Pseudopotentialen.

Außerhalb stimmen beide Potentiale und die entsprechenden Wellenfunktionen miteinander überein. Dies ist schematisch in Abbildung 2.4 gezeigt. Bei der Konstruktion wird zudem sichergestellt, dass das effektive Coulomb-Potential und das zugehörige Pseudopotential die gleichen Streueigenschaften besitzen. Eine solche Konstruktion erfolgt mit Hilfe von All-Elektronen-Rechnungen und muss daher separat für jedes Austausch-Korrelationsfunktional (und natürlich auch individuell für jedes Element) durchgeführt werden. Es existieren verschiedene Parametrisierungskonzepte für die Erstellung von Pseudopotentialen (z.B. [131, 128]). In VASP sind für praktisch alle Elemente Pseudopotentiale enthalten, und zwar sowohl für die LDA- als auch eine GGA-Näherung (PW91 Funktional) für die Austauschkorrelationsenergie. Sie wurden nach dem Konstruktionsschema von David Vanderbilt [131] generiert [68]. Hilfsmittel zur Erstellung neuer Pseudopotentiale werden von den Autoren allerdings nicht zur Verfügung gestellt.

Die PAW-Methode stellt einen sehr allgemeinen Formalismus dar, mit dem die Wellenfunktionen in der Kernregion mit Hilfe von Projektorfunktionen in Partialwellen entwickelt werden [17]. Dadurch können in den kernnahen Bereichen die Valenzelektronen und auch die inneren Elektronen rechnerisch effizient sehr exakt beschrieben werden. Auch die z.B. im Programmpaket WIEN2K implementierte LAPW-Methode lässt sich aus diesem Formalismus erhalten. Bei letzterer werden die Wellenfunktionen aus Lösungen der radialen Schrödingergleichung und ebenen Wellen zusammengesetzt werden. Sie erlaubt es daher in vielen Fällen, All-Elektronen-Rechnungen zu mit noch vertretbarem Aufwand durchzuführen. Die PAW-Me-



**Abbildung 2.6:**  
Ermittlung von Zustandsdichten  $D(\epsilon)$ .

**Abbildung 2.7:**  
Ermittlung von Zustandsdichten  $D(\epsilon)$   
unter Verwendung von „Gaussian smearing“.

thode versucht nun, die Genauigkeit von derartigen All-Elektronen-Rechnungen mit der Geschwindigkeit von Pseudopotentialen zu verbinden. Sie werden daher momentan als State of the Art bei „plane wave-codes“ angesehen. Genauere Details zur Implementation in VASP in Form von sogenannten PAW-Potentialen (und dabeiverwendete Näherungen) sind in [68] beschrieben. Diese sind sowohl für die LDA- als auch zwei GGA-Näherungen (PW91 und PBE Funktional) für die meisten Elemente verfügbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich PAW-Potentiale für das PW91-Funktional verwendet.

**k-Punkte** Die Entwicklung in ebene Wellen (2.52) hat in Verbindung mit moderaten Abschneideenergien  $E_{cut}$  (2.53) zu den endlichdimensionalen Matrixgleichungen (2.54) geführt. Diese können natürlich in der Praxis nicht für die (quasi-) unendliche Zahl von Zuständen des Festkörpers gelöst werden. Es werden daher Lösungen für eine bestimmte diskrete Menge von  $\mathbf{k}$ -Punkten in der ersten Brillouin-Zone ermittelt. Zustände, die zu dicht benachbarten  $\mathbf{k}$ -Punkten gehören, ähneln sich ohnehin meist recht stark. Sehr weit verbreitet und daher auch in VASP implementiert ist die Verwendung eines Gitters, das aus äquidistanten  $\mathbf{k}$ -Punkte besteht [89].

Integrationen im reziproken Raum, die zur Bestimmung vieler Größen (z.B. Gesamtenergie oder Zustandsdichten) notwendig sind, gehen dementsprechend in Quadraturformeln mit Gewichten  $w_{\mathbf{k}}$  für die berücksichtigten  $\mathbf{k}$ -Punkte über.

$$\frac{1}{\Omega_{BZ}} \int_{BZ} d^3k \dots \longrightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \dots \quad (2.55)$$

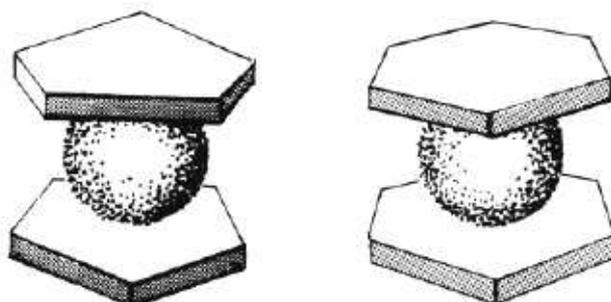
Um die Konvergenz (gegen den Wert des Integrals) zu beschleunigen, sind verschiedene Me-

thoden in VASP implementiert. Bei der (linearen) Tetraeder-Methode mit Korrekturen von Blöchl [18] wird das  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter in Tetraeder zerlegt und die Kohn-Sham Energien werden auf den Tetraederflächen linear zwischen zwei  $\mathbf{k}$ -Punkten interpoliert. Sie hat allerdings den Nachteil, dass sie bei Geometrieoptimierungen von metallischen Systemen nicht die richtigen Kräfte liefert. Daher wurden für die hier untersuchten Silber-Systeme ein sogenanntes „smearing“ nach Methfessel und Paxton [88] verwendet. Die Elektronen an der Fermikante werden durch eine der Fermiverteilung ähnelnde Funktion künstlich „ausgeschmiert“ und so die Konvergenz der Summe in (2.55) auch für weniger  $\mathbf{k}$ -Punkte verbessert. Weiterhin lassen sich die Energien der Zustände künstlich durch Faltung mit einer Gaußfunktion verbreitern („Gaussian smearing“), um so die Konvergenz der Summe in (2.55) zu verbessern. Auch sehr „weiche“ Zustandsdichten lassen sich damit unter Verwendung von nur sehr wenigen  $\mathbf{k}$ -Punkten erhalten. Dies ist schematisch in den Abbildungen 2.6 und 2.7 dargestellt.

Ergebnisse müssen auf ihre Konvergenz bezüglich der Zahl der verwendeten  $\mathbf{k}$ -Punkte und der verwendeten Interpolationsmethode überprüft werden. Für konvergierte Ergebnisse werden bei Metallen dabei sehr viel mehr  $\mathbf{k}$ -Punkte benötigt als bei Halbleitern, da die Fermifläche von ersteren nur durch ein dichtes  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter gut beschrieben wird.

Der Rechenaufwand steigt offensichtlich linear mit der Zahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte. Er lässt sich jedoch durch die Ausnutzung von Symmetrien reduzieren, da Symmetrien des betrachteten Systems im Realraum sich auf den reziproken Raum übertragen. Die Kohn-Sham-Gleichungen in der Form (2.54) brauchen dann nur einen derjenigen  $\mathbf{k}$ -Punkte gelöst werden, die sich durch eine Symmetrietransformation aufeinander abbilden lassen. Die hier untersuchten Adsorptionsstrukturen der Ferrocen-basierten Moleküle besitzen jedoch meist keine Symmetrien.

## 3 Ferrocen-basierte Moleküle



[...] One should imagine carbon atoms placed at the corners of the two plates surrounding the iron atom. The representation of the structure is made in the simplified way to indicate why these compounds have been called sandwich compounds: an iron atom with two plate molecules called cyclopentadienyl groups on each side. This is the most essential part of Fischer's and Wilkinson's work: the establishment of the new sandwich compound. They did not prepare the first sandwich but they were the first to grasp the odd nature of the compound and its conceptual importance. [...]

*Press Release: The 1973 Nobel Prize in Chemistry 23 October 1973*

Wie bereits in Kapitel 1 beschrieben ist die Sandwich-Struktur und der damit verbundene Freiheitsgrad der leichten Verdrehbarkeit der beiden Cp-Ringe gegeneinander auch hier von entscheidender Bedeutung. Ihm wird daher in diesem Kapitel eine große Bedeutung zugemessen. Es ist folgendermaßen gegliedert: Zunächst werden Ergebnisse zu einigen auf Ferrocen basierenden Molekülen beschrieben. Um das „einfache“ Ferrocenmolekül geht es in Abschnitt 3.1, in Abschnitt 3.2 folgt das schließlich auch hinsichtlich seines Adsorptionsverhaltens auf Ag(111) untersuchte Ferrocen-1-1'-dithiol (vgl. Kapitel 4). Im Abschnitt 3.3 werden schließlich noch einige Ergebnisse zu einem 1,1'-Dialkynylferrocen beschrieben. Alle Rechnungen sind dabei mit Hilfe des Programmpakets GAUSSIAN03 durchgeführt worden.

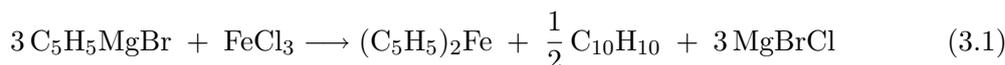
### 3.1 Ferrocen

Das Ferrocenmolekül stellt den Grundbaustein derjenigen Moleküle dar, die hier für Molekulare Elektronik benutzt werden sollen. Auswahl und Prüfung der Parameter in den Rechnungen ist daher mit dem Ziel erfolgt, geometrische und elektronische Struktur dieses Grundbausteins mit möglichst guter Übereinstimmung zu vorhandenen experimentellen Daten zu

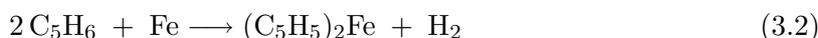
beschreiben. Die geplanten Experimente (UPS/XPS bzw. STS) mit Ferrocen-basierten Molekülen zwischen Kontakten werden vor allem diese Eigenschaften und ihre Einflüsse auf das Leitfähigkeitsverhalten der untersuchten Moleküle untersuchen (vgl. Kapitel 1).

### 3.1.1 Historisches

Ferrocen (auch Dicyclopentadienyleisen genannt) ist erstmals 1951 von den Chemikern Kealey und Pauson (ungewollt) bei einer Reaktion von Cyclopentadienylmagnesiumbromid mit Eisen(III)chlorid synthetisiert worden:



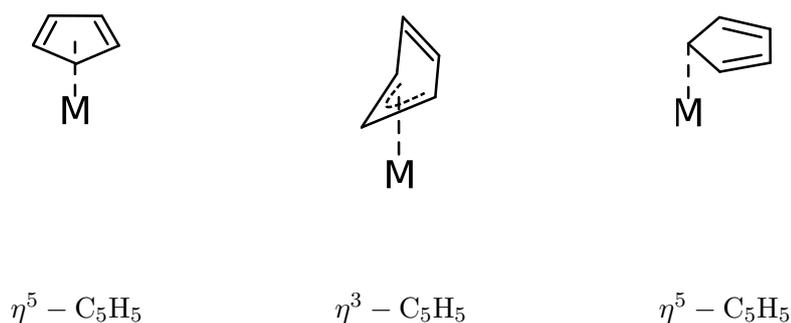
Fast gleichzeitig, 1952, berichteten auch Miller *et al.* von der Entstehung eines orangefarbenen, kristallinen Stoffes bei der direkten Umsetzung von Cyclopentadien mit Eisen:



Beide Gruppen charakterisierten den neuen Stoff als außerordentlich stabil (Schmelzpunkt 173°C), gut löslich in organischen Lösungsmitteln, aber unlöslich in Wasser. Sie legten damit einen entscheidenden Grundstein für ein neues Teilgebiet der Chemie, die Organometallische Chemie. Weitere (chemische) Details finden sich z.B. in [79].

Die Struktur dieser neuen Verbindung mit der Summenformel  $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Fe}$  war zu diesem Zeitpunkt allerdings noch vollkommen unbekannt. Man ging von  $\sigma$ -Bindungen zwischen dem Eisen und den Kohlenstoffatomen der Cyclopentadienyl-Ringe (Cp-Ringe) aus. Den im Eingangszitat erwähnten Chemikern Fischer und Wilkinson ist es zu verdanken, dass das ungewöhnliche chemische Verhalten durch die erwähnte Sandwich-Struktur erklärt werden konnte. Sie erhielten im Jahre 1973 dafür und für die Herstellung weiterer derartiger „Sandwich-Moleküle“ aus Übergangsmetallen den Nobelpreis für Chemie. Mittlerweile sind derartige Moleküle auch für Hauptgruppenelemente und *f*-Elemente bekannt. Bei diesen kann das zentrale Atom aus der hoch symmetrischen Position über den Zentren der Cp-Ringe heraus gewandert sein. Dies wird als „ring slippage“ bezeichnet. Die Position des Atoms wird mit Hilfe der Haptizität  $\eta^x$  charakterisiert, wobei  $x$  die Zahl derjenigen Atome angibt, zu denen das zentrale Atom den kleinsten Abstand hat (s. Abb. 3.1). Auch eine Verbiegung der beiden Cp-Ringe gegeneinander ist möglich. Diese ist insbesondere bei Ferrocenophanen (Ferrocenmolekülen mit „Verbindungsbrücken“ zwischen den beiden Cp-Ringen) von großer Bedeutung.

Die  $\eta^5$ -Sandwich-Struktur von Ferrocen lässt zwei Konformationen mit fünfzähliger Symmetrie zu: Die Cp-Ringe können entweder mit „auf Lücke“ übereinander gestapelten Kohlenstoffatomen angeordnet sein ( $D_{5d}$ , „staggered“) oder so, dass sich letztere gegenseitig verdecken, wenn von oben auf einen der Cp-Ringe geschaut wird ( $D_{5h}$ , „eclipsed“). Beide Konformationen sind schematisch über dem Eingangszitat dieses Kapitels dargestellt. Zunächst meinte man 1956 in Röntgenbeugungsexperimenten in Ferrocen-Kristallen [120], die intuitiv (auf Grund geringerer Coulomb-Abstoßung der Kohlenstoffatome der beiden Cp-Ringe) für energetisch günstiger befundene  $D_{5d}$ -Konformation ausgemacht zu haben. Zusätzlich wurden die Bindungslängen innerhalb des Moleküls dabei genau vermessen. 1979



**Abbildung 3.1:** Haptizitäten  $\eta^5$ ,  $\eta^3$  und  $\eta^1$  eines Metallatoms M bei Cp-Ringen.

zeigten genauere Messungen [125, 119] dann jedoch, dass in der kristallinen Form die Cp-Ringe gemittelt über den ganzen Kristall um  $9^\circ$  aus der  $D_{5h}$ -Konformation verdreht sind. Röntgenbeugungsexperimente mit Ferrocen-Molekülen lieferten ebenfalls sehr genaue Werte für die Bindungslängen und eine Rotationsbarriere von  $1.0 \pm 0.3 \text{ kcal/mol}$  [44, 45]. Als (geringfügig) energetisch begünstigte Konformation wurde dabei diejenige mit  $D_{5h}$ -Symmetrie identifiziert.

Für die Quantenchemie ist Ferrocen eine Art „weiße Maus“ gewesen, an der viele neu entwickelte Methoden erprobt worden sind. Die genaue Beschreibung der organometallischen Bindung stellt eine große Herausforderung dar. Ergebnis einer von Lüthi *et al.* durchgeführten ab-initio Studie auf Hartree-Fock Basis aus dem Jahre 1982 [80] ist, dass dabei der Abstand zwischen Eisenatom und den Cp-Ringen mit einem Fehler von 15% „überschätzt“ wird. Dieser Fehler ist unabhängig vom Basissatz und konnte durch Berücksichtigung von Korrelationseffekten reduziert werden. Verwendet wurden dazu zunächst post-Hartree-Fock-Methoden, die ebenfalls auf Wellenfunktionen basieren, u.a. „contracted configuration interaction (CCI)“ oder „coupled cluster“-Methoden (CCSD, CCSD(T), CASPT2). Der dabei notwendige Rechenaufwand ist zudem sehr groß - zu groß, um wie hier von Interesse auch noch die Wechselwirkung mit einer Oberfläche zu beschreiben.

Der Einsatz von Dichtefunktionaltheorie (DFT) für organometallische Verbindungen andererseits hat sich in den letzten gut 10 Jahren als äußerst erfolgreich herausgestellt [143]. Energien und geometrische Strukturen dieser Moleküle lassen sich dadurch mit gleicher oder besserer Genauigkeit wie mit den post-Hartree-Fock-Methoden und wesentlich geringeren Rechenzeiten reproduzieren. Mittlerweile werden sogar äußerst erfolgreich Metallocene mit Hauptgruppen- oder f-Elementen damit modelliert ([27], Kapitel 14 und 16). Auch die PAW-Methode ist im Zusammenhang mit der „Local-Density-Approximation“ an Ferrocen erprobt worden [118].

Einen genaueren Überblick über die computergestützte Modellierung organometallischer Verbindungen im Allgemeinen und Ferrocen im Besonderen liefern [36] und [27].

### 3.1.2 Geometrische Struktur

**Koordinatensysteme** Ohne die Verwendung eines geeigneten Koordinatensystems zur Beschreibung der Atompositionen des Ferrocenmoleküls liefern Geometrieoptimierungen nicht die gewünschten Ergebnisse. 3 verschiedene Koordinatensysteme sind in GAUSSIAN03 implementiert:

1. *Kartesische Koordinaten*

Die Positionen aller  $N_K$  Atomkerne eines Moleküls werden in kartesischen Koordinaten bezüglich eines frei wählbaren Ursprungs angegeben.

2. *Interne Koordinaten (Z-Matrix Darstellung)*

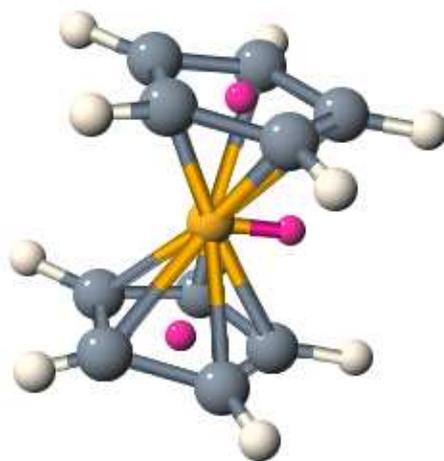
Die Position eines Atomkerns  $K$  wird durch den (Bindungs-) Abstand zu einem anderen Atomkern  $K'$ , den (Bindungs-) Winkel bezüglich  $K'$  und  $K''$  und den Diederwinkel bezüglich  $K'$ ,  $K''$  und  $K'''$  angegeben. Der (Bindungs-) Winkel ist der Winkel zwischen den beiden Strecken  $\overline{KK'}$  und  $\overline{K'K''}$ . Unter dem Diederwinkel versteht man den Schnittwinkel der beiden Ebenen, die durch  $K, K'$  und  $K''$  bzw.  $K', K''$  und  $K'''$  definiert werden. Für den ersten Atomkern des Moleküls werden dabei keine Koordinaten, für den zweiten nur der (Bindungs-) Abstand und für den dritten (Bindungs-) Abstand und (Bindungs-) Winkel angegeben. Erst für den vierten Atomkern sind alle drei Angaben notwendig. Bei  $N_K$  Atomkernen werden also insgesamt nur  $N_K - 6$  solcher Relativkoordinaten benötigt.

3. *Redundante interne Koordinaten*

Dieses Koordinatensystem stellt eine Erweiterung der internen Koordinaten dar. Für jedes Atom, das als an ein anderes gebunden angesehen wird, werden dessen interne Koordinaten bezüglich des Atoms, zu dem die Bindung besteht, einer Z-Matrix hinzugefügt. Diese Beschreibung ist natürlich redundant, da die Z-Matrix normalerweise bei  $N_K$  Atomen mehr als  $3N_K$  Koordinaten enthält. Die Definition von Bindungen erfolgt mit Hilfe van-der-Waals Radien: Wenn der Abstand zwischen 2 Atomen kleiner ist als der entsprechende tabellierte van-der-Waals Radius, werden diese beiden Atome als aneinander gebunden angesehen.

Die Koordinatensysteme, die zur Beschreibung der Startgeometrie eines Moleküls und zur Durchführung der Geometrieoptimierung verwendet werden, können unabhängig voneinander gewählt werden.

Für die Beschreibung der Startgeometrie von Ferrocen-basierten Molekülen ist die Z-Matrix-Darstellung gut geeignet. Sie ermöglicht die Verwendung von sogenannten Dummy-Atomen. Dies sind Platzhalter, die nur zur vereinfachten Angabe von Längen und Winkeln dienen und nicht mit den anderen Atomen eines Moleküls wechselwirken. Ein Ferrocenmolekül zusammen mit den hier verwendeten Dummy-Atomen ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Die Dummy-Atome in den Zentren der Cp-Ringe ermöglichen es zum Beispiel, die Abstände aller Kohlenstoffatome vom Zentrum eines Cp-Rings gemeinsam konstant zu halten und so die Zahl der Freiheitsgrade zu reduzieren. Der Drehwinkel der beiden Cp-Ringe um die Molekülachse lässt sich mit Hilfe des zwischen den beiden Ringen befindlichen Dummy-Atoms genau einstellen und (nur damit) ggf. fixieren. Die Verfügbarkeit interner Koordinaten stellt einen entscheidenden Vorteil gegenüber VASP beim Umgang mit Molekülen dar, da diese

**Abbildung 3.2:**

Ferrocenmolekül mit Dummy-Atomen in den Zentren der Cp-Ringe und in der Nähe des Eisenatoms in der Mitte.

es ermöglichen, aus chemischen Gründen unwichtige Freiheitsgrade wie z.B. die Abstände zwischen den Kohlenstoffatomen in den sehr stabilen Cp-Ringen von der Optimierung ausublenden und so viel Rechenzeit zu sparen.

In GAUSSIAN03 werden für Geometrieoptimierungen standardmäßig redundante interne Koordinaten benutzt, da sich gezeigt hat, dass diese die Zahl der notwendigen Optimierungsschritte selbst gegenüber den internen Koordinaten für viele Moleküle nochmals reduzieren [99]. Für Geometrieoptimierungen bei Ferrocen-basierten Molekülen sind diese Koordinaten jedoch ungeeignet, da sie es nicht erlauben, Freiheitsgrade, die bezüglich von Dummy-Atomen definiert sind, zu fixieren. Aus diesem Grund werden im Folgenden immer interne Koordinaten (Option `Opt=Z-Matrix`) verwendet.

$D_{5h}$	B3LYP	PW1PW	PW91	PBE	exp
Fe-Cp [Å]	1,684	1,643	1,638	1,636	$1,660 \pm 0,005$
Fe-C [Å]	2,076	2,041	2,043	2,042	$2,064 \pm 0,003$
C-C [Å]	1,426	1,424	1,435	1,437	$1,440 \pm 0,002$
C-H [Å]	1,078	1,079	1,085	1,087	$1,104 \pm 0,006$
$\angle \text{Cp,H}$ [°]	1,4	1,6	1,2	1,3	$3,7 \pm 0,9$
$\Delta E_{D_{5h} \rightarrow D_{5d}}$ [meV]	23	32	40	41	$43 \pm 13$

**Tabelle 3.1:**

Geometrie-Parameter von Ferrocen und Rotationsbarriere  $\Delta E(D_{5h} \rightarrow D_{5d})$  (experimentelle Daten zum Vergleich aus [44, 45]).

**Geometrie-Parameter** Tabelle 3.1 enthält die Ergebnisse von Geometrieoptimierungen für das Ferrocenmolekül, die mit den angegebenen Austauschkorrelationsfunktionalen durchgeführt worden sind. B3LYP und PW1PW sind Hybridfunktionalen. Das Erstere ist in der Quantenchemie allgemein bekannt und in GAUSSIAN03 implementiert. Bei Zweiterem besteht der Austauschanteil aus einer Linearkombination des PW91-Funktionalen (hier 80%) und Hartree-Fock (hier 20%) und wird durch die Option `I0p(3/76=0800002000)` „aktiviert“. Für Wasserstoff bzw. Kohlenstoff wurden die Basissätze 6-31G(d,p) bzw. 6-311G(d,p) verwendet. Eisen wurde durch LANL2DZ ECPs beschrieben, welche die inneren Elektronen (1s2s2p) im Rahmen einer „frozen-core approximation“ behandeln. Fe-Cp bezeichnet den Abstand des Eisenatoms von den Cp-Ringen und ergibt sich folglich aus den Abständen zwischen Eisenatom und einem Kohlenstoffatom der Cp-Ringe (Fe-C) und zwei benachbarten Kohlenstoffatomen eines Cp-Rings (C-C). C-H ist der Bindungsabstand zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Wasserstoffatom in einem der Cp-Ringe,  $\angle_{\text{Cp,H}}$  der Winkel zwischen Cp-Ringebene und einer CH-Bindung an diesem Fünfring. Die Rotationsbarrieren  $\Delta E(D_{5h} \rightarrow D_{5d})$  wurden als Differenzen aus Gesamtenergien berechnet. Die erste stammt von den Rechnungen aus Tabelle 3.1 ( $D_{5h}$ -Konformation), die zweite von einer entsprechenden Geometrieoptimierung mit um  $36^\circ$  gegeneinander verdrehten Cp-Ringen ( $D_{5d}$ -Konformation). Die dabei erhaltenen Bindungsabstände und Winkel unterscheiden sich um weniger als  $0.01\text{\AA}$  von den in Tabelle 3.1 angegebenen. Auf die Ausnutzung von Symmetrie ist im Hinblick auf die im nächsten Absatz beschriebene Rechnungen verzichtet worden (Option `NoSymm`).

Anders als bei den Hartree-Fock-Ergebnissen aus [80] wird der Abstand zwischen Eisenatom Cp-Ringen durch alle hier verwendeten DFT-basierten Methoden mit Abweichungen unter 1,5% vom experimentellen Wert reproduziert. Bei allen Methoden liegen die Abweichungen von den experimentellen Werten unter  $0,02\text{\AA}$ . Dies ist für die weitere Verwendung als voroptimierte Geometrien für adsorbierte Moleküle unter VASP mehr als ausreichend. Abweichungen zu den Ergebnissen früherer DFT-Studien für B3LYP [86] und PW91 [139] liegen bei unter 1%. Bei diesen Studien kamen andere Basissätze zum Einsatz (double- $\zeta$  STO Basissätze in [86], double- $\zeta$  Basissätze mit Polarisationsfunktionen als Allelektronenrechnung in [139]), sodass eine obere Schranke für Basissatzeffekte gegeben und hier nicht weiter untersucht worden ist.

Die Werte für die Rotationsbarriere liegen bei den beiden reinen Dichtefunktionalen PW91 und PBE am besten innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen. PW1PW liefert recht genau 80% dieser Werte, B3LYP in etwa die Hälfte. Der beigemischte Hartree-Fock-Anteil im Austauschkorrelationsfunktional lässt sich also direkt im Ergebnis ablesen - die Austauschenergie wird für diese Systeme durch Hartree-Fock offenbar überhaupt nicht (richtig) beschrieben. Bei B3LYP sind die Verbindungen zu Hartree-Fock in gewissem Sinne noch enger: Dieses Hybridfunktional gehört zu den sogenannten 3-Parameterfunktionalen, bei denen die Gewichtung von Austausch- und Korrelationsanteilen ein wenig komplizierter ist [14]. In den Austauschanteil geht unter anderem das Funktional von Becke und in den Korrelationsanteil das Funktional von Lee, Yang und Par [73] ein. Bei beiden enthält die Konstruktion jeweils einige freie Parameter, deren Werte dann unter Rückgriff auf Hartree-Fock-Ergebnisse für einige Edelgasatome bestimmt werden. Offenbar sind diese Werte (in Verbindung mit der Beimischung von Hartree-Fock im Austauschkorrelationsfunktional) zur Beschreibung von Ferrocen nicht geeignet und sorgt für Abweichungen bei der Gesamtenergie in Höhe von fast 50%. PW91 und PBE werden ohne derartige nachträglich zu bestimmende Parameter

konstruiert [22].

**Rotation der Cp-Ringe** Der entscheidende Freiheitsgrad für das in Kapitel 1 beschriebene „Zollstockverhalten“ ist die Verdrehung der beiden Cp-Ringe um die Molekülachse. Als weiterer Methodentest wurden daher Potentialkurven für diese Rotation ermittelt. Diese sind der eindimensionale Spezialfall von sogenannten „RPES-scans“ (Relaxed Potential Energy Surface-Scans), bei denen für vorgegebene Werte bestimmter Koordinaten die jeweiligen Gesamtenergien nach Optimieren aller übrigen nicht fixierten Freiheitsgrade bestimmt werden. Wie im vorletzten Absatz erklärt, ist dies unter GAUSSIAN03 für den Drehwinkel  $\varphi$  eines Cp-Ringes um die Molekülachse möglich, indem Dummy-Atome und internen Koordinaten verwendet werden.  $\varphi = 0^\circ$  entspricht dabei der  $D_{5h}$ -,  $\varphi = 36^\circ$  der  $D_{5d}$ -Konformation. Um „numerisches Rauschen“ bei den Gesamtenergien zu unterdrücken sind diese Rechnungen mit erhöhter Genauigkeit für die numerische Integration durchgeführt worden (Option `Integral=UltraFine`). Die Auswertung ist (wie auch bei den folgenden „RPES-scans“) mit Hilfe eines selbst geschriebenen AWK-Scripts [112] erfolgt.

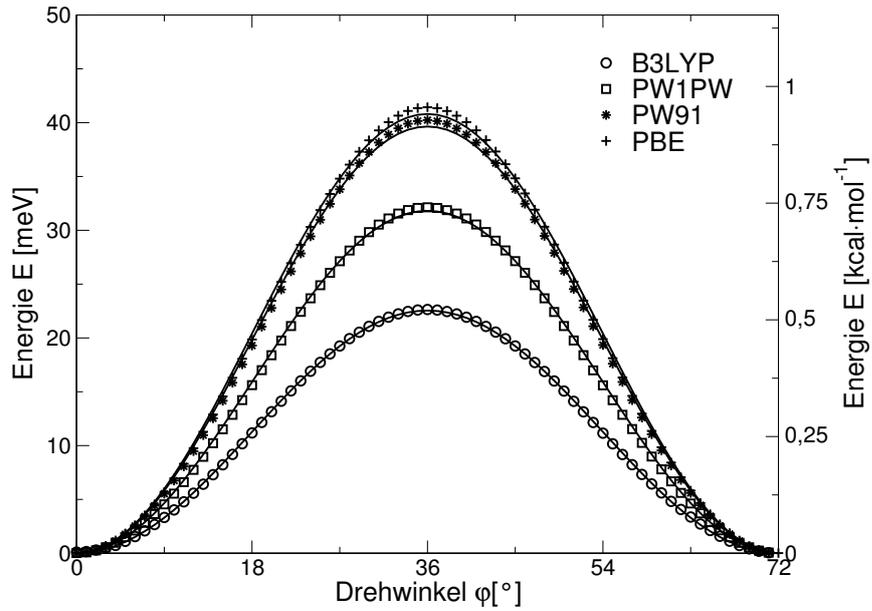
Abbildung 3.3 zeigt die Ergebnisse. Alle Energien sind relativ zur energetisch günstigsten Konfiguration aufgetragen. Um zu überprüfen, ob sich symmetrische Kurven ergeben, wurden ebenfalls Werte für den (eigentlich redundanten) Bereich von  $\varphi \in (36^\circ; 72^\circ]$  berechnet. Die durch die verschiedenen Symbole gekennzeichneten Punkte gehören jeweils zu den schon in Tabelle 3.1 verwendeten Funktionalen (Zuordnung in Legende). Die durchgezogenen Linien gehören zu Fits (Marquardt-Levenberg Algorithmus) der Form

$$E(\varphi) = \frac{1}{2} \cdot a \cdot \left[ 1 - \cos \left( \frac{\varphi - b}{36^\circ} \right) \right] \quad (3.3)$$

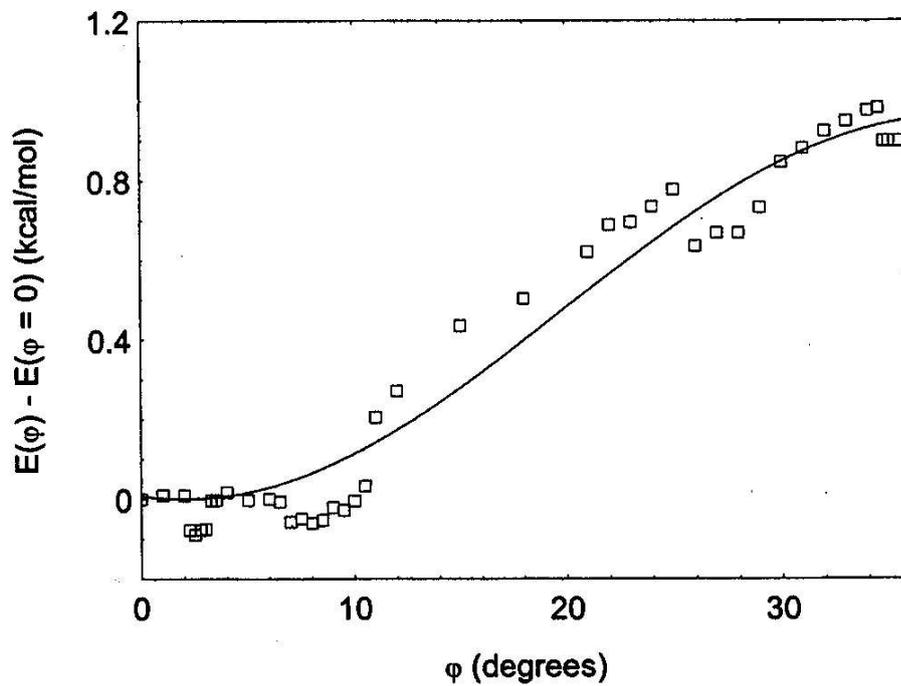
Die Phasenverschiebung  $b$  beträgt in allen vier Fällen 0; für die (doppelte) Amplitude  $a$  ergeben sich die in Tabelle angegebene Werte für die Rotationsbarriere  $\Delta E_{D_{5h} \rightarrow D_{5d}}$ . Schon Haaland hat den Zusammenhang (3.3) 1979 intuitiv angenommen [45].

Abbildung 3.4 zeigt vergleichbare Ergebnisse aus der Literatur [55], die mit Hilfe des Programmpakets Dmol<sup>3</sup> unter Verwendung der darin implementierten numerischen Basissätze (DND) und des PW91-Funktional berechnet worden sind. Die offenen Kästchen sind die Ergebnisse der Rechnungen, die durchgezogene Linie gehört zu einem Fit der Form (3.3) mit den Parametern  $a = 0,94 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} = 40,8 \text{ meV}$  und  $b = 1,96^\circ$ .

Im Gegensatz zu den Rechnungen mit GAUSSIAN03 gibt es hier eine sehr starke Streuung der berechneten Werte um die gefittete Kurve. Auch Dmol<sup>3</sup> ermöglicht es, einzelne Freiheitsgrade in internen Koordinaten zu fixieren. Als Ursachen für die starken Abweichungen kommen die Qualität der numerischen Basissätze und der Geometrieoptimierungsalgorithmus in Frage. In beiden Fällen ist GAUSSIAN03 klar überlegen und damit erheblich besser für die Erstellung derartiger „RPES-scans“ für den „intrinsischen Freiheitsgrad“ von Ferrocen-basierten Molekülen geeignet. Alle Funktional liefern hier qualitativ das gleiche Verhalten. Bei den beiden Hybridfunktionalen B3LYP und PW1PW sind die Abweichungen von der entsprechenden gefitteten Funktion (3.3) kleiner. Allerdings passen hier, wie bereits im vorangegangenen Absatz festgestellt, die Rotationsbarrieren erheblich schlechter zum experimentellen Wert. Zur exakten Beschreibung des Potentialverlaufs muss (3.3) also ggf. leicht modifiziert werden. Korrekturen sind aber hier für alles Weitere nicht von Bedeutung.



**Abbildung 3.3:**  
 Potentialkurve für die Verdrehung eines Cp-Ringes des Ferrocenmoleküls um die Molekülachse.



**Abbildung 3.4:**  
 Potentialkurve für die Rotation eines Cp-Ringes des Ferrocenmoleküls um die Molekülachse (entnommen aus [55]).

Haptizität	$\eta^5$	$\eta^3$	$\eta^2$	$\eta^1$
schematische Darstellung				
Entfernung vom Zentrum des Cp-Ringes [Å]	0	0.8	1.0	1.2
Energie (relativ zu $\eta^5$ ) [eV]	0	1.21	1.56	1.95

**Tabelle 3.2:** „ring slippage“ bei Ferrocen.

**Veränderung der Haptizität** In Tabelle 3.2 sind Daten einer „ring slippage“-Kurve für Ferrocen aufgelistet. Die Daten stammen aus [21] und wurden mit Hilfe des B3LYP-Funktional und insgesamt etwas kleineren Basissätzen (6-31G\* für C und H, LANL2DZ für Fe) unter Verwendung des quantenchemischen Programmpakets GAMESS-UK berechnet. Da B3LYP für die Rotationsbarriere zu kleine Energien geliefert hat, kann davon ausgegangen werden, dass dies auch für die Änderung der Haptizität gilt. Die dazu notwendige Energie liegt also eher über den in der Tabelle angegebenen Werten im Bereich von einigen eV ist damit um rund zwei Größenordnungen höher als die für die Rotation der Cp-Ringe. Im Folgenden wird daher auch bei den substituierten Ferrocenmolekülen immer eine  $\eta^5$ -Struktur für die Ferroceneinheiten angenommen. Auch als „Deformierungsfreiheitsgrad“ bei der Adsorption auf einer bzw. zwischen zwei Oberflächen (vgl. Kapitel 4) ist die Haptizität eher unwahrscheinlich.

### 3.1.3 Elektronische Struktur

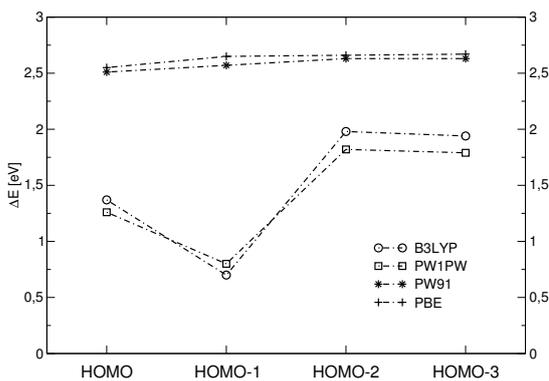
**Vergleich mit Ionisierungsenergien** Neben Leitfähigkeitsmessungen soll im experimentellen Teil dieses Projekts zur genaueren Charakterisierung der elektronischen Struktur der (adsorbierten) Moleküle auch UV-Photoelektronenspektroskopie (UPS) eingesetzt werden. Bei nur schwacher Bindung zum Substrat (Physisorption) sind die Auswirkungen auf die elektronische Struktur gering und daher erlauben die für die Gasphase erhaltenen Ergebnisse aus GAUSSIAN einen direkten Vergleich mit den experimentellen Daten (z.B. [126]: Benzolsäurederivate auf den Isolatoren Natriumchlorid und Kaliumchlorid). Dies ist hier auf Grund der beabsichtigten starken Bindung zum metallischen Substrat (Chemisorption durch Bindung zwischen Thiolgruppen zum Silber) nicht zu erwarten (vgl. Kapitel 4).

$D_{5h}$ [eV]	B3LYP	PW1PW	PW91	PBE	IPs
LUMO (2)	0,21	0,16	1,33	1,29	
HOMO (2)	5,49	5,60	4,35	4,31	6,86
HOMO-1 (1)	6,51	6,41	4,64	4,56	7,21
HOMO-2 (2)	6,79	6,95	6,14	6,11	8,77
HOMO-3 (2)	7,34	7,49	6,65	6,61	9,28

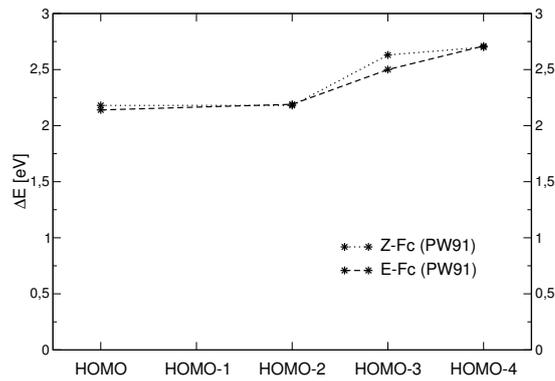
**Tabelle 3.3:**

Beträge der Energieeigenwerte ( $-\epsilon_i$ ) des niedrigsten unbesetzten und der vier höchsten besetzten Orbitale im Vergleich zu gemessenen Ionisierungspotentialen (IPs) [23] von Ferrocen.

### 3 Ferrocen-basierte Moleküle



**Abbildung 3.5:**  
Abweichung  $\Delta E$  der Energieeigenwerte von den Ionisierungspotentialen bei Ferrocen.



**Abbildung 3.6:**  
Abweichung  $\Delta E$  der Energieeigenwerte von den Ionisierungspotentialen bei Z-Fc und E-Fc (siehe Text).

Um dennoch einen Eindruck zu erhalten, wie gut die bisher verwendeten Funktionale die elektronische Struktur des Ferrocenmoleküls im Vergleich zu experimentellen Daten beschreiben, sind in Tabelle 3.3 die Beträge der Energieeigenwerte ( $-\epsilon_i$ ), die zu den vier höchsten besetzten (Kohn-Sham) Orbitalen (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) gehören, im Vergleich zu den gemessenen Ionisierungspotentialen (IPs) [23] angegeben. Der Vollständigkeit halber wurden auch die Eigenwerte für das niedrigste unbesetzte (Kohn-Sham) Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) hinzugefügt. Der Entartungsgrad der entsprechenden Orbitale stimmt bei allen Funktionalen überein und ist in der ersten Spalte in Klammern angegeben. Alle angegebenen Werte beziehen sich auf  $\varphi = 0^\circ$  ( $D_{5h}$ -Konformation); für  $\varphi = 18^\circ$  und  $\varphi = 36^\circ$  ( $D_{5d}$ -Konformation) unterscheiden sich die Energieeigenwerte der Kohn-Sham Orbitale um weniger als 50meV von den in Tabelle 3.3 angegebenen Werten (vgl. Abbildung 3.10).

Während die Werte der beiden reinen DFT-Methoden bis auf maximal 0,08eV miteinander übereinstimmen sind die Abweichungen zu den Werten der Hybridfunktionale zum Teil größer als 1eV, welche untereinander wiederum um bis 0,16eV auseinander liegen. Die jeweiligen Energieunterschiede zwischen HOMO und LUMO („HOMO-LUMO-gap“) unterscheiden sich dadurch sogar um mehr als 2eV voneinander und liegen bei 5,28eV für B3LYP, 5,44eV für PW1PW und 3,02eV für PW91 und PBE.

Es ist wenig überraschend, dass keines der verwendeten Funktionale Energieeigenwerte liefert, die exakt mit den gemessenen Ionisationsenergien übereinstimmen. Nach dem Janak-Theorem (vgl. Abschnitt 2.2.2) sollte dies höchstens für den zum HOMO gehörenden Energieeigenwert näherungsweise gelten, was hier bei den reinen DFT-Funktionalen immerhin eine Abweichung von 2,5eV nach unten bedeutet. Bei den Hybridfunktionalen ist diese Abweichung kleiner (B3LYP: 1,37eV, PW1PW: 1,26eV). Die Differenzen  $\Delta E_i = IP_i - \epsilon_i$  für alle vier Orbitale sind in Abbildung 3.5 aufgetragen. Bei PW91 und PBE sind diese Differenzen fast konstant (Unterschiede maximal 0,12eV), bei den Hybridfunktionalen hingegen variieren sie um mehr als 1eV.<sup>1</sup>

Das ist konsistent mit der Tatsache, dass reine Hartree-Fock-Methoden für Ferrocen Energie-

<sup>1</sup>Die ebenfalls in Abbildung 3.5 eingezeichneten Kurven dienen nur dazu, dies zu verdeutlichen.

**Abbildung 3.7:**

Gleichgewichtsgeometrie von Z-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (Z-Fc).

**Abbildung 3.8:**

Gleichgewichtsgeometrie von E-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (E-Fc).

eigenwerte liefern, die das Koopmans-Theorem (vgl. Abschnitt 2.2.2) nicht erfüllen [45, 39]. Analog zu den Rotationsbarrieren im vorhergehenden Abschnitt wirkt sich also auch hier der Hartree-Fock-Beitrag in dieser Hinsicht ungünstig aus. Die fast konstante Verschiebung bei den beiden reinen DFT-Methoden hingegen kann beim Vergleich mit experimentellen Daten leicht in Form einer in der Literatur manchmal auch als „Scissor-Operator“ bezeichneten Nullpunktverschiebung für die berechneten Ergebnisse berücksichtigt werden. Ein vergleichbarer Zusammenhang ist auch schon bei einem anderen Metallocen gefunden worden: Rechnungen für das Actinocen  $\text{Pa}(\eta^8 - \text{C}_8\text{H}_8)_2$  mit dem Programmpakets ADF unter Verwendung des PW91-Funktional und STO-Basissätzen haben eine Verschiebung der (Beiträge der) Energieeigenwerte der Kohn-Sham Orbitale um 2,106eV nach unten gegenüber den entsprechenden Ionisierungsenergien ergeben [78].

Um zu überprüfen, ob ein solcher „Scissor-Operator“ auch bei Ferrocenderivaten existiert, wurden Rechnungen für die beiden Moleküle Z-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (Z-Fc) und E-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (E-Fc) durchgeführt, für die experimentelle Daten für die Ionisierungspotentiale vorliegen [10]. Genau wie die hier im Rahmen der molekularen Elektronik interessanten Moleküle (vgl. 3.3) besitzen diese beiden Ferrocenderivate konjugierte Doppelbindungen und sind daher sinnvolle Testkandidaten. Angesichts der fast identischen Ergebnisse für PW91 und PBE bei Ferrocen wurde hier nur das PW91-Funktional verwendet. Auch kamen die gleichen Basissätze zum Einsatz. d. h. Stickstoff und Sauerstoff wurden ebenfalls mit 6-311G(d,p) beschrieben. Die Abbildungen 3.7 und 3.8 zeigen die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen für Z-Fc bzw. E-Fc. Berechnungen der Normalmoden (Molekülschwingungen) für diese beiden Gleichgewichtsgeometrien haben in beiden Fällen nur positive Frequenzen geliefert. Es handelt sich dabei also um echte Minima der Potentialhyperfläche im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung. Der Benzolring ist dabei bei Z-Fc um rund  $47^\circ$  und bei E-Fc um rund  $18^\circ$  gegenüber den Cp-Ringen geneigt. Letztere stehen exakt übereinander ( $\varphi = 0^\circ$ ). Analog zu Tabelle 3.3 enthält Tabelle 3.4 die Beträge der Kohn-Sham Energieeigenwerte ( $-\epsilon_i$ ) im Vergleich zu den gemessenen Ionisierungsenergien für beide Moleküle und zusätzlich den Eigenwert für das LUMO. Die Entartungen der Orbitale (wieder in der ersten Spalte in Klammern) sind aufgehoben, was dazu führt, dass das HOMO und das HOMO-1 nur 10meV (Z-Fc) bzw. 20meV (E-Fc) voneinander entfernt

	Z-Fc		E-Fc	
	PW91	exp	PW91	exp
LUMO (1)	3,26		3,27	
HOMO (1)	4,80	6,98	4,83	6,97
HOMO-1 (1)	4,81		4,85	
HOMO-2 (1)	5,08	7,26	5,12	7,31
HOMO-3 (1)	5,73	8,36	5,70	8,20
HOMO-4 (1)	6,38	9,08	6,34	9,05

**Tabelle 3.4:**

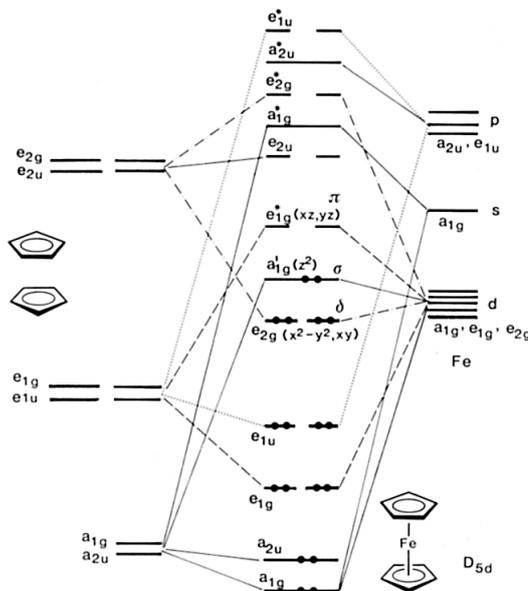
Beträge der Energieeigenwerte ( $-\epsilon_i$ ) angegebenen Orbitale im Vergleich zu gemessenen Ionisierungspotentialen (IPs) [10] von Z-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (Z-Fc) und E-1-ferrocenyl-2-(p-nitrophenyl)ethylen (E-Fc).

liegen. Dies liegt unterhalb des experimentellen Auflösungsvermögens von bestenfalls 0.2eV in [10] und wurde bei der Zuordnung der Ionisierungspotentiale zu den Energieeigenwerten entsprechend berücksichtigt. Auffällig ist, dass sich das „HOMO-LUMO-gap“ mit 1,54eV bei Z-Fc und 1,56eV bei E-Fc fast halbiert hat, da das LUMO nun hauptsächlich an den „Seitenarmen“ lokalisiert ist [10]. In Abbildung 3.6 sind analog zu Abbildung 3.5 die Differenzen zwischen den beiden einander entsprechenden Werten für beide Moleküle aufgetragen. Wiederum gibt es einen größeren Anstieg zwischen dem zweiten und dem dritten Wert. Die Schwankung ist hier zwar größer geworden, liegt aber immer noch unter 0.6eV.

Auch für diese beiden Ferrocenderivate lassen sich die Beträge der Kohn-Sham Energieeigenwerte, die von den beiden reinen Dichtefunktionalen geliefert werden, gut mit experimentellen Werten für die entsprechenden Ionisierungspotentiale vergleichen: Der „Scissor-Operator“ Ansatz ist also vielversprechend. In der Hoffnung, dass das auch für die hier im Rahmen von molekularer Elektronik interessanten Moleküle gilt, wird zur Bestimmung der elektronischen Struktur im Folgenden nur noch das PW91-Funktional verwendet. Das eng mit diesem verwandte PBE-Funktional ist zwar basierend auf einigen von seiner Konstruktion stammenden Überlegungen [100] sogar noch „besser“ als das PW91-Funktional. Beide sind auch in VASP implementiert. Für das PW91-Funktional existieren aber schon einige Studien aus dem Bereich der molekularen Elektronik (z.B. [104]), die so gegebenenfalls als Vergleich herangezogen werden können.

Insgesamt lässt die Überlegenheit der reinen Dichtefunktionale gegenüber den Hybridfunktionalen sowohl für geometrische wie auch elektronische Eigenschaften darauf hoffen, dass auch die Ergebnisse aus VASP (vgl. Abschnitt 2.3.2) sich gut mit experimentellen Daten vergleichen lassen.

**Orbitale** In chemischen Lehrbüchern (z.B. [33, 79]) finden sich bis dato nur Molekülorbitaldiagramme, wie das in Abbildung 3.9 gezeigte, die auf mittlerweile „in die Jahre gekommen“ Hartree-Fock-Rechnungen basieren und sich auf die  $D_{5d}$ -Konformation beziehen. Auch quantenchemische Studien neueren Datums enthalten (wenn überhaupt) nur schematische Darstellungen der Orbitale [139]. Im Folgenden wird daher die elektronische Struktur von Ferrocen genauer untersucht, die sich unter Verwendung des PW91-Funktional ergibt. Dazu werden die Kohn-Sham Orbitale verwendet, was zwar nicht ganz unproblematisch (vgl.



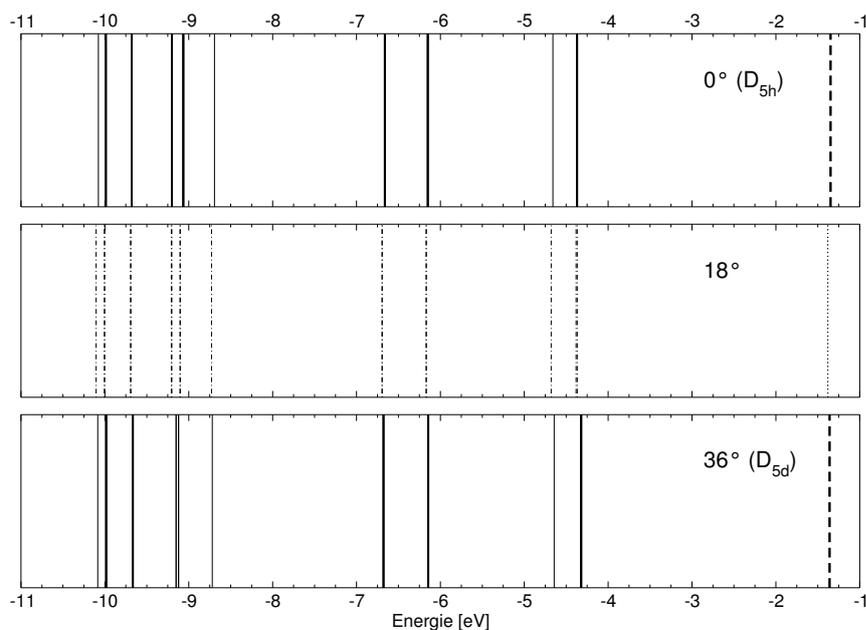
**Abbildung 3.9:** Molekülorbitaldiagramm für Ferrocen (entnommen aus [33]).

Abschnitt 2.2.2 bzw. [105, 123]) aber bei Verwendung von Dichtefunktionaltheorie allgemein üblich ist (z.B. [139]).

Bereits im vorangegangenen Absatz wurde erwähnt, dass der Drehwinkel  $\varphi$  zwischen den beiden Cp-Ringen bei den Ferrocen die energetische Positionen der vier obersten besetzten Kohn-Sham Orbitale nur um maximal 50meV ändert. Das gilt (erwartungsgemäß) auch für tiefer liegende Orbitale, wie die Übersicht in Abbildung 3.10 zeigt. Dargestellt sind die Spektren der Kohn-Sham Eigenwerte (des PW91-Funktional) bis -11eV für  $\varphi = 0^\circ$  ( $D_{5h}$ -Konformation),  $\varphi = 18^\circ$  und  $\varphi = 36^\circ$  ( $D_{5d}$ -Konformation). Entartete Orbitale sind dabei durch breitere und unbesetzte Orbitale durch gestrichelte ( $0^\circ$ ,  $18^\circ$ ) bzw. gepunktete Linien ( $18^\circ$ ) gekennzeichnet. Dieser Energiebereich ist auch im folgenden Abschnitt 3.2 über Ferrocen-1,1'-dithiol interessant, da in ihm die Wechselwirkung mit der Silberoberfläche (siehe Kapitel 4) stattfindet.

Für die beiden Konformationen mit fünfzähliger Symmetrie zeigen die Abbildungen 3.11 bzw. 3.12 Zusammensetzung und Aussehen der Kohn-Sham Orbitale im vorher schon betrachteten Energiebereich. Ihre Zusammensetzung lässt sich mit GAUSSIAN durch die Ausgabe der Koeffizienten für die einzelnen atomzentrierten Basisfunktionen (vgl. Abschnitt 2.43) bestimmen (Option Pop=Full). Die Auswertung wurde mit Hilfe der frei verfügbaren Skriptsammlung GaussSum durchgeführt [95]. Diese ermöglicht auch das „Ausschmieren“ der von GAUSSIAN gelieferten „scharfen“ Zustände mit Hilfe einer Gaußfunktion, um die Zusammensetzung besser zu visualisieren. Hier wurde dafür eine Halbwertsbreite von 0.1eV verwendet. Die Darstellungen ähneln den (projizierten) Zustandsdichten, (projected) Density Of States bzw kurz (p)DOS, die mit VASP auch für Moleküle erzeugt werden können (siehe auch Abschnitt 4.4.1). Die Anteile der Wasserstoffatome wurden dabei weggelassen. Interessant für molekulare Elektronik, d.h. Ladungstransport durch Moleküle, sind delokalisierte Zustände. Bei Ferrocen-basierten Molekülen benötigen dementsprechende Orbitale hauptsächlich An-

### 3 Ferrocen-basierte Moleküle

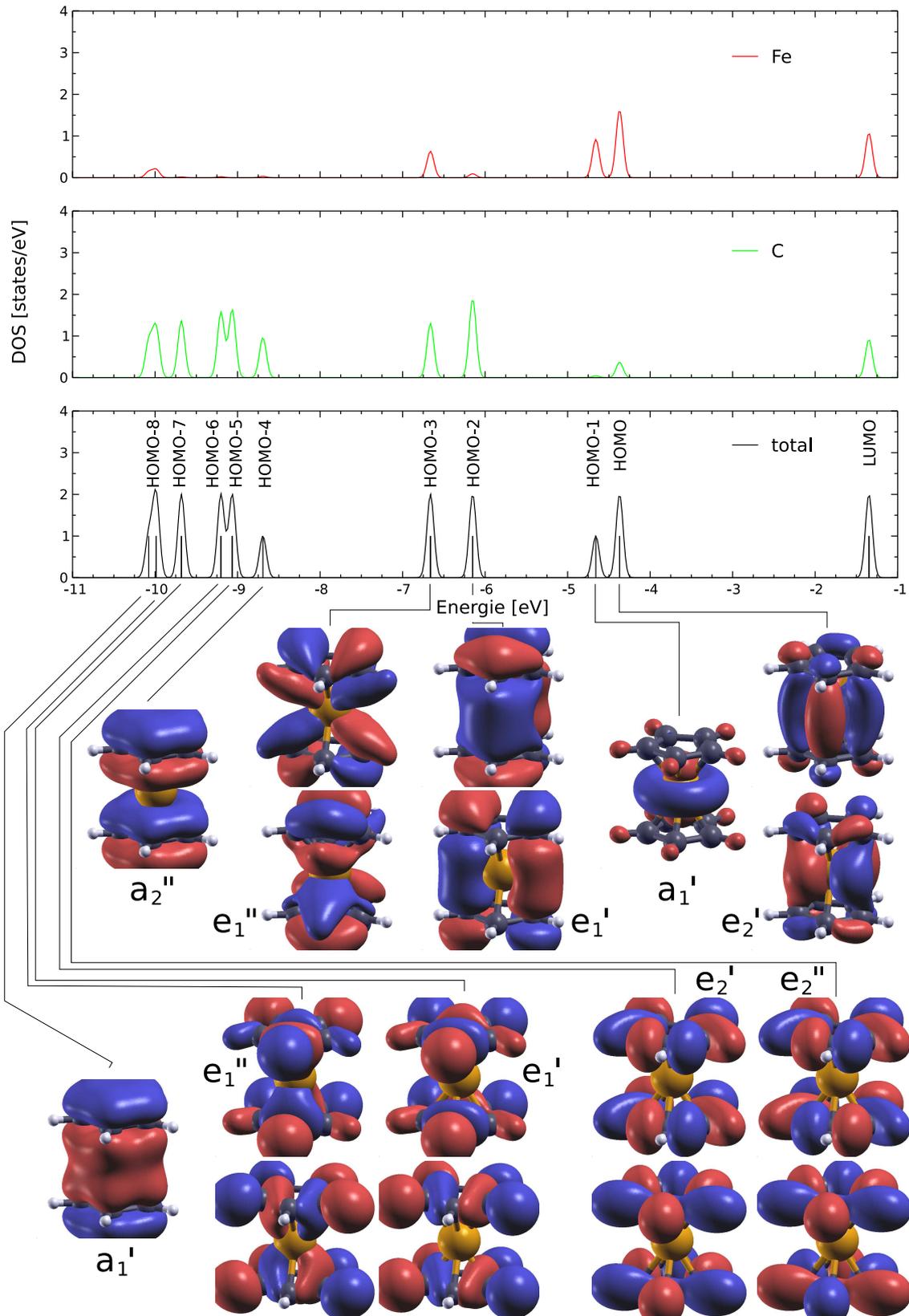


**Abbildung 3.10:**

Spektrum der Kohn-Sham-Eigenwerte bis  $-11\text{eV}$  von Ferrocen für verschiedene Drehwinkel zwischen den beiden Cp-Ringen. Die Kodierung der Linien ist im Text beschrieben.

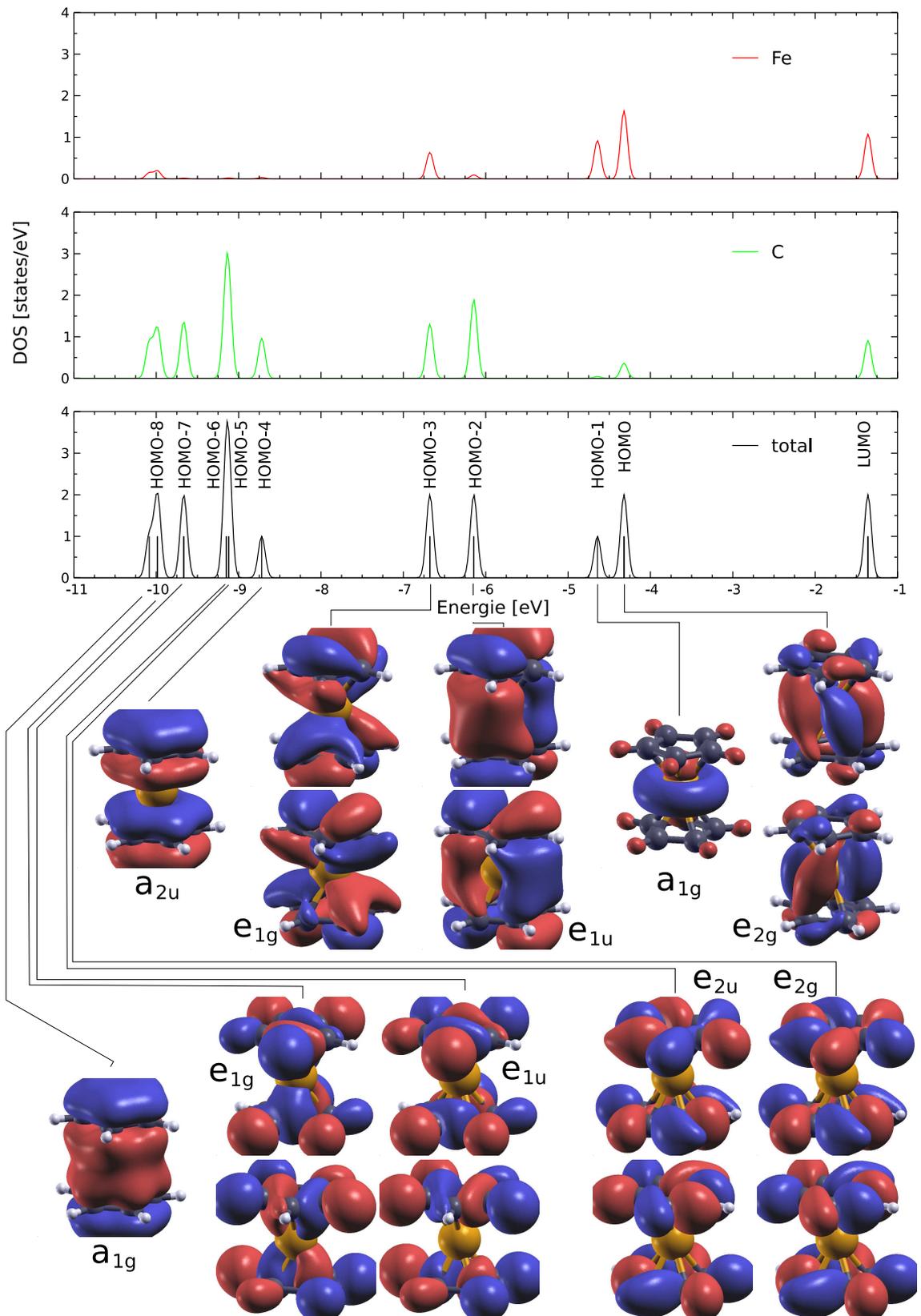
teile der Kohlenstoffatome in den Cp-Ringen und des zentralen Eisenatoms. Die räumlichen Darstellungen der Kohn-Sham Orbitale wurden mit Hilfe des Programms XCrysDen angefertigt, welches eigentlich zur Visualisierung von periodischen Strukturen entwickelt worden ist [61]. Sonst für solche Zwecke übliche frei verfügbare Werkzeuge hatten Schwierigkeiten mit dem verwendeten Basissatz (Molekel, [108]) oder lieferten eine sehr schlechte, mit Darstellungsfehlern behaftete Qualität (Molden, [115]). Außerdem konnte Rückgriff auf die enthaltene Skriptsprache Tcl/Tk der Vorgang zu einem gewissen Teil automatisiert werden. Auf den dargestellten Isoflächen haben die entsprechenden Wellenfunktionen den Wert  $0,025$  (mal  $\text{Volumen}^{\frac{1}{2}}$ ). Die beiden unterschiedlich gefärbten Bereiche gehören zu Bereichen mit verschiedenem Vorzeichen. Die angegebenen gruppentheoretischen Symmetrieklassifikationen wurden mit Hilfe von Vergleichsrechnungen (mit eingeschalteter Symmetrie) kontrolliert.

Zusammensetzung und Aussehen der Kohn-Sham Orbitale sind bei  $D_{5h}$ - und  $D_{5d}$ -Konformation fast identisch (letzteres natürlich entsprechend symmetrieangepasst). Interessant ist, dass die Reihenfolge der Kohn-Sham Orbitale von denen der Molekülorbitale, die sich in Lehrbüchern (s.o.) finden, abweicht, wie ein Vergleich von Abbildung 3.12 und Abbildung 3.9 zeigt. Das Vergleichen wird durch die angegebenen Symmetrieklassifikationen erleichtert. HOMO und HOMO-1 sind vertauscht ( $a_{1g} \leftrightarrow e_{2g}$ ). Dies wurde auch schon in einer weiteren quantenchemischen Studien jüngerer Datums berichtet, in der Hybridfunktionale zum Einsatz kamen [117, 139]. Weiterhin liegen vier zweifach entartete Kohn-Sham Orbitale vor demjenigen, welches dem HOMO-5 in Abbildung 3.9 entspricht, was in [117, 139] nicht festgestellt wurde. Das „Kohn-Sham-HOMO“ ist hier also ein zweifach entartetes delokalisiertes Orbital mit Beiträgen von den  $\pi$ -Orbitalen der Cp-Ringe und den  $d$ -Orbitalen des Eisenatoms. Damit passt dieses Molekül schon einmal grundsätzlich zu dem in Kapitel 1 in



**Abbildung 3.11:**

Kohn-Sham Orbitale bis -11eV von Ferrocen für  $\varphi = 0^\circ$  ( $D_{5h}$ ) und ihre Zusammensetzung aus Fe und C.



**Abbildung 3.12:** Kohn-Sham Orbitale bis -11eV von Ferrocen für  $\varphi = 36^\circ$  ( $D_{5d}$ ) und ihre Zusammensetzung aus Fe und C.

Abbildung 1.2 dargestellten Modell von Aviram und Ratner für den Ladungstransport durch Moleküle [9]. Das Fehlen der intramolekularen Tunnelbarrieren macht es dabei prinzipiell (im Rahmen dieses Modells) zu einem ausgezeichneten Kandidaten für eine hohe Leitfähigkeit.

## 3.2 Ferrocen-1,1'-dithiol

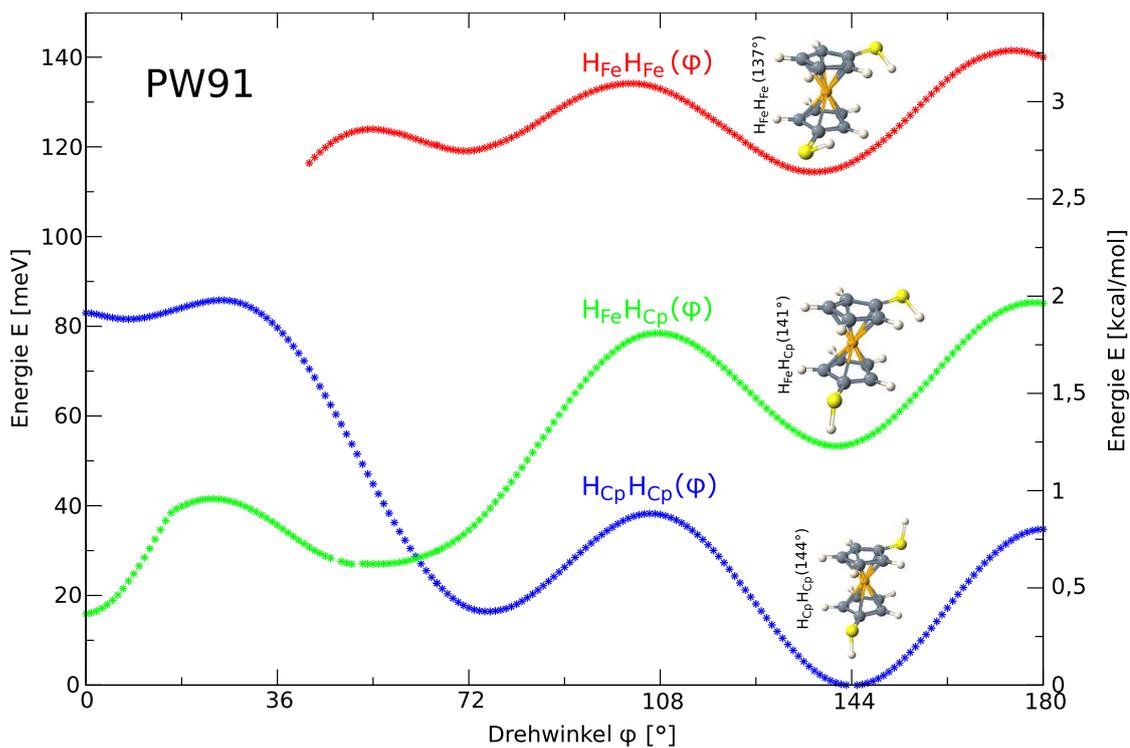
Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) ist offensichtlich das einfachste Molekül, das sich mit Hilfe von Thiolgruppen an Metalloberflächen binden lässt und den intrinsischen Freiheitsgrad von Ferrocenmolekülen (leichte Verdrehbarkeit der Cp-Ringe) besitzt. Daher eignet sich FDT als einfaches Modellsystem für das komplexere, rechnerisch sehr viel aufwendigere 1,1'-Dialkynylferrocen (DAF) aus Abschnitt 3.3. Die Synthese ist erstmals 1971 gelungen [16]. Iod-Verunreinigungen (vgl. Abschnitt 3.3) können dabei im Gegensatz zur Synthese von DAF [134] nicht auftreten. Auf Grund seines hohen Sättigungsdampfdruckes lässt es sich (anders als DAF) mit Hilfe „herkömmlicher“ Molekularstrahlepitaxie (MBE) auf Oberflächen aufbringen. Schließlich ist der Abstand der mit Hilfe von Elektromigration hergestellten Kontakte mittlerweile in der (für FDT) passenden Größenordnung. Damit ist FDT auch experimentell im Rahmen dieses Projekts (zumindest vorerst) zu einer Alternative geworden, die mit großem Interesse verfolgt wird: Erste Leitfähigkeitsmessungen sind mit diesem Molekül bereits durchgeführt worden [40].

In diesem Abschnitt wird wiederum zunächst die geometrische Struktur untersucht. Es folgen Potentialkurven für einige Freiheitsgrade, die für das Adsorptionsverhalten (vgl. Kapitel 4) von Bedeutung sind. Abschließend wird die elektronische Struktur beschrieben.

### 3.2.1 Geometrische Struktur

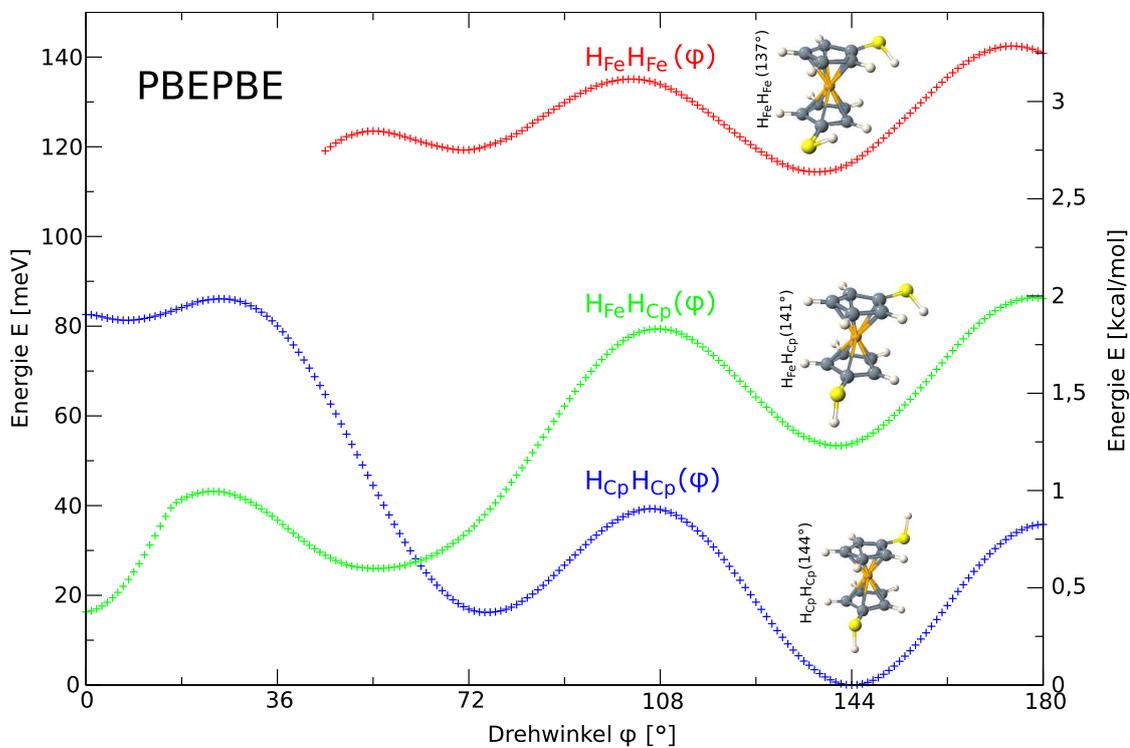
Wie in Abschnitt 3.1.2 wurden auch für „RPES-scans“ für den Rotationswinkel  $\varphi$  (um die Molekülachse durch die Zentren der beiden Cp-Ringe und das Eisenatom) zwischen den beiden Cp-Ringen durchgeführt.  $\varphi = 0^\circ$  ist dabei so gewählt, dass die beiden Schwefelatome in den Thiolgruppen genau übereinander stehen. Dies ist konsistent mit dem vorhergehenden Abschnitt 3.1, da dann natürlich auch hier für  $\varphi = 0^\circ$  die Kohlenstoffatome der beiden Cp-Ringe übereinander gestapelt sind („lokale“  $D_{5h}$ -Symmetrie). Die Abbildungen 3.13 bis 3.16 zeigen die Ergebnisse für die vier bisher schon verwendeten Funktionale PW91, PBE, B3LYP und PW1PW (in dieser Reihenfolge).

In allen vier Fällen haben sich je drei verschiedene Kurven ergeben – bedingt durch die Stellung der Wasserstoffatome von den Thiolgruppen in der Startgeometrie. Diese können zum einen beide zum zentralen Eisenatom, also in das „Innere des Sandwichs“, zeigen. Die dazu gehörenden relaxierten Strukturen werden (in Abhängigkeit von  $\varphi$ ) im Folgenden kurz mit  $H_{Fe}H_{Fe}(\varphi)$  bezeichnet. Weiterhin kann ein Wasserstoffatom nach innen und das andere vom Eisenatom weg nach außen zeigen. Letzteres befindet sich also „über“ dem entsprechenden Cp-Ring, daher die Bezeichnung  $H_{Fe}H_{Cp}(\varphi)$ . Bei den Konformationen  $H_{Cp}H_{Cp}(\varphi)$  zeigen dementsprechend bei Wasserstoffatome der Thiolgruppen vom Eisenatom weg nach außen. Nach Rotation um eine zur Molekülachse durch die Zentren der beiden Cp-Ringe und das Eisenatom senkrechte Achse ist die Struktur  $H_{Cp}H_{Fe}(\varphi)$  äquivalent zu  $H_{Fe}H_{Cp}(\varphi)$ . Weitere durch die Stellung dieser Wasserstoffatome verursachte lokale Minima sind bei den Relaxationen nicht gefunden worden. Die Zuordnung der Kurven erfolgt durch die jeweils darüber



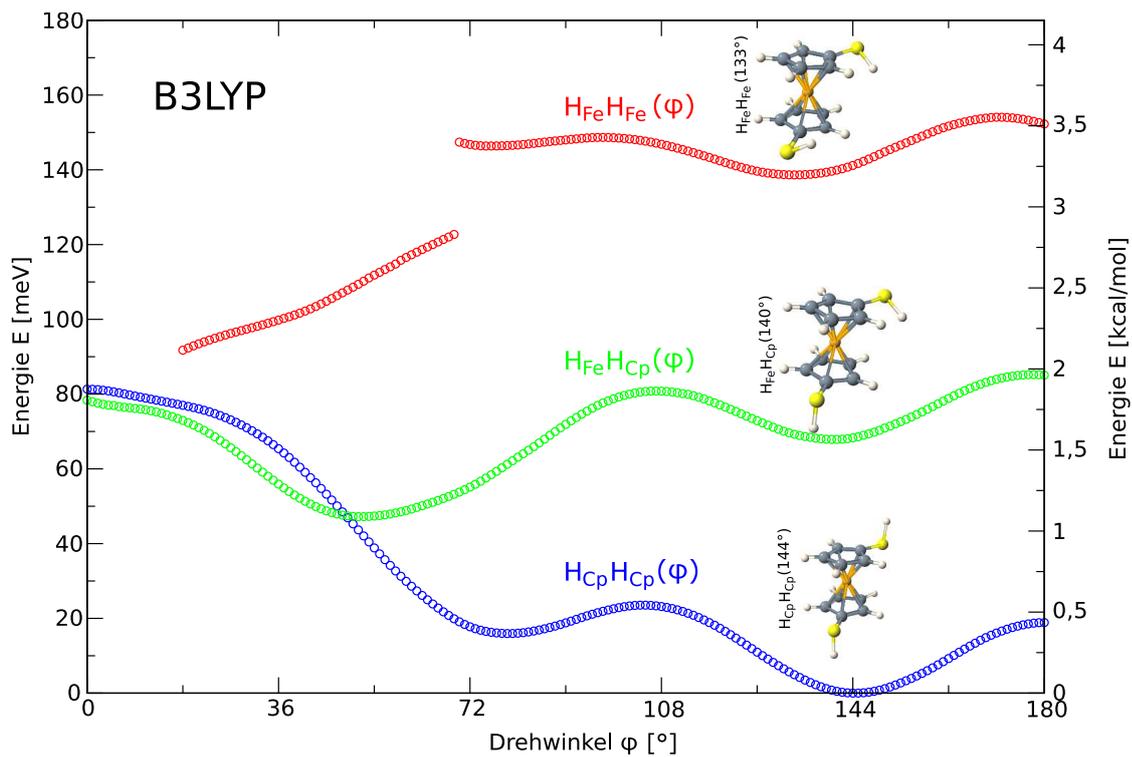
**Abbildung 3.13:**

Potentialkurven für die Verdrehung eines Cp-Ringes um die Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (PW91).



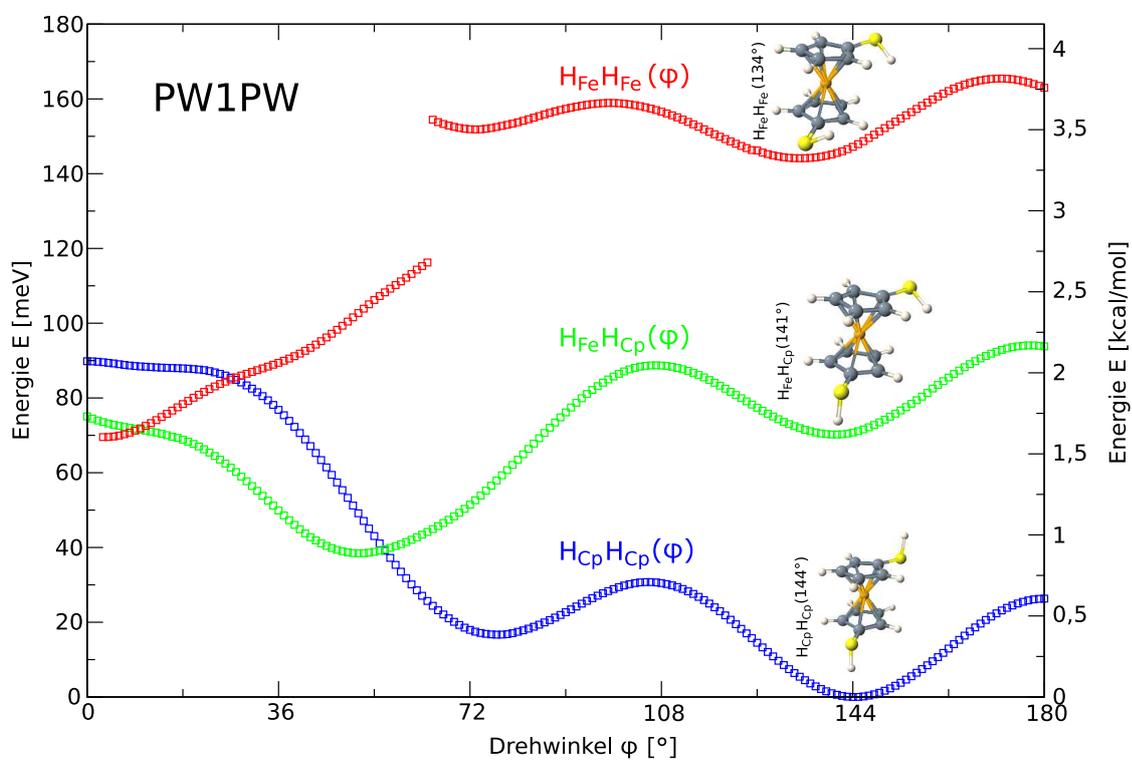
**Abbildung 3.14:**

Potentialkurven für die Verdrehung eines Cp-Ringes um die Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (PBE).



**Abbildung 3.15:**

Potentialkurve für die Verdrehung eines Cp-Ringes um die Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (B3LYP).



**Abbildung 3.16:**

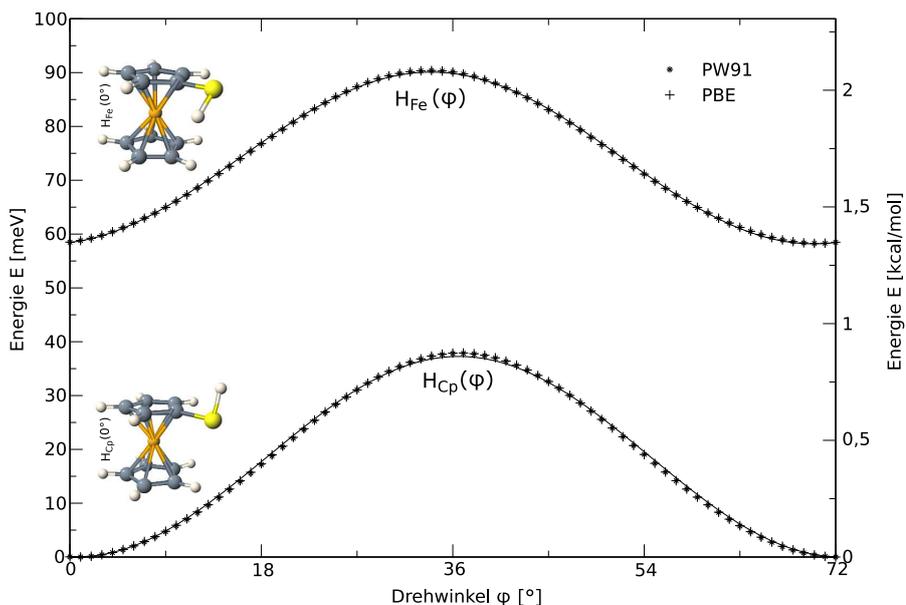
Potentialkurve für die Verdrehung eines Cp-Ringes um die Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (PW1PW).

dargestellten Strukturen. Diese sind die Ergebnisse der Geometrieoptimierungen von den lokalen Minima im Bereich zwischen  $137^\circ$  und  $144^\circ$ .

Die Ergebnisse für PW91 und PBE, die in den Abbildungen 3.13 und 3.14 dargestellt sind, sind wie schon bei Ferrocen nahezu deckungsgleich. Im Bereich von  $108^\circ$  bis  $180^\circ$  entsprechen sie qualitativ den Kurven für Ferrocen. Die Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Wasserstoffatomen der Thiolgruppen und dem Eisenatom führt dazu, dass  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  energetisch am günstigsten ist, gefolgt von  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  und anschließend  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$ . Die Energiebarriere zum Umklappen eines Wasseratoms in den Thiolgruppen beträgt dabei recht konstant ca.  $40\text{meV}$  ( $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi) \rightarrow \text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$ ) bzw.  $60\text{meV}$  ( $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi) \rightarrow \text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$ ) und damit in der gleichen Größenordnung wie die Rotationsbarriere der Cp-Ringe bei Ferrocen. Letzere verkleinert sich in diesem Winkelbereich von  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  über  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  bis  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$  auf nur noch rund  $20\text{meV}$ . Eine energetisch ungünstigere Stellung der beiden Wasserstoffe erleichtert also die Rotation der Cp-Ringe. Im Bereich von  $0^\circ$  bis  $108^\circ$  hingegen zeigt sich ein von Ferrocen stark abweichendes Verhalten. Die Struktur  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$  ist bei  $42^\circ$  in  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  „übergesprungen“, welche ab  $\varphi < 62^\circ$  auch günstiger als  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$  ist.  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$  ist in diesem Winkelbereich die günstigste Struktur, die um mehr als  $60\text{meV}$  günstiger liegt als  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ . Die fehlenden Punkte in Abbildung 3.13 (PW91) für  $47^\circ$  und  $51^\circ$  sind technisch bedingt: Hier wurde die Rechnung neu gestartet und in der vorgegebenen Zahl von Optimierungsschritten keine konvergierte Struktur gefunden. Die Rechnung mit PBE hingegen konnte ohne Unterbrechung durchgeführt werden.

Auch bei den beiden Hybridfunktionalen fehlen ein paar Punkte in den Kurven. Die Rechnungen wurden hier nicht zu Ende durchgeführt, nachdem die Rechnungen für die reinen Dichtefunktionale abgeschlossen gewesen sind. Im Bereich von  $108^\circ$  bis  $180^\circ$  zeigt sich ein qualitativ vergleichbares Verhalten wie bei letzteren mit den schon vom Ferrocen gewohnten kleineren Rotationsbarrieren. Im Bereich von  $0^\circ$  bis  $44^\circ$  hingegen ist die  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$ -Struktur um weniger als  $20\text{meV}$  günstiger als  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$ . Die  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$  „springt“ zudem schon zwischen  $60^\circ$  und  $70^\circ$  und bleibt danach als separate Struktur erhalten.

Angesichts der besseren Beschreibung von Ferrocen durch die reinen Dichtefunktionale wird hier davon ausgegangen, dass diese die realistischen Ergebnisse liefern. Zeigt ein Wasserstoffatom der Thiolgruppen zum Eisenatom hin, so ist die Coulomb-Abstoßung zwischen beiden schlechter abgeschirmt, dementsprechend ist dies energetisch ungünstiger. Werden die Thiolgruppen aufeinander zu gedreht, so kommt es zusätzlich bei der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$ -Konformation zusätzlich zur Abstoßung der beiden nach „innen“ zeigenden Wasserstoffe der Thiolgruppen. Daher konnte ab einem bestimmten Drehwinkel keine stabile  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$ -Struktur mehr gefunden werden. Bei  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  kann das nach „innen“ zeigende Wasserstoffatom mit den beiden Schwefelatomen wechselwirken. Daher ist diese Struktur für  $\varphi < 62^\circ$  günstiger als die  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$ -Konformation, bei der in diesem Winkelbereich die Abstoßung der beiden Schwefelatome untereinander dominiert. Diese Interpretation wird bestärkt durch Ergebnisse aus der Literatur zu intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bei Metallocenen [96], sowie den Vergleich mit den entsprechenden Rotationskurven von Ferrocenmonothiol (FMT), die in Abbildung 3.17 dargestellt sind. Auch hier sind die PW91- und PBE-Ergebnisse nahezu deckungsgleich. Die beiden Kurven gehören wieder zu den darüber dargestellten Strukturen,  $\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$  (untere Kurve) bzw.  $\text{H}_{\text{Fe}}(0^\circ)$  (obere Kurve), welche jeweils die optimierten Strukturen bei  $0^\circ$  darstellen. Die durchgezogenen Kurven gehören zu Fits der Form (3.3). Für  $\text{H}_{\text{Cp}}(\varphi)$  ergibt sich  $a = 37,28\text{meV}$  und  $b = 0,56^\circ$ , für  $\text{H}_{\text{Fe}}(\varphi)$  hingegen  $a = 31,93\text{meV}$  und  $b = -2,04^\circ$  und eine Verschiebung auf der Energieachse von  $58,17^\circ$ . Bei FMT ist also analog zu FDT

**Abbildung 3.17:**

Potentialkurve für die Verdrehung eines Cp-Ringes um die Molekülachse bei Ferrocenmonothiol (PW91).

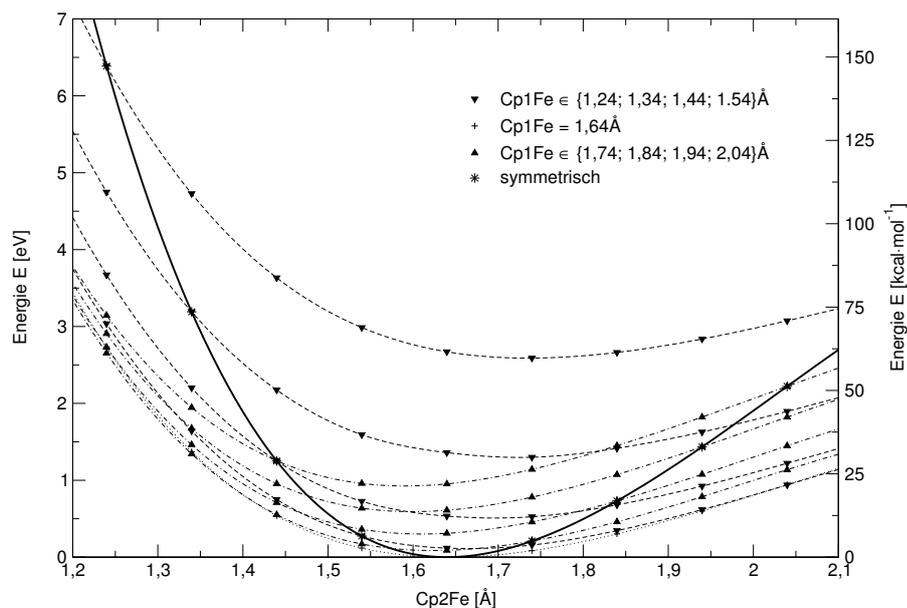
(PW91)	$H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$	$H_{Fe}H_{Fe}(137^\circ)$	$H_{Fe}H_{Cp}(141^\circ)$	$H_{Cp}H_{Cp}(144^\circ)$
S-C [Å]		← 1,78 →		
S-H [Å]		← 1,35 - 1,37 →		
∠HSC		← 96 - 97 →		
S-S [Å]	3,68	6,66	6,57	6,47

**Tabelle 3.5:**

Geometrieparameter für Ferrocen-1,1'-dithiol (zusätzlich zu den in Tabelle 3.1.2 aufgelisteten).

die  $H_{Cp}(\varphi)$ -Konformation begünstigt und die Rotationsbarriere von  $H_{Fe}(\varphi)$  gegenüber Ferrocen um rund 7meV reduziert. Auf Grund der fehlenden funktionellen Gruppe am zweiten Cp-Ring gibt es aber keine weiteren qualitativen Abweichungen von der Rotationskurve des Ausgangsmoleküls.

Für die weiteren Rechnungen, insbesondere die Adsorption auf der Silberoberfläche in Kapitel 4, dienen die hier erhaltenen Strukturen als voroptimierte Startstrukturen. Die in Tabelle 3.1.2 aufgelisteten geometrischen Eigenschaften von Ferrocen sind dabei (auf die ersten zwei Nachkommastellen) unverändert geblieben. Hinzu gekommen sind die in Tabelle 3.5 angegebenen Parameter für Thiolgruppe. Je nach Stellung der Wasserstoffe sind die Schwefelatome um rund  $4^\circ$  aus der Ebene der Cp-Ringe in Richtung des Eisenatoms ( $H_{Cp}$ ) bzw. davon weg ( $H_{Fe}$ ) geneigt. Bei allen Strukturen sind die Schwefelatome um rund  $5^\circ$  aus der Ebene der Cp-Ringe nach außen geneigt. Bei der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation wird ihr Abstand zusätzlich durch eine entsprechende Verkippung der beiden Cp-Ringe um rund  $2,4^\circ$  aus ihrer Gleichgewichtslage beim Ferrocen vergrößert. Dieser Abstand ist im Hinblick auf

**Abbildung 3.18:**

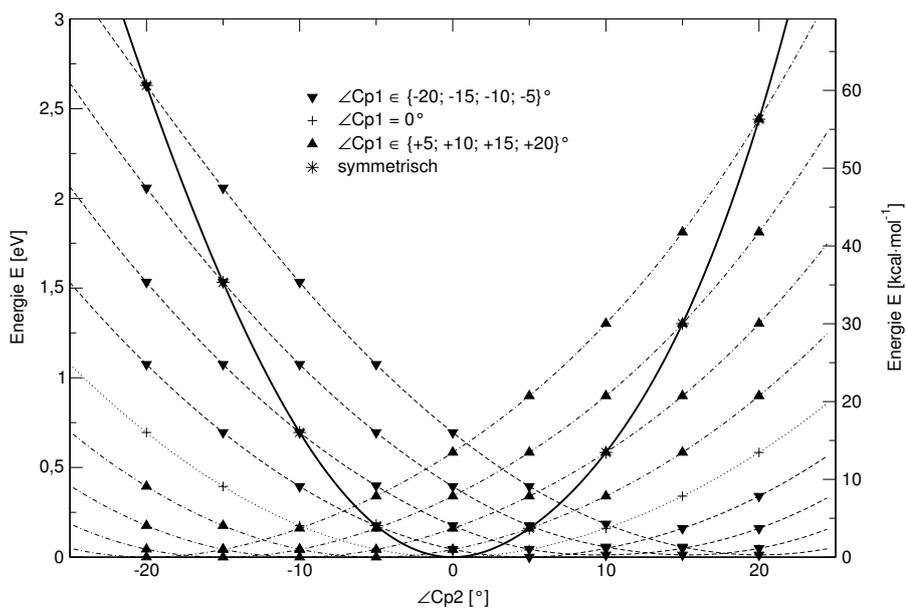
Potentiale für die Verschiebung eines Cp-Ringes entlang der Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (PW91).

die Adsorption natürlich besonders interessant: Er ist daher in Tabelle 3.5 zusätzlich für vier optimierte Strukturen, die zu lokalen aus Abbildung 3.13 Minima gehören, angegeben. Die Tatsache, dass sich für die drei Strukturen  $H_{Fe}H_{Fe}(137^\circ)$ ,  $H_{Fe}H_{Cp}(141^\circ)$  und  $H_{Cp}H_{Cp}(144^\circ)$  dieser Abstand bei wachsendem Rotationswinkel verkleinert, resultiert aus den vorher angesprochenen Neigungswinkeln der Schwefelatome. Wichtigstes (nicht unerwartetes) Ergebnis für molekulare Elektronik mit FDT ist aber, dass sich die Cp-Ringe genauso leicht gegeneinander verdrehen lassen, wie das bei Ferrocen der Fall ist.

### 3.2.2 Verschiebung der Cp-Ringe

Abbildung 3.18 zeigt die Ergebnisse eines „RPES-scans“ für die  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation von FDT, bei dem die Abstände der beiden Cp-Ringe vom Eisenatom ( $Cp1Fe$  bzw.  $Cp2Fe$ ) variiert worden sind. Eine Verbiegung der Cp-Ringe wurde dabei ausgeschlossen. Dargestellt ist für verschiedene Werte von  $Cp1Fe$  die Gesamtenergie relativ zum Minimum als Funktion von  $Cp2Fe$ . Letzteres ist im vorhergehenden Abschnitt für die  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation erhalten worden. Die eingezeichneten Kurven sind „gefittete“ kubische Splines. Die gestrichelten Kurven bzw. die nach unten zeigenden Dreiecke gehören dabei von oben nach unten zu Werten für  $Cp1Fe$ , die monoton wachsend kleiner sind als der Gleichgewichtsabstand  $Cp1Fe=1,63 \text{Å}$ . Entsprechendes gilt für die strichpunktierten Kurven bzw. die nach oben zeigenden Dreiecke von unten nach oben und Werten für  $Cp1Fe$ , die monoton wachsend größer sind als der Gleichgewichtsabstand. Die durchgezogene Kurve gehört zur symmetrischen Veränderung beider Abstände  $Cp1Fe$  und  $Cp2Fe$  um den Gleichgewichtsabstand.

Die notwendigen Energien zur Veränderung des Gleichgewichtsabstands liegen im eV-Bereich

**Abbildung 3.19:**

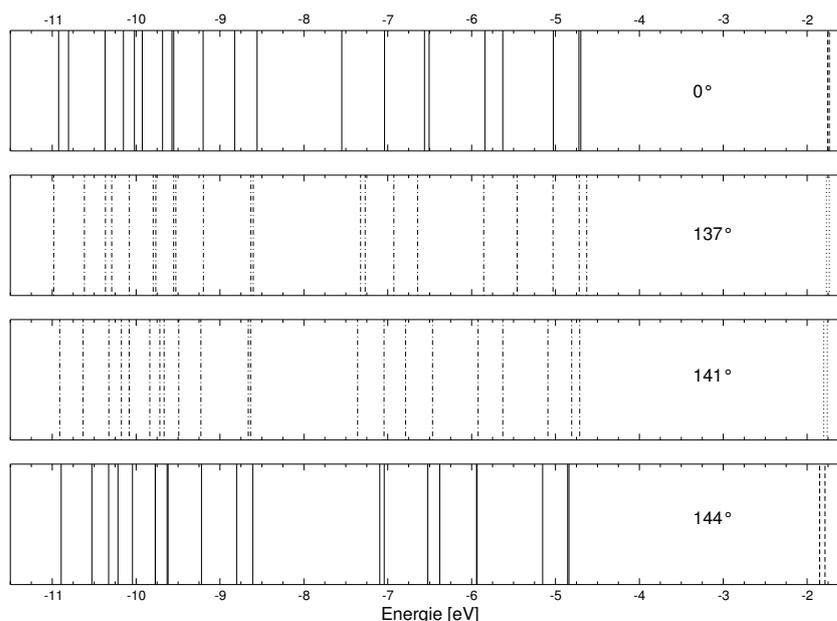
Potentialkurven für die Verbiegung eines Cp-Ringes gegenüber der Molekülachse bei Ferrocen-1,1'-dithiol (PW91).

und sind sogar noch größer als die diejenigen, die zur Veränderung der Haptizität bei Ferrocen benötigt werden (vgl. Tabelle 3.2). Sie werden daher auch für die anderen Konformationen nicht wesentlich anders aussehen. Eine Veränderung des Abstands der Cp-Ringe zum Eisenatom ist daher als mögliche Deformation des Moleküls bei der Adsorption, insbesondere auf einer Oberfläche, äußerst unwahrscheinlich.

### 3.2.3 Verbiegung der Cp-Ringe

Völlig analog zum vorhergehenden Abschnitt sind in Abbildung 3.19 die Ergebnisse eines weiteren zweidimensionalen „RPES-scans“ für die  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ -Konformation aufgetragen. Bei diesem wurden die beiden Cp-Ringe einzeln um die Winkel  $\angle\text{Cp1}$  bzw.  $\angle\text{Cp2}$  aus ihrer in Abschnitt 3.2.1 ermittelten Gleichgewichtslage ausgelenkt. Eine Änderung ihrer Abstände zum Eisenatom,  $\text{Cp1Fe}$  bzw.  $\text{Cp2Fe}$ , wurde dabei nicht zugelassen.

Die durchgezogene Kurve für die symmetrische Verbiegung beider Cp-Ringe ist sehr viel flacher als diejenige für die Verbiegung der Cp-Ringe und vergleichbar mit Ergebnissen aus der Literatur für einige Ferrocenderivate (für einen sehr viel kleineren Winkelbereich) [11]. Für Verformungen von FDT bei der Adsorption auf einer Oberfläche kommt dieser Freiheitsgrad daher durchaus in Frage, wenn energetisch günstige Adsorptionsplätze (für die beiden Thiolgruppen) nicht auch durch die (leichtere) Verdrehung der beiden Cp-Ringe erreicht werden können. Dies ist insbesondere bei der Adsorption auf einer Oberfläche der Fall.

**Abbildung 3.20:**

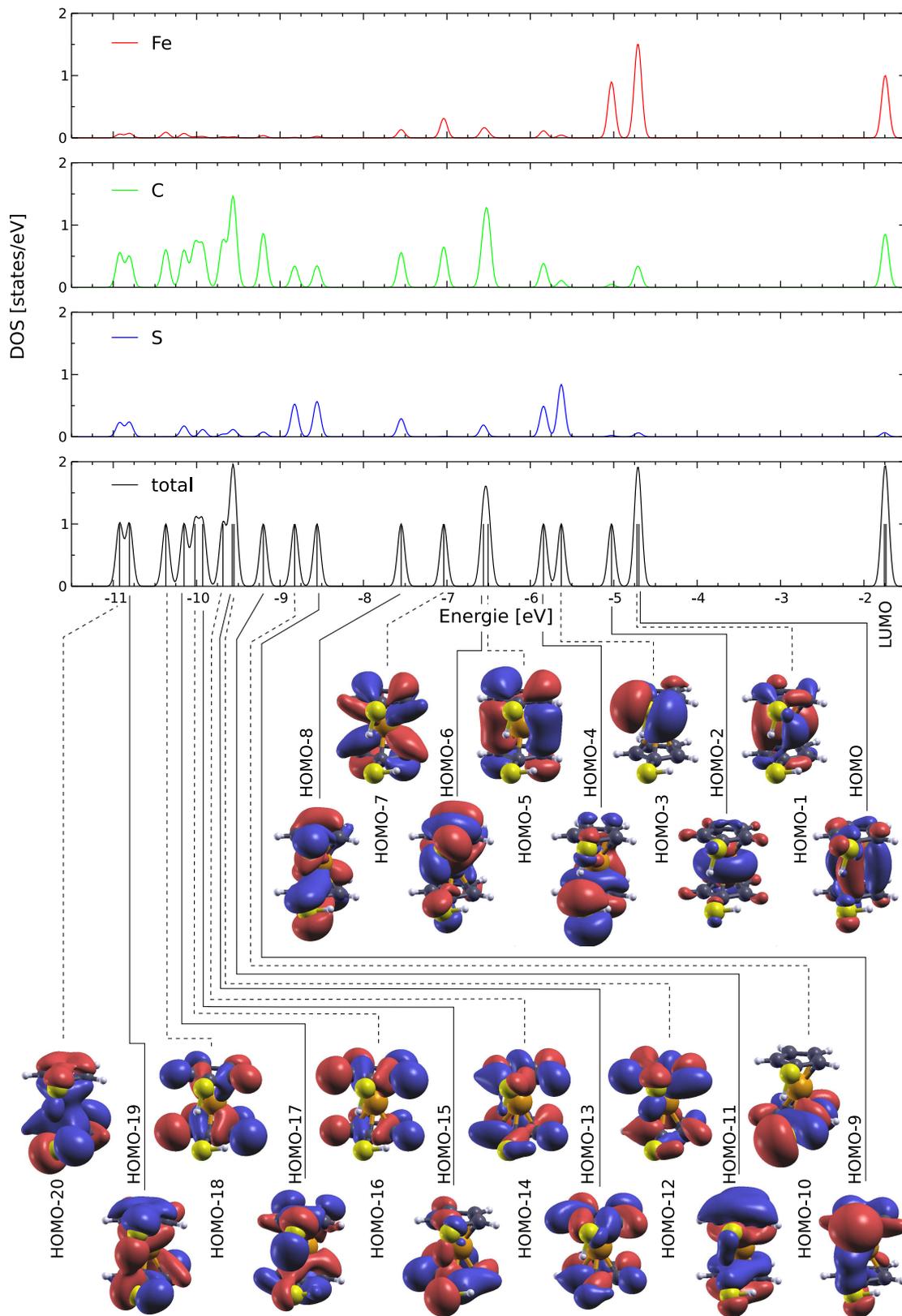
Spektrum der Kohn-Sham-Eigenwerte bis  $-11,5\text{eV}$  von Ferrocen-1,1'-dithiol für verschiedene Drehwinkel zwischen den beiden Cp-Ringen.

### 3.2.4 Elektronische Struktur

Bei der Analyse der elektronischen Struktur von FDT wurde genau wie in Abschnitt 3.1.3 bei Ferrocen vorgegangen. Vergleichsdaten aus der Literatur liegen für dieses Molekül nicht vor. Abbildung 3.20 zeigt das Spektrum der Kohn-Sham Eigenwerte für dieses Molekül für die  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ ,  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Fe}}(137^\circ)$ ,  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(141^\circ)$  und  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(144^\circ)$ -Konformationen im Energiebereich bis  $-11,5\text{eV}$ . Getrichelte bzw. gepunktete Linien kennzeichnen genau wie in Abbildung 3.10 unbesetzte Kohn-Sham Orbitale. Im Gegensatz zu Ferrocen sind die Entartungen aufgehoben, wenngleich einige Orbitale dabei nur um ein paar hundertstel eV auseinander liegen. Insgesamt ist der Einfluss der geometrischen Struktur auf die elektronische Struktur sehr ausgeprägt. Für molekulare Elektronik mit FDT ist z.B. besonders interessant, dass sich die Position des HOMOs um mehrere zehntel eV verschieben kann und seine (vom Ferrocen herrührende) Entartung dabei unterschiedlich stark aufgehoben wird.

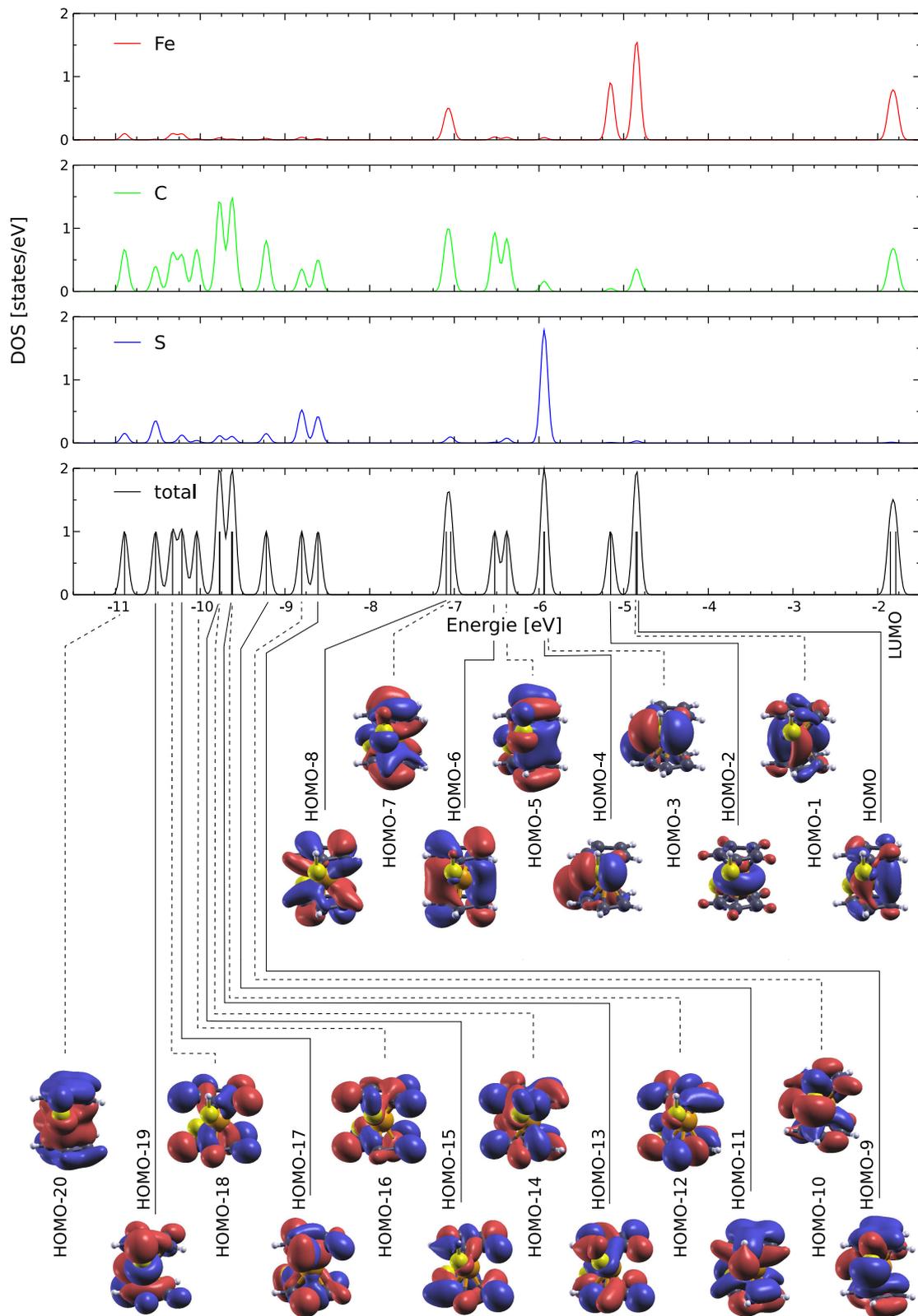
In den Abbildungen 3.21 bzw. 3.22 ist (analog zu den Abbildungen 3.11 bzw. 3.12) die Zusammensetzung und das Aussehen der Kohn-Sham Orbitale von der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ - bzw. von der  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(144^\circ)$ -Konformationen dargestellt. Bei der Zusammensetzung wurden aus den gleichen Gründen wie in Abschnitt 3.1.3 die Anteile der Wasserstoffatome weggelassen, nicht jedoch die hier neu hinzugekommenen Schwefelatome. Schließlich werden Orbitale, an denen die letzteren beiden beteiligt sind, für die Wechselwirkung mit der Oberfläche verantwortlich sein. Die räumlichen Darstellungen der Kohn-Sham Orbitale zeigen wiederum Isoflächen, auf denen die entsprechenden Wellenfunktionen auf den Wert  $0,025$  (mal  $\text{Volumen}^{\frac{1}{2}}$ ) abgefallen sind.

Wie schon beim Ferrocen ist das HOMO ein delokalisiertes Orbital, das durch Beiträge von



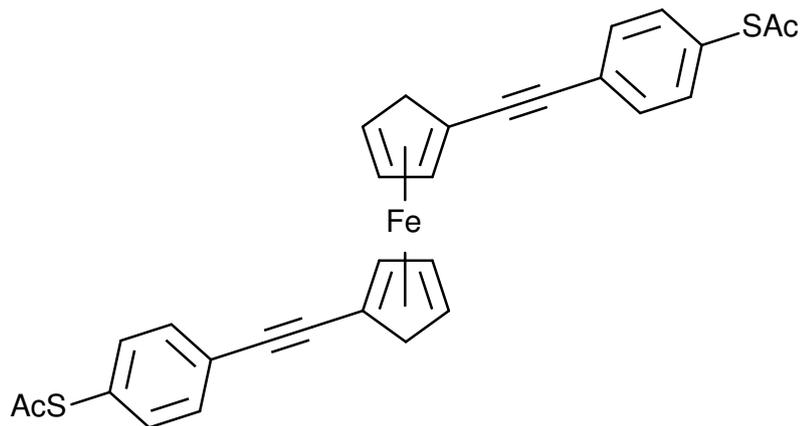
**Abbildung 3.21:**

Kohn-Sham Orbitale von Ferrocen-1,1'-dithiol für  $\varphi = 0^\circ$  bis  $-11,5\text{eV}$  und ihre Zusammensetzung aus Fe, C und S.



**Abbildung 3.22:**

Kohn-Sham Orbitale von Ferrocen-1,1'-dithiol für  $\varphi = 144^\circ$  bis  $-11,5\text{eV}$  und ihre Zusammensetzung aus Fe, C und S.

**Abbildung 3.23:**

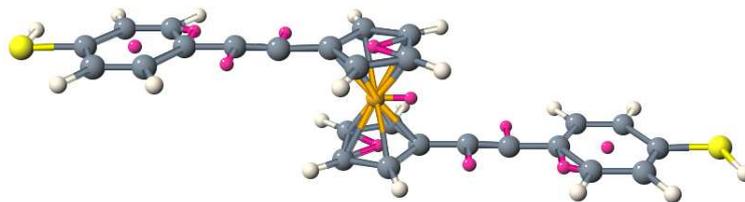
Struktur von eines 1,1'-Dialkynylferrocens (schematisch, aus [134]). Die Schwefelatome an den Enden sind durch Acetatgruppen (Ac) geschützt.

den  $d$ -Orbitalen des Eisenatoms und den  $\pi$ -Orbitalen der Cp-Ringe dominiert wird und bei den beiden dargestellten Konformationen (nahezu) zweifach entartet ist. In sehr geringem Maße (bei  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$  noch deutlicher als bei  $H_{Cp}H_{Cp}(144^\circ)$ ) gibt es auch Beiträge von den Schwefelatomen, was sich vorteilhaft auf den Ladungstransport durch das Molekül mit Hilfe dieses Orbitals auswirken sollte. In den meisten Modellen werden diese für die Kopplung zu den Kontakten verantwortlichen Teile des Moleküls als Tunnelbarriere angesehen (vgl. Abbildung 1.2 bzw. [9]). In Kapitel 1.2 wird dies anhand der Ergebnisse für das auf der Silberoberfläche adsorbierte FDT genauer untersucht.

### 3.3 1,1'-Dialkynylferrocen

Das 1,1'-Dialkynylferrocen (DAF), dessen Struktur in Abbildung 3.23 schematisch dargestellt ist, ist Baustein des in Kapitel 1 beschriebenen „Zollstockmoleküls“ (s. Abb. 1.3). Die Synthese ist in [134] beschrieben. An den beiden Molekülenden befinden sich an Stelle von Thiolgruppen (-SH) noch Thioacetatgruppen (-S-Ac), welche weniger reaktiv sind als die SH-Gruppen und daher verhindern sollen, dass zwei DAF-Moleküle sich zu einem Dimer verbinden. Die Schwefelatome sollten dann beim Aufbringen der Moleküle auf eine Gold- oder Silberoberfläche entschützt werden (in-situ Entschützung). Oligophenylethynylene (OPEs) konnten mit dieser Vorgehensweise schon erfolgreich auf Goldoberflächen adsorbiert werden [127].

Experimentell hat dies hier jedoch sehr große Schwierigkeiten bereitet. Bei der Synthese von DAF wird an einigen Stellen mit Iodverbindungen gearbeitet, von denen Reste noch im hergestellten DAF-Pulver als Verunreinigungen im Prozentbereich enthalten sind. Diese passivieren die Metalloberfläche, bevor DAF-Moleküle Bedeckungen erreichen können, die überhalb der Nachweisgrenze von XPS-Messungen liegen. Um dies zu verhindern, sind Verunreinigungsgrade des synthetisierten DAFs im ppm-Bereich notwendig, woran momentan

**Abbildung 3.24:**

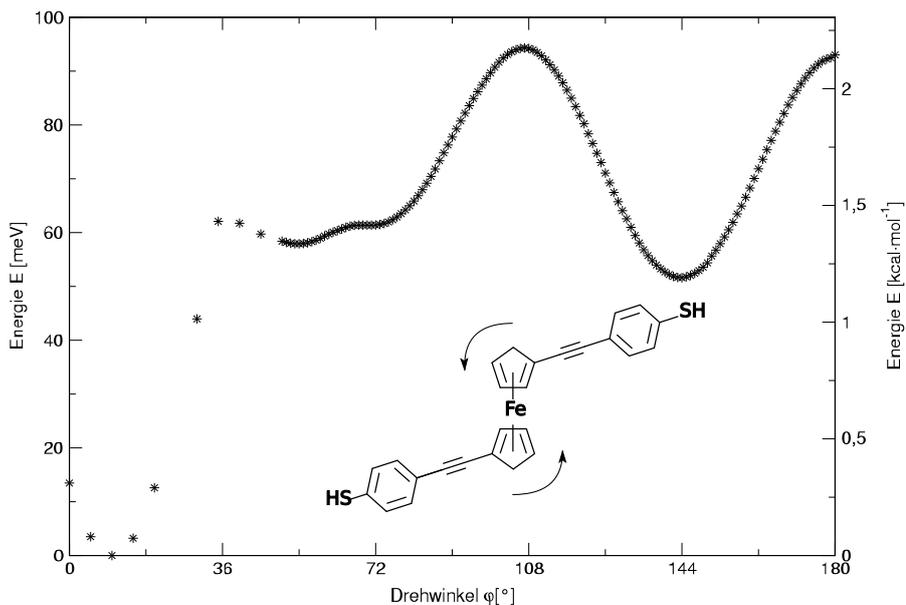
Startgeometrie (einschließlich Dummy-Atomen) für das 1,1'-Dialkynylferrocens aus Abbildung 3.23, bei dem die Thioacetatgruppen (SAC) durch Acetatgruppen (Ac) ersetzt worden sind.

gearbeitet wird. Da parallel dazu die Synthese von Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) gelungen ist, welche ohne störendes Iod auskommt, hat sich (wie schon in Abschnitt 3.2 beschrieben) das experimentelle Interesse im Rahmen dieses Projektes stark auf dieses Molekül verlagert.

Die Molekülgeometrie wurde auch hier mit Hilfe von internen Koordinaten beschrieben. Die verwendete Startgeometrie mit Dummy-Atomen ist in Abbildung 3.24 dargestellt. Neben den bereits vorher bei der Ferroceneinheit verwendeten sind einige weitere „Dummies“ hinzugekommen. Die linearen Ethynyl-Brücken zum Beispiel bereiten ohne Verwendung von Dummy-Atomen einige technische Schwierigkeiten: (Bindungs-) Winkel „laufen“ sonst leicht aus dem erlaubten Bereich ( $0^\circ$  bis  $180^\circ$ ) heraus. Zur Reduzierung der Zahl der Freiheitsgrade wurden die Thioacetatgruppen durch die Thiolgruppen ersetzt, was auf das „Zollstockverhalten“ keinen nennenswerten Einfluss haben sollte. Um weiteren Rechenaufwand bei Geometrieoptimierungen zu sparen, wurden die Haptizität des Eisenatoms der Ferroceneinheit auf  $\eta^5$  fixiert, was nach Abschnitt 3.1.2 gerechtfertigt ist. Basierend auf den guten Ergebnissen für Ferrocen und FDT wurde hier ausschließlich das PW91-Funktional verwendet. Für die in Abbildung 3.24 dargestellte Konformation beträgt die Länge des Moleküls nach der Geometrieoptimierung  $19.8\text{\AA}$ ; die beiden Schwefelatome haben dabei einen Abstand von  $20.1\text{\AA}$  zueinander.

Abbildung 3.25 zeigt eine Potentialkurve  $E(\varphi)$  („RPES-scan“) für das schon angesprochene „Zollstockverhalten“: Ein Seitenarm wurde ausgehend von  $\varphi = 180^\circ$  („ausgestreckte“ Seitenarme, wie in Abbildung 3.24) auf den anderen zuge dreht. Drehachse war dabei die Achse durch die Zentren der beiden Cp-Ringe und das Eisenatom der Ferroceneinheit. Wie in den vorangegangenen Abschnitten sind alle Energien wieder relativ zur energetisch günstigsten Konfiguration angegeben. Für  $180^\circ$  bis  $50^\circ$  wurden  $1^\circ$ -Schritte verwendet. (Spätestens) Ab  $50^\circ$  wird die Wechselwirkung zwischen den beiden Seitenarmen so stark, dass nur noch in  $5^\circ$ -Schritten weitergerechnet werden konnte. Die einzelnen Geometrieoptimierungen benötigten nun wesentlich mehr Schritte – der Rechenaufwand für den Bereich von  $50^\circ$  bis  $0^\circ$  betrug auch so immer noch mehr als eine Woche.

Von  $180^\circ$  bis etwa  $72^\circ$  zeigt sich das schon beim FDT beobachtete Verhalten: Da es in diesem Bereich noch keine Wechselwirkung zwischen den Seitenarmen gibt, verhält sich das Molekül hier wie das einfache Ferrocen. Bei  $144^\circ$  und  $72^\circ$  befinden sich lokale Minima, da dort die Cp-Ringe in einer „eclipsed“-Konfiguration vorliegen. Bei  $180^\circ$  und  $108^\circ$  liegen lokale Maxima (Cp-Ringe in „staggered“-Konfiguration). Die Größe der Rotationsbarriere



**Abbildung 3.25:**

Potentialkurve  $E(\varphi)$  für die molekulinterne Rotation der „Seitenarme“ um die Achse durch die Zentren der Cp-Ringe und das Eisenatom der Ferroceneinheit

liegt bei 40meV für das Minimum bei  $144^\circ$  und bei rund 35meV für das Minimum bei  $72^\circ$ . Spätestens ab  $70^\circ$  setzt die Wechselwirkung zwischen den beiden Seitenketten ein. Ob Dichtefunktionaltheorie diesen Bereich überhaupt richtig beschreiben kann, ist fraglich, denn die Wechselwirkung zwischen den beiden Seitenarmen wird dominiert durch das „ $\pi$ -Stacking“, die Wechselwirkung der  $\pi$ -Systeme der beiden Benzolringe. Diese dispersive Wechselwirkung ist zwar prinzipiell in DFT enthalten, wird aber durch die heute verfügbaren Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional nur unzureichend beschrieben (vgl. Abschnitt 2.2.3). Empirische Erweiterungen können dies verbessern, sind allerdings bisher nur in wenigen Programmpaketen implementiert [34, 97].

Auf eine Analyse der elektronischen Struktur wurde angesichts dieser Unsicherheiten und der (momentan) geringen Bedeutung für den experimentellen Teil dieses Projekts verzichtet.



## 4 Adsorption auf Ag(111)

Abstract: How thiols and disulfides bind to gold surfaces to form self-assembled monolayers is a long-standing open question. In particular, determining the nature itself of the anchor groups and of their interaction with the metal is a priority issue, which has so far been approached only with oversimplified models. [...]

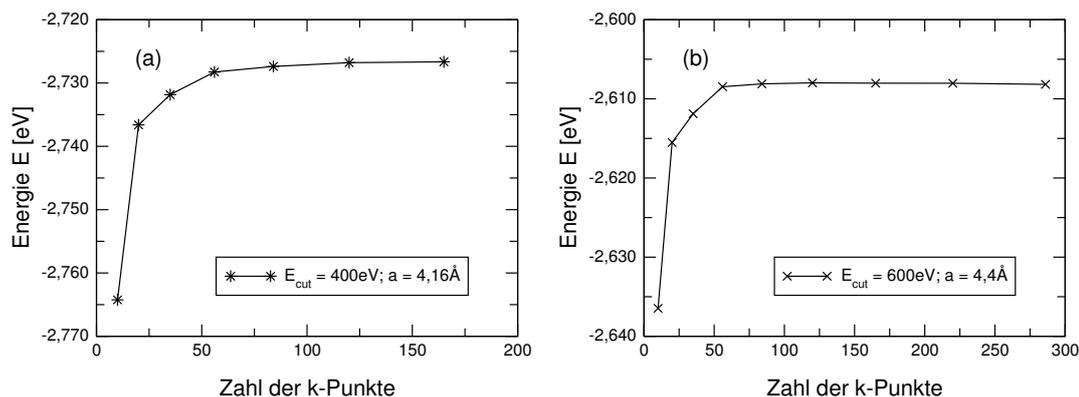
It is established that dissociation is clearly favored for the disulfide with subsequent formation of strongly bound thiolates, in agreement with experimental evidence, whereas thiolates resulting from S-H bond cleavage in thiols can coexist with the adsorbed „intact” species and become favored if accompanied by the formation of molecular hydrogen.

*Grönbeck et. al, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 3839–3842*

Beim Studium selbstorganisierter Schichten (Self Assembled Monolayers, SAMs) hat sich herausgestellt, dass Alkane mit einer Thiol-Gruppe am Ende der Kette ( $\text{HC}_3[\text{CH}_2]_x\text{CH}_2\text{SH}$ ) nach Adsorption eine sehr stabile Bindung zu einigen Metalloberflächen ausbilden, insbesondere zu Gold- und auch zu Silberoberflächen. Einen Überblick dazu liefert [130]. Für das Gebiet der molekularen Elektronik haben sich daher Gold-Schwefel-Bindungen zu einer Art „Standardbindung” entwickelt, durch die Moleküle zwischen zwei (Gold-) Kontakten „befestigt” werden (z.B. [111, 42]). Da die Kontakte im experimentellen Teil dieses Projekts jedoch auf Silber basieren [40], werden alle Rechnungen hier für (perfekte) Silber(111)-Oberflächen durchgeführt.

Über die Art der Bindung ist jedoch für Silberoberflächen noch weniger bekannt als für Goldoberflächen. Da Disulfide ( $\text{R-SS-R}'$ ) vergleichbare selbstorganisierte Schichten ausbilden [130], wird für hohe Bedeckungen auch bei DFT-Rechnungen (wie z.B. [132]) meist davon ausgegangen, dass die Thiolgruppen nach Abspaltung des Wasserstoffs Thiolat- an Stelle von Thiolbindungen zur Oberfläche ausbilden. Letztere liegen vor, wenn die Thiolgruppe intakt bleibt. Das Eingangszitat stammt aus einer DFT-Studie zur Adsorption von Methanthiol auf Au(111) im Submonolagenbereich [43]. Es verdeutlicht, dass insbesondere in diesem für molekulare Elektronik interessanten Bereich geringer Bedeckungen die Frage nach der Art der Bindung noch nicht abschließend beantwortet worden ist. Für Benzoldithiol zwischen zwei Au(111)-Oberflächen haben ab-initio-Rechnungen bereits gezeigt [122], dass Thiol- bzw. Thiolatbindung zwar nicht zu Unterschieden hinsichtlich der Größenordnung der Leitfähigkeit, wohl aber bei der energetischen Position von Leitfähigkeitskanälen führen. Entsprechende Auswirkungen sind für mesoskopische Modelle zu erwarten, in die die Stärke der Kopplung zur Oberfläche eingeht (z.B. [7]).

Diese Tatsache wurde in diesem Kapitel daher berücksichtigt. Es ist wie folgt gegliedert: Abschnitt 4.1 beschreibt die Bestimmung einiger rechnerischer Parameter anhand des Silberfestkörpers und der Ag(111)-Oberfläche, die dann für die weiteren Rechnungen verwendet worden sind. Ergebnisse zur Adsorption von Wasserstoff bzw. Methanthiol auf Ag(111)

**Abbildung 4.1:**

Gesamtenergie  $E$  des Silberfestkörpers in Abhängigkeit von der Zahl der (irreduziblen)  $\mathbf{k}$ -Punkte bei verschiedenen Abschneideenergien  $E_{\text{cut}}$  und Gitterkonstanten  $a$ .

werden in den Abschnitten 4.2 bzw. 4.3 dargestellt. Nach diesen Voruntersuchungen wird dann in Abschnitt 4.4 die Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT, vgl. Abschnitt 3.2) untersucht, mit dem im Rahmen dieses Projekts auch schon Leitfähigkeitsmessungen durchgeführt worden sind [40]. Nahezu alle Rechnungen in diesem Kapitel wurden mit Hilfe des Programmpakets VASP durchgeführt.

## 4.1 Silberfestkörper und Silberoberfläche

Da sich bei der Untersuchung von Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) in Abschnitt 3.2 das PW91-Funktional als gut geeignet herausgestellt hat, um sowohl die geometrische Struktur als insbesondere auch die elektronische Struktur dieses Moleküls zu beschreiben, wird bei allen folgenden VASP-Rechnungen nun ebenfalls dieses Austausch-Korrelationsfunktional verwendet. Zur effizienten Beschreibung der inneren und der Valenzelektronen mit dem vorliegenden „plane wave-code“ werden dabei an Stelle von Pseudopotentialen die in VASP enthaltenen PAW-Potentiale verwendet, welche momentan als State of the Art gelten (vgl. Abschnitt 2.3.2). Mit Hilfe dieser Potentiale wurde zunächst der (perfekte) Silberfestkörper („bulk“) modelliert, um daran einige Konvergenztests durchzuführen. Die Beschreibung seines fcc-Gitters erfolgte dabei unter Verwendung der primitiven Einheitszelle, welche durch die mit der Gitterkonstanten  $a$  skalierten Gittervektoren  $\mathbf{a}_1 = (\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ ,  $\mathbf{a}_2 = (0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$  und  $\mathbf{a}_3 = (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$  aufgespannt wird. Auf diese Weise enthält die (periodisch fortgesetzte) Einheitszelle nur ein Silberatom, welches am Ursprung dieser Einheitszelle platziert wurde. Zudem stimmt die Gitterkonstante mit derjenigen für die konventionelle fcc-Einheitszelle überein.

### 4.1.1 k-Punkte

Das verwendete  $\mathbf{k}$ -Punkte-Gitter, das zur Approximation der Integration über die Brillouin-Zone verwendet wird (vgl. Abschnitt 2.3.2), hat großen Einfluss auf die Konvergenz der

$X$	5	7	9	11	13	15	17	19	21
$Z_{\mathbf{k}}$	10	20	35	56	84	120	165	220	286

**Tabelle 4.1:**

$\mathbf{k}$ -Punkte-Gitter der Form  $X \times X \times X$  nach Monkhorst und Pack [89] und die entsprechende Zahl  $Z_{\mathbf{k}}$  irreduzibler  $\mathbf{k}$ -Punkte für das Silber „bulk“-System.

Gesamtenergie des untersuchten Systems. In Letztere gehen in VASP bestimmte atomare Referenzenergien<sup>1</sup> ein, sodass dieser Wert selbst keine direkte physikalische Bedeutung hat. In den Abbildungen 4.1(a) und 4.1(b) ist die Gesamtenergie  $E$  eines Silber „bulk“-Systems für zwei verschiedene Abschneideenergien  $E_{cut}$  (vgl. Abschnitt 2.3.2) und Gitterkonstanten  $a$  in Abhängigkeit von der Zahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte dargestellt. Letztere wurde durch Monkhorst-Pack-Gitter [89] der Form  $X \times X \times X$  mit  $X \in [5; 21] \cap 2\mathbb{N} + 1$  vorgegeben; die jeweils zugehörige Zahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte im irreduziblen Teil der ersten Brillouin-Zone ist (für dieses System) in Tabelle 4.1 angegeben. In beiden Fällen ist die Gesamtenergie bei der Verwendung von 56  $\mathbf{k}$ -Punkten (bzw. eines  $11 \times 11 \times 11$  Gitters nach Monkhorst und Pack) bis auf 1meV konvergiert. Für den größeren Basissatz (auf Grund höherer Abschneideenergie) ist dies sogar schon bei 35  $\mathbf{k}$ -Punkten der Fall ( $9 \times 9 \times 9$  Gitter). Im Folgenden wird daher ein  $11 \times 11 \times 11$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter zur Bestimmung einer optimalen Abschneideenergie  $E_{cut}$  und Gitterkonstanten  $a$  verwendet. Basierend auf den Ergebnissen in Abbildung 4.1 sollten sich beide Parameter weitgehend ohne Einflüsse auf die Konvergenz bezüglich der  $\mathbf{k}$ -Punkte variieren lassen. Das  $11 \times 11 \times 11$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter ist auch schon bei Verwendung des in VASP enthaltene Pseudopotentials für Silber als „optimal“ für Beschreibung des Festkörpers identifiziert worden [76].

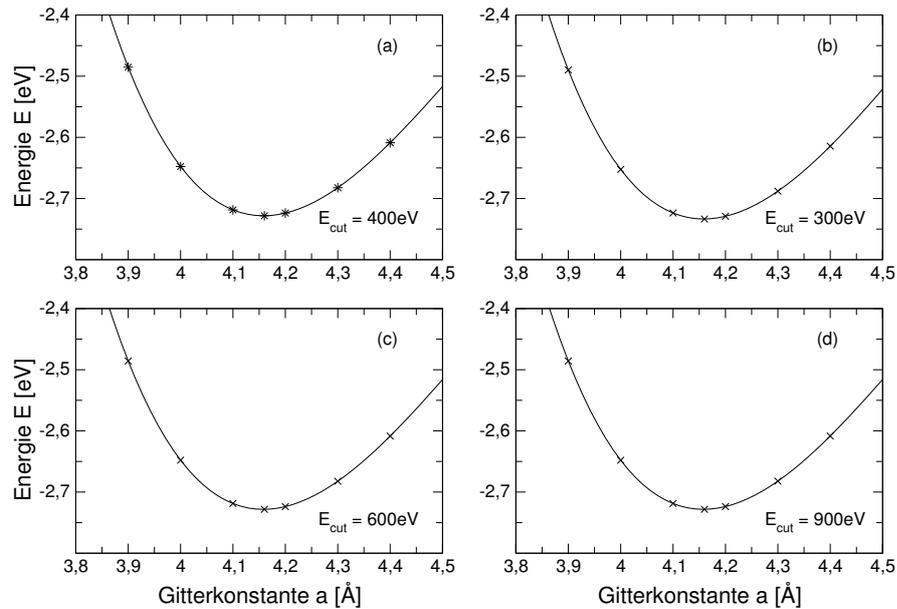
#### 4.1.2 Abschneideenergie und (Gleichgewichts-) Gitterkonstante

Ausgangspunkt für alle weiteren Rechnungen ist die Bestimmung einer optimalen Abschneideenergie  $E_{cut}$  sowie der Gleichgewichtsgitterkonstanten  $a_0$  des Silberfestkörpers für diese Energie.  $E_{cut}$  muss groß genug sein, um in Verbindung mit dem PAW-Potential für Silber konvergierte Gesamtenergien zu liefern. Sonst ist der Basissatz aus ebenen Wellen (vgl. Abschnitt 2.3.2) zur zuverlässigen Beschreibung von Silber zu klein. Je größer  $E_{cut}$  gewählt wird, desto größer ist jedoch auch der notwendige Rechenaufwand. Von den VASP Entwicklern wird für das PAW-Potential für Silber eine Abschneideenergie von 250eV empfohlen. Erfahrungen mit dem Pseudopotential haben jedoch gezeigt [76], dass die empfohlenen Werte nur eine für hohe Geschwindigkeit ausgelegte „sehr minimale“ untere Grenze darstellen.<sup>2</sup> Aus den Abbildungen 4.2(a) bis 4.2(d) ist jedoch ersichtlich, dass die Gesamtenergie des Silber „bulk“-Systems für verschiedene Gitterkonstanten  $a$  schon bereits bei  $E_{cut} = 300\text{eV}$  konvergiert ist. Da jedoch für Kohlenstoff, einen der Hauptbestandteile der Ferrocen-Moleküle, eine Abschneideenergie von 400eV empfohlen wird, wurde dieser Wert für die folgenden Rechnungen verwendet.

Die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$  ist diejenige Gitterkonstante, bei der die Gesamtenergie (für unverändertes  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter und konstante Abschneideenergie  $E_{cut}$ ) minimal wird,

<sup>1</sup>Woher genau diese Referenzenergien stammen, ist leider auch in [65] nicht genauer dokumentiert.

<sup>2</sup>Für das Pseudopotential werden 180eV empfohlen, 300eV wurden hingegen in [76] verwendet.



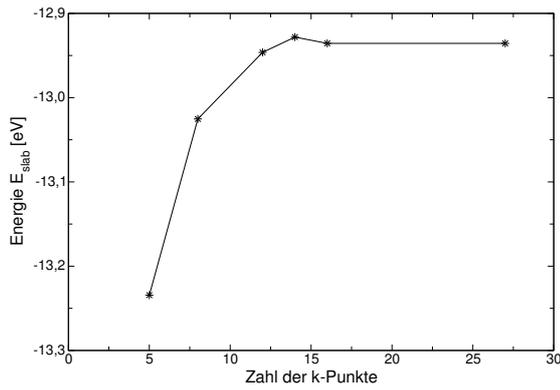
**Abbildung 4.2:**

Gesamtenergie  $E$  des Silberfestkörpers als Funktion der Gitterkonstante  $a$  bei verschiedenen Abschneideenergien  $E_{cut}$ . Für die Gleichgewichtsgitterkonstante ergibt sich in allen vier Fällen  $a_0 = 4,16$ Å.

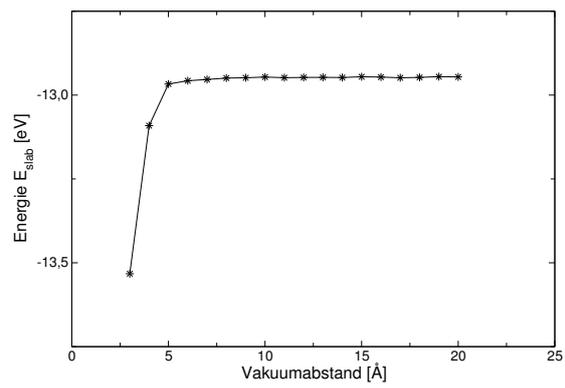
d.h. die Anordnung der Silberatome zum Silberfestkörper in dem gewählten Raumgitter also am günstigsten ist. Da die Gesamtenergie in jeder der Abbildungen 4.2(a) bis 4.2(d) bereits konvergiert ist, beträgt die Gleichgewichtsgitterkonstante  $a_0$  bei allen dortigen Abschneideenergien  $4,16$ Å. Bei Verwendung des Pseudopotentials für Silber ergibt sich der gleiche Wert [76]. Der experimentelle Wert liegt bei  $4,09$ Å [62], sodass eine Abweichung nach oben um  $1,7\%$  besteht. Dies entspricht den generellen Erfahrungen mit gradientenkorrigierten Austausch-Korrelationsfunktionalen: Während die lokale Dichte-Näherung (LDA) zum Überschätzen der Bindungsstärke neigt, wird dieses Verhalten durch gradientenbasierte Näherungen (GGA) zu stark korrigiert. Dementsprechend ergeben sich (ein wenig) zu große Gitterkonstanten.

### 4.1.3 Oberfläche

**Kleiner „slab“ ( $1 \times 1 \times 2 + 3 + 10$ Å)** Die Entwicklung in ebene Wellen (siehe (2.52) in Abschnitt 2.3.2) erfordert die Verwendung sogenannter „slabs“ zur Simulation von Oberflächen. Diese bestehen aus großen Einheitszellen, Superzellen genannt, welche nur zu einem Teil durch die Atome ausgefüllt werden, die die Oberfläche ausmachen - der Rest ist ein Vakuumbereich (vgl. Abbildung 4.5). Auch solche Superzellen werden gemäß den (Translations-) Vektoren, die sie aufspannen, periodisch fortgesetzt. Simuliert werden also unendlich viele Oberflächen, die durch die Vakuumbereiche voneinander getrennt werden. Wenn die letzteren groß genug sind, gibt es aber praktisch keine Wechselwirkung zwischen ihnen, sodass man praktisch Ergebnisse für ein einziges Paar von Oberflächen erhält. Wie in Abbildung 4.5

**Abbildung 4.3:**

Gesamtenergie  $E$  des kleinen „slab“ ( $1 \times 1 \times 2 + 3 + 10 \text{Å}$ ) in Abhängigkeit von der Zahl der (irreduziblen)  $\mathbf{k}$ -Punkte

**Abbildung 4.4:**

Gesamtenergie  $E$  des kleinen „slab“ ( $1 \times 1 \times 2 + 3 + 10 \text{Å}$ ) in Abhängigkeit des Vakuumabstands ( $9 \times 9 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter)

$X$	5	7	9	10	11	15
$Z_{\mathbf{k}}$	5	8	12	14	16	27

**Tabelle 4.2:**

$\mathbf{k}$ -Punkte-Gitter der Form  $X \times X \times 1$  nach Monkhorst und Pack [89] und die entsprechende Zahl  $Z_{\mathbf{k}}$  irreduzibler  $\mathbf{k}$ -Punkte für den kleinen „slab“ ( $1 \times 1 \times 2 + 3 + 10 \text{Å}$ ).

dargestellt, erstreckt sich der Vakuumbereich der „slabs“ im Folgenden immer nach oben (in die positive  $z$ -Richtung).

Bei der Verwendung von atomzentrierten Basisfunktionen „kostet“ Vakuum keine zusätzlichen Computer-Ressourcen. Bei der Entwicklung in ebene Wellen hingegen führt die Vergößerung der Einheitszelle hingegen (umgekehrt proportional) zu kleineren Abständen der Gitterpunkte im  $\mathbf{k}$ -Raum, sodass für eine konstante Abschneideenergie gemäß (2.53) in Abschnitt 2.3.2 mehr ebene Wellen, also ein größerer Basissatz, benötigt werden. Dementsprechend größer werden die Matrizen in (2.54), was zu mehr Arbeitsspeicher und CPU-Zeit führt. Um davon zu profitieren, dass Differenzen von Energien im allgemeinen schneller als die absoluten Werte konvergieren, sollten solche Differenzen (wo immer möglich) unter Verwendung von Einheitszellen gleicher Größe gebildet werden, damit für die beiden absoluten Werte der gleiche Basissatz verwendet worden ist. Dies wird im Folgenden bei der Bestimmung von Adsorptionsenergien, Bindungsenergien oder Energiebilanzen generell berücksichtigt.

Wenn der Vakuumbereich groß genug ist, ist die Periodizität in  $z$ -Richtung so stark gestört, dass es in dieser Richtung keine Dispersion mehr gibt. In diesem Fall genügt die Verwendung von  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gittern mit nur einem  $\mathbf{k}$ -Punkt in dieser Richtung. Analog zum „bulk“ wurden zunächst die Konvergenz der Gesamtenergie in Abhängigkeit von der Zahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte untersucht. Dafür wurde ein kleiner „slab“ verwendet, der nur aus je einem Atom in lateraler Richtung in insgesamt 5 Schichten und  $10 \text{Å}$  Vakuum bestand (Notation:  $1 \times 1 \times 2 + 3 + 10 \text{Å}$ ). Die

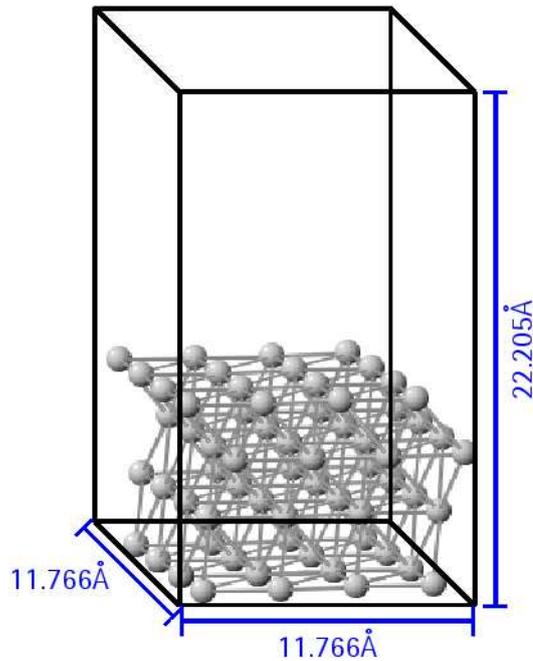
Translationsvektoren der entsprechenden Superzelle lauten

$$\begin{aligned}
 \mathbf{a}_1 &= 1 \cdot (a_{surf}, 0, 0) \\
 \mathbf{a}_2 &= 1 \cdot \left( \underbrace{\cos(120^\circ)}_{-\frac{1}{2}} \cdot a_{surf}, \underbrace{\sin(120^\circ)}_{\frac{\sqrt{3}}{2}} \cdot a_{surf}, 0 \right) \\
 \mathbf{a}_3 &= 4 \cdot (0, 0, d) + (0, 0, 10\text{\AA})
 \end{aligned} \tag{4.1}$$

wobei die Oberflächengitterkonstante  $a_{surf} = 2,942$  und der Schichtabstand  $d = 2,402$  verwendet worden sind, die sich beide aus der Gleichgewichtsgitterkonstanten aus dem vorhergehenden Absatz  $a_0 = 4,16\text{\AA}$  ergeben. Abbildung 4.3 zeigt die Ergebnisse, Tabelle 4.2 die Zuordnung der  $\mathbf{k}$ -Punkt-Zahlen  $Z_{\mathbf{k}}$  zu den entsprechenden  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gittern. Bei einem  $11 \times 11 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter ist die Gesamtenergie offenbar auf 1meV konvergiert. Auch die Abhängigkeit vom Vakuumabstand wurde untersucht. Die Ergebnisse (für ein  $9 \times 9 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter) sind in Abbildung 4.3 dargestellt.  $10\text{\AA}$  sind demnach mehr als ausreichend. Eine Idee für einen sinnvollen Vakuumabstand haben vorher durchgeführte Rechnungen für ein Silberatom geliefert. Wiederum musste dabei auf Grund der Entwicklung in ebene Wellen eine Einheitszelle mit (ausreichend) Vakuum verwendet werden, nur hier natürlich in allen 3 Raumrichtungen. Das gleiche gilt auch für die in den folgenden Abschnitten mit VASP berechneten Moleküle. Für das Silberatom hat sich herausgestellt, dass der Fehler in der Gesamtenergie, der durch Wechselwirkung mit den „periodischen Kopien“ entsteht, kleiner als 5meV ist, wenn eine würfelförmige Einheitszelle mit einer Kantenlänge von  $10\text{\AA}$  gewählt wird.

Da die Superzellen zur Beschreibung von Oberflächen nicht nur ein Atom (wie beim „bulk“) enthalten, müssen optimierte Positionen der Atome ausgehend von den vorgegebenen Startgeometrien bestimmt werden. Als Konvergenzkriterium werden im Folgenden dabei immer die Kräfte auf die (nicht fixierten) Atome verwendet: Sind diese kleiner als  $0.04\text{eV}/\text{\AA}$ , so wird die Geometrieoptimierung gestoppt. In VASP sind zwei verschiedene Algorithmen implementiert, nach denen die Positionen der Atome verändert werden können: Den RMM-DIIS-Algorithmus (Parameter  $\text{IBRION}=1$ ) [109] und das Verfahren konjugierter Gradienten (Parameter  $\text{IBRION}=2$ ). Alle Startgeometrien haben sich mit Hilfe des zweiten Algorithmus (bis zur Konvergenz nach dem zuvor genannten Kriterium) optimieren lassen. Eine schrittweise Optimierung mit Wechsel des Algorithmus hat sich nicht als vorteilhaft herausgestellt. Als „smearing“ kommt für die Geometrieoptimierungen nur das „smearing“ nach Methfessel und Paxton [88] in Frage (vgl. Abschnitt 2.3.2). Im Folgenden ausschließlich verwendet worden ist die Variante erster Ordnung („M+P1-smearing“) mit der von den VASP Entwicklern vorgeschlagenen Breite für Übergangsmetalle (Parameter  $\text{ISMEAR}=1$ ,  $\text{SIGMA}=0.2$ ). Die optimierte Silberoberfläche zeigt praktisch keine Veränderungen gegenüber dem „bulk“: Die Abstände der oberen (nicht fixierten) Schichten variieren nur um wenige hundertstel Ångström von denen im Festkörper, in Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen [54]. Genauere Details dazu finden sich in einer VASP-Studie über perfekte und defekte Ag(111)-Oberflächen [76]. An Stelle des PAW-Potentials wurde dort allerdings das in VASP enthaltene Pseudopotential für Silber verwendet. Die Oberflächenenergie  $\gamma$  berechnet sich aus

$$\gamma = \frac{E_{slab} - N_{slab} \cdot E_{bulk}}{A} \tag{4.2}$$

**Abbildung 4.5:**

„Slab“-Modell zur Beschreibung der Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol auf der Silber(111)oberfläche.

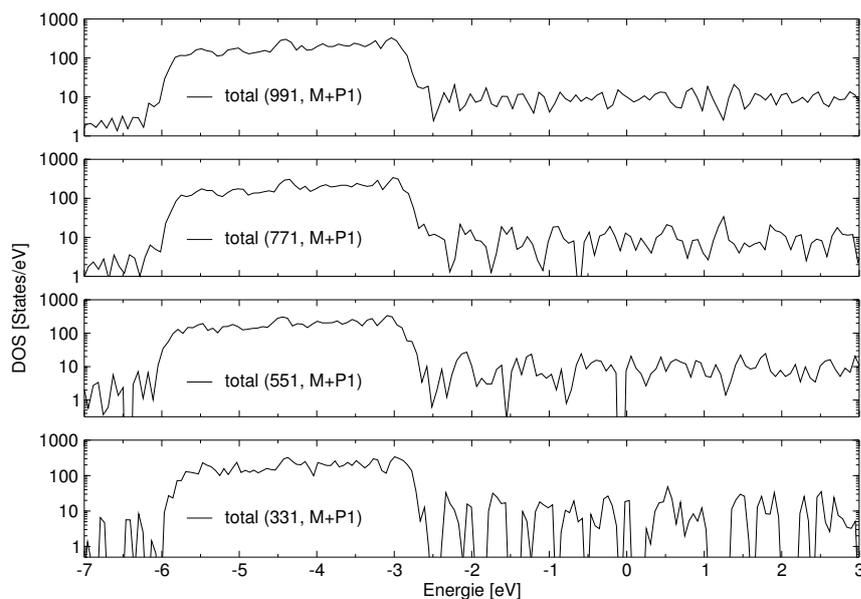
wobei  $E_{slab}$  bzw.  $E_{bulk}$  die berechneten Gesamtenergien des „slab“ und  $N_{slab}$  die Zahl der Atome in der „slab“-Superzelle (hier 5) bezeichnen. Mit dem  $9 \times 9 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter ergibt sich für die Oberflächenenergie ein Wert von  $\gamma = 0,347\text{eV}$  pro Oberflächenatom (bzw.  $0,743\text{Jm}^{-2}$ ), was ausgezeichnet mit den in [76] angegebenen Werten übereinstimmt. Die Abweichung vom dort genannten experimentellen Wert von  $0,55\text{eV}$  pro Oberflächenatom bleibt also auch bei Verwendung der PAW-Potentiale bestehen.

**Großer „slab“ ( $4 \times 4 \times 1 + 3 + 15 \text{Å}$ )** Für die Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) wird jedoch ein größerer „slab“ benötigt: Vier mal vier Atome in den durch die Translationsvektoren der einfachen Oberflächeneinheit zelle vorgegebenen Richtungen in insgesamt vier Schichten (Notation:  $4 \times 4 \times 1 + 3 + 15 \text{Å}$ ) und ein Vakuumabstand von  $15 \text{Å}$  haben sich als ein guter Kompromiss zwischen geringer Bedeckung (mit FDT) und benötigtem Rechenaufwand

	$3 \times 3 \times 1$	$5 \times 5 \times 1$	$7 \times 7 \times 1$	$9 \times 9 \times 1$
$Z_{\mathbf{k}}^{Ag}$	4	9	16	25
$Z_{\mathbf{k}}^{ads}$	5	13	25	41

**Tabelle 4.3:**

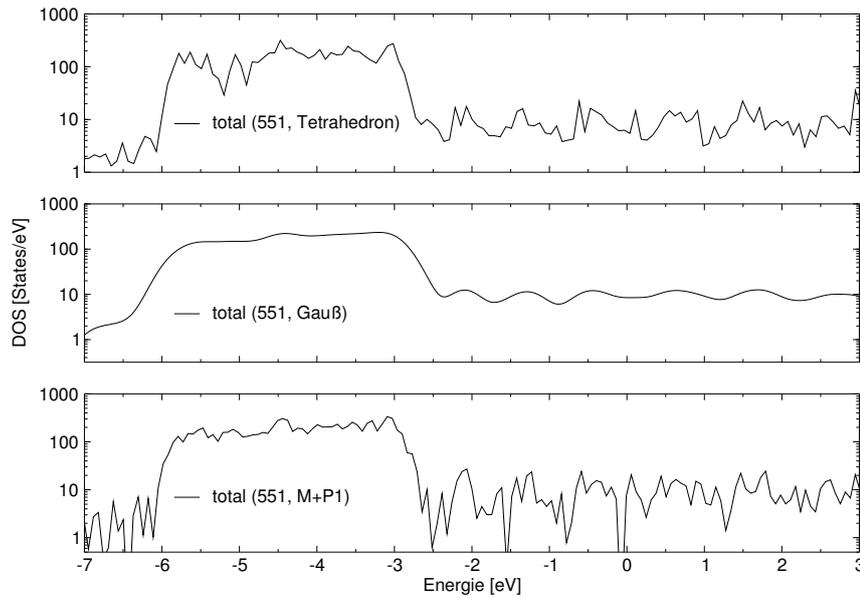
$\mathbf{k}$ -Punkte-Gitter nach Monkhorst und Pack [89] und die entsprechenden Zahlen  $Z_{\mathbf{k}}^{Ag}$  bzw.  $Z_{\mathbf{k}}^{ads}$  irreduzibler  $\mathbf{k}$ -Punkte für die reine Silberoberfläche ( $4 \times 4 \times 1 + 3 + 15 \text{Å}$ ) bzw. für die Adsorptionssysteme.

**Abbildung 4.6:**

Einfluss der  $\mathbf{k}$ -Punkte auf die Zustandsdichte der Ag(111)-Oberfläche bei smearing nach Methfessel und Paxton 1.Ordnung [88].

herausgestellt. Die entsprechende Superzelle ist in Abbildung 4.5 dargestellt. Die Translationsvektoren ergeben sich analog zu (4.1). Bei den Geometrieoptimierungen wurden die Positionen der Atome der untersten Schicht fixiert, um den idealen Festkörper zu simulieren. Da sich für den kleineren „slab“  $9 \times 9 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkte als ausreichend herausgestellt haben, wurde im Folgenden ein  $3 \times 3 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter bei Geometrieoptimierungen verwendet. Dies entspricht sogar einer noch etwas größeren „Punktdichte“ im  $\mathbf{k}$ -Raum. Kontrollrechnungen (für den optimierten großen „slab“ mit „M+P1-smearing“) haben gezeigt, dass Gesamtenergien damit bis auf etwa 0,1eV konvergiert sind. Dies ist angesichts der großen Zahl der Atome und der damit verbundenen Vervielfachung der methodenbedingten Fehler für VASP kein schlechter Wert. In Tabelle 4.3 sind die Zahlen der irreduziblen  $\mathbf{k}$ -Punkte für den hier verwendeten „slab“ ( $Z_{\mathbf{k}}^{Ag}$ ) und für die in Abschnitt 4.4.1 untersuchten Adsorptionssysteme ( $Z_{\mathbf{k}}^{ads}$ ) aufgelistet. Für das gleiche  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter ist  $Z_{\mathbf{k}}^{ads}$  auf Grund der bei den Adsorptionssystemen nicht mehr vorhandenen Symmetrie größer als das entsprechende  $Z_{\mathbf{k}}^{Ag}$ . Sie verdeutlichen, dass die Verwendung eines dichteren  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitters für die Geometrieoptimierungen schnell von mehreren Wochen (wie mit dem  $3 \times 3 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter benötigt) auf mehrere Monate hätte anwachsen lassen. Relative Unterschiede (Differenzen von Gesamtenergien) verschiedener Geometrien, auf die es bei diesen Optimierungen ankommt, sind ohnehin besser konvergiert. Dies wird auch in Abschnitt 4.4.1 für die dort berechneten Adsorptionsenergien noch einmal verifiziert. Für die Oberflächenenergie ergibt sich aus der mit dem  $3 \times 3 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter berechneten Wert für die Gesamtenergie für den großen „slab“ ein Wert von  $\gamma = 0,344\text{eV}$  pro Oberflächenatom (bzw.  $0,736\text{Jm}^{-2}$ ), was gut mit den entsprechenden Werten für den kleinen „slab“ ( $1 \times 1 \times 2 + 3 + 15\text{\AA}$ ) übereinstimmt. Die Oberflächenenergie ist also offenbar schon auf unter 5meV konvergiert.

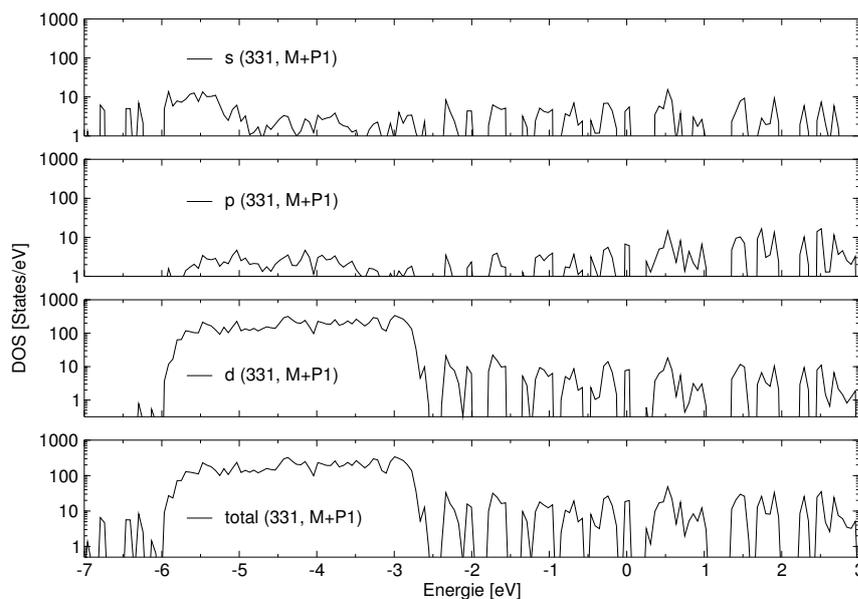
Eine für molekulare Elektronik im Rahmen dieses Projekts besonders wichtige Eigenschaft



**Abbildung 4.7:**  
verschiedene „smearings“ bei der Ag(111)-Oberfläche und  $5 \times 5 \times 1$   $k$ -Punkt-Gitter.

ist die elektronische Struktur der Adsorptionssysteme. Diese lässt sich mit VASP in Form von Zustandsdichten berechnen. Für die Auswertung ist dabei die Software `P4VASP` (Python für VASP) [31] trotz ihres noch recht frühen Entwicklungsstadiums sehr nützlich. Abbildung 4.6 zeigt den Einfluss der Zahl der  $k$ -Punkte bei „M+P1-smearing“ auf die (Gesamt-) Zustandsdichte des für die Beschreibung der Adsorption verwendeten „slabs“ ( $4 \times 4 \times 1 + 3 + 15 \text{ \AA}$ ). Der Energienullpunkt liegt (wie bei allen folgenden Zustandsdichtediagrammen) bei der Fermienergie, sodass die Fläche unter der Kurve der Gesamtzahl der durch VASP beschriebenen Elektronen entspricht. Bei dem verwendeten PAW-Potential von Silber sind dies 704 Elektronen (11 Elektronen pro Silberatom). Wie erwartet werden die berechneten Zustandsdichten mit zunehmender Zahl der  $k$ -Punkte immer „kontinuierlicher“. Qualitativ ändert sich jedoch nur wenig. Für die große Zahl der Adsorptionssysteme wurden aus (Rechen-) Zeitgründen nur Zustandsdichten mit  $3 \times 3 \times 1$   $k$ -Punkt-Gitter erstellt. Nach den Ergebnissen aus Abbildung 4.6 sollten auch diese noch „Trends“ richtig wiedergeben können.

Sehr viel „weichere“ Zustandsdichten beim gleichem  $k$ -Punkt-Gitter lassen sich durch die Verwendung der Tetrahedron-Methode (mit Blöchl-Korrekturen) oder des „Gaussian smearing“ (mit der standardmäßig vorgegebenen Breite von  $0,2 \text{ eV}$ ) erreichen (vgl. Abschnitt 2.3.2). In Abbildung 4.7 ist dies beispielhaft für ein  $5 \times 5 \times 1$   $k$ -Punkt-Gitter im Vergleich dargestellt. Die Tetrahedron-Methode hat jedoch den grundsätzlichen Nachteil, dass sie energetisch tiefer liegenden Molekülzustände „zu Null glatt streicht“ [18]. Diese liegen unterhalb von  $-7 \text{ eV}$  und sind an der Wechselwirkung mit der Oberfläche nicht beteiligt (keine Verbreiterung), weshalb hier und im Folgenden die Energieachse in den Zustandsdichtediagrammen immer nur bis zu diesem Wert gezeigt ist. Für die Zuordnung der Molekülzustände in den Adsorptionssystemen sind aber gerade diese tief liegenden Zustände äußerst nützlich, weshalb dort auf die Anwendung der Tetrahedron-Methode (auf die optimierten Strukturen) zunächst verzichtet wurde. Das „Gaussian smearing“ neigt (auch für geringere Breiten) zu einer verglichen



**Abbildung 4.8:** projizierte Zustandsdichte (pDOS) der reinen Ag(111)-Oberfläche.

mit dem „M+P1-smearing“ sehr starken „Ausschmierung“ der Molekülzustände (vgl. z. B. auch [114]). Daher wurde Letzteres (in Verbindung mit einem  $3 \times 3 \times 1$   $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter) für Auswertung der elektronischen Struktur der Adsorptionssysteme im Folgenden verwendet.

Die Zusammensetzung der Zustandsdichte des für die Beschreibung der Adsorption verwendeten „slabs“ ( $4 \times 4 \times 1 + 3 + 15 \text{ \AA}$ ) ist (energieabhängig) in Abbildung 4.8 in Form von projizierten Zustandsdichten (pDOS) dargestellt. Der Bereich zwischen -6 bis -2,5 eV wird dabei durch die  $d$ -Elektronen des Silbers dominiert. Die pDOS ergeben sich aus dem Überlapp der (Kohn-Sham) Wellenfunktionen  $\phi_{n,\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  aus den Gleichungen (2.54) und (2.52) in Abschnitt 2.3.2 mit den entsprechenden Drehimpulsfunktionen (im Prinzip Kugelflächenfunktionen) der Silberatome. Letztere sind als Projektorfunktionen in dem verwendeten PAW-Potentialen für Silber enthalten. Statt wie in Abbildung 4.8 über alle Atome in der Superzelle zu summieren, können Zustandsdichten nach dem gleichen Verfahren auch auf einzelne Atome oder Atomgruppen projiziert werden. Ihre Gesamtbeiträge ergeben sich entsprechend durch die Addition aller Drehimpulskomponenten. Davon wird in Abschnitt 4.4 viel Gebrauch gemacht.

## 4.2 Adsorption von Wasserstoff

Als erster Test für die Beschreibung von Adsorption mit VASP wurde atomarer Wasserstoff verwendet. Diese Ergebnisse werden ferner noch in den folgenden Abschnitten im Zusammenhang mit der Bindung von Thiol-Gruppen an die Silberoberfläche verwendet. Tabelle 4.4 beinhaltet die Ergebnisse für die Adsorptionsenergien  $E_{ads}$  und die Abstände zur Oberfläche  $\Delta z^H$  für zwei verschiedene „slabs“, durch die verschiedene Bedeckungen beschrieben werden. Die Adsorptionsenergien ergeben sich aus den berechneten Gesamtenergien für ein einzelnes Wasserstoffatom und die „reine“ Silberoberfläche minus derer für das Adsorptionssystem.

Platz	2x2x2+3+10Å		4x4x1+3+10Å	
	$E_{ads}$ [eV]	$\Delta z^H$ [Å]	$E_{ads}$ [eV]	$\Delta z^H$ [Å]
top	1,614	1,66	-†	-†
bridge	2,013	1,07	2,026	1,08
fcc	2,144	0,87	2,131	0,90
hcp	2,127	0,88	2,129	0,95

†wiederholt VASP-interner Fehler bei der Geometrieoptimierung:  
 ZBRENT: fatal internal in brackting  
 system-shutdown; contact gK immediately

**Tabelle 4.4:** Adsorption von atomarem Wasserstoff auf Ag(111).

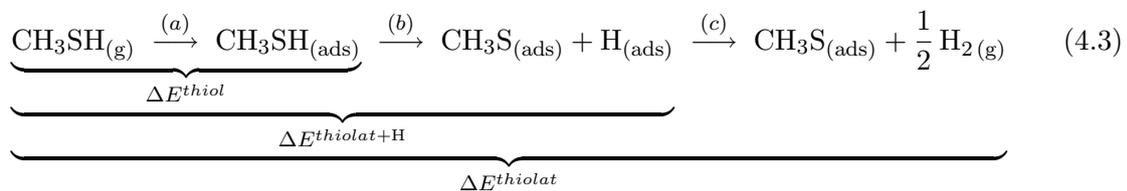
In zwei TPD-Studien werden 2,29 bis 2,38eV als obere Grenze für die Adsorptionsenergie  $E_{ads}$  angegeben[142, 74], was gut mit dem in beiden Fällen energetisch günstigsten fcc-Platz übereinstimmt.

Zur Beschreibung des einzelnen Wasserstoffatoms hat sich eine kubische Superzelle mit einer Kantenlänge von 10Å als ausreichend erwiesen. Um den richtigen Grundzustand zu erhalten, muss zudem Spin-Polarisation (Parameter ISPIN=2) aktiviert werden. Auch für das Wasserstoffmolekül ist diese Superzelle ausreichend. Seine Bindungslänge betrug 0,75Å, in Übereinstimmung mit einer entsprechenden Rechnung mit GAUSSIAN03. Für die Bindungsenergie pro Wasserstoffatom liefern VASP 2,28 und GAUSSIAN 2,32 eV. Die entsprechenden experimentellen Werte lauten 0,74Å bzw. 2,37eV[29].

Sowohl die Wasserstoffadsorption auf Ag(111) als auch das Wasserstoffmolekül werden mit VASP also gut beschrieben. Die Adsorptionsenergie für atomaren Wasserstoff liegt dabei nur rund 0,14eV unter der bei Bildung des Moleküls (pro Atom) frei werdenden Energie.

### 4.3 Adsorption von Methanthiol

Die Bindung von Methanthiol (als einfachstes Alkanthiol) zu einigen Metalloberflächen (vor allem Gold, aber auch Silber, Platin und Kupfer) ist im Zusammenhang mit selbstorganisierten Schichten (SAMs) sowohl experimentell (z. B.[94, 72, 141]) als auch mit Hilfe von Rechnungen (z. B. [73, 121, 75, 8, 43, 140, 132, 69]) schon viel untersucht worden. Wie schon im Eingangszitat erwähnt, wird allgemein davon ausgegangen, dass bei der Adsorption die folgende chemische Reaktion auf der Metalloberfläche abläuft [129]:



Als experimenteller „Beweis“ wird dafür häufig angeführt, dass sich mit Hilfe von Methanthiol erzeugte SAMs nicht von solchen aus Dimethyldisulfid ( $\text{H}_3\text{CSSCH}_3$ ) unterscheiden,

	DFT (diese Arbeit)					EH [75]		MBPT2 [121]	
	$\Delta E^{thiol}$ [eV]	$\Delta z^{thiol}$ [Å]	$\Delta E^{thiolat}$ [eV]	$E_B$ [eV]	$\Delta z^S$ [Å]	$E_B$ [eV]	$\Delta z^S$ [Å]	$\Delta E_B$ [eV]	$\Delta z^S$ [Å]
top	-0,275	2,98	+0,585	1,002	2,43	1,25	2,40	0	2,646
bridge	-0,245	2,73	-0,340	1,927	1,85	-*	-*	-*	-*
fcc	-0,235	2,78	-0,338	1,924	1,87	1,93	1,80	-*	-*
hcp	-0,217	2,79	-0,293	1,879	1,92	1,97	1,75	0,12	2,332

\*keine Angabe in Referenz

**Tabelle 4.5:** Adsorption von Methanthiol auf Ag(111).

bei welchen es zur Spaltung der Schwefel-Schwefel-Bindung kommt [15]. In den meisten Artikeln zu molekularer Elektronik wird implizit davon ausgegangen, dass die komplette Reaktion (4.3) auch bei anderen organischen Molekülen (z. B. Oligophenylethylenen) mit Thiol-Gruppen stattfindet, wenn man sie mit Metalloberflächen kontaktiert. Abweichend von (4.3) werden dabei häufig, insbesondere bei Experimenten mit Bruchkontakten (vgl. Kapitel 1), Moleküle in Lösung als Ausgangssubstanz verwendet. In anderen Bereichen sind viele Autoren jedoch vorsichtiger und schließen die Existenz von adsorbierten Molekülen mit Thiol-Bindung (d.h. nur Reaktionsschritt (a) in (4.3) hat stattgefunden) nicht aus, anstatt nur von solchen mit Thiolat-Bindung (Reaktion (4.3) ist vollständig abgelaufen) auszugehen [8, 43, 122, 136]. Vor 20 Jahren wurde in einer grundlegenden experimentellen Studie (das gasförmige) Methanthiol unter UHV-Bedingungen auf Au(111) aufgebracht und mit vielen Analysemethoden der Oberflächenphysik (XPS, AES, TPD, EELS) untersucht [94]. Aus den Ergebnissen wurde auf Thiol-Bindungen geschlossen, was im Nachhinein nicht unumstritten war [43, 8].

Vor diesem Hintergrund werden hier im Folgenden auch Thiol-Bindungen zur Silberoberfläche berücksichtigt. Um mit Ergebnissen aus der Literatur vergleichen zu können, wurden Rechnungen mit Methanthiol durchgeführt. Dessen Adsorption auf Ag(111) über eine Thiolat-Bindung ist immerhin in einigen mehr als 10 Jahre alten Arbeiten mit Hilfe von Rechnungen untersucht worden [73, 121, 75]. Dabei kamen Clustermodelle für die Oberfläche und als Methoden „Extended Hückel“ (EH) [73, 75] sowie um Hartree-Fock erweitert mit Vielteilchenstörungstheorie zweiter Ordnung (MBPT2) [121] zum Einsatz. DFT-Studien jüngerer Datums hingegen, bei denen die Goldoberfläche mit Hilfe von „slab“-Modellen beschrieben worden ist, wie sie auch hier verwendet werden, beziehen sich ausschließlich auf Au(111)-Oberflächen [43, 8, 132]. Experimentell ist die Untersuchung des Systems Methanthiol auf Ag(111) aber ebenfalls noch nicht abgeschlossen, wie eine Arbeit aus dem letzten Jahr zeigt [141]. Die Ergebnisse dieser kombinierten STM und LEED-Studie sind aber hier nicht weiter von Bedeutung, da sie eine Rekonstruktion der Silberoberfläche bei Bedeckungen von Methanthiol im Monolagenbereich vorschlagen. Für molekulare Elektronik im Rahmen dieses Projekts sind aber Bedeckungen weit unterhalb des Monolagenbereichs von Interesse.

In Tabelle 4.5 sind zum einen die Energiebilanzen  $\Delta E^{thiol}$  bzw.  $\Delta E^{thiolat}$  aus Reaktionsgleichung (4.3) für die Reaktionsschritte (a) bzw. bis einschließlich (c) angegeben. Sie ergeben sich als die Differenzen von den hier berechneten Gesamtenergien für die entsprechenden Produkte minus denjenigen für die Edukte. Positive Werte stehen demnach für endotherme,

negative für exotherme Reaktionen. Weiterhin sind die Bindungsenergien  $E_B$  angegeben, die die Stärke der Silber-Schwefel-Bindungen für den Fall beschreiben, dass die Reaktion (4.3) vollständig abgelaufen ist. Sie ergeben sich aus der Summe der Gesamtenergien des Methanthioradikals ( $\text{CH}_3\text{S}$ ) und der reinen Silberoberfläche minus derjenigen des Adsorptionssystems mit als Thiolat gebundenem Molekül. Diese Werte sind in der Literatur auch für Thiolat-Bindungen zu anderen Metalloberflächen zumeist angegeben (z. B. [69, 132, 104]). Die Vorzeichenkonvention ist dabei genau entgegengesetzt zu der bei den in (4.3) eingetragenen Energiebilanzen. Gesamtenergien für Methanhiol und das Methanthioradikal wurden sowohl mit GAUSSIAN als auch mit VASP berechnet. Mit Hilfe der entsprechenden Gesamtenergien für atomaren Wasserstoff ergeben sich daraus die Bindungsstärken für die S-H-Bindung mit guter Übereinstimmung: 3,81eV unter GAUSSIAN und 3,86eV mit VASP. Vergleichbare Literaturwerte liegen mit 3,98eV [132] bzw. 3,94eV [43] (PBE-Funktional) ein wenig höher. Schließlich enthält Tabelle 4.5 noch die Abstände  $\Delta z^{\text{thiol}}$  bzw.  $\Delta z^{\text{S}}$  des Schwefelatoms (bei Thiol- bzw. Thiolat-Bindung) zur Metalloberfläche. Zum Vergleich sind Werte aus den oben bereits genannten Arbeiten angegeben. In [121] wurden dabei nur Angaben zu Änderungen in der Bindungsenergie  $\Delta E_B$  relativ zum top-Platz gemacht.

Für die Adsorption auf den zweifach und dreifach koordinierten Plätzen ist die Thiolat-Bindung gemäß der Energiebilanzen bevorzugt. Allerdings wurde nicht untersucht, wie groß hier  $\Delta E^{\text{thiolat}+\text{H}}$  aus (4.3) ist. Für den Fall eines endothermen Reaktionsschrittes (b) entscheidet die Höhe der Barriere  $\Delta E^{\text{thiolat}+\text{H}} - \Delta E^{\text{thiol}}$  dann darüber, in welchem Ausmaß es im thermodynamischen Gleichgewicht zur Ausbildung von Thiolat-Bindungen kommt. Bei Au(111)-Oberflächen ist  $\Delta E^{\text{thiolat}+\text{H}}$  um nur rund 0,12eV kleiner als  $\Delta E^{\text{thiol}}$  [43, 8] (PBE-Funktional). Bindungsenergien  $E_B$  und -abstände  $\Delta z$  für die dreifach koordinierten Plätze stimmen gut mit den Werten aus [75] überein. Die unterschiedliche energetische Reihenfolge von fcc- und hcp-Platz ist offenbar durch das verwendete Cluster-Modell aus 43 Atomen in drei Schichten bedingt. In [121] hingegen wurden (auf Grund des mit der verwendeten Methode verbundenen Rechenaufwands) sogar nur zwei Schichten mit insgesamt 16 Silberatomen verwendet. Die deutlichen Abweichungen zu den Ergebnissen dieser Arbeit sind daher nicht überraschend. Die nur sehr leichte Bevorzugung des zweifach koordinierten Platzes gegenüber den dreifach koordinierten Plätzen im Falle von Thiolat-Bindungen wurde auch bei vergleichbaren DFT-Rechnungen mit Slab-Modellen für die Adsorption von Methanthiol auf Gold festgestellt und experimentell verifiziert ([132] für niedrigere Bedeckungen und darin angegeben Referenzen). Bei Verwendung von Cluster-Modellen für die Oberfläche war dort die energetische Unterscheidung der zweifach und dreifach koordinierten Plätze praktisch unmöglich [12].

## 4.4 Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol

In diesem Abschnitt wird zunächst verifiziert, wie gut sich Ergebnisse aus GAUSSIAN03 für das Molekül Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) mit VASP reproduzieren lassen. Angesichts der bei den beiden Programmpaketen zum Einsatz kommenden grundsätzlich verschiedenen Basissätze (vgl. Abschnitt 2.3) ist das keine Selbstverständlichkeit. Danach geht es dabei um die Adsorption auf *einer* Ag(111)-Oberfläche, um einen Eindruck über bevorzugte Bindungsplätze zu erhalten und um abschätzen zu können, ob nicht die Bindung mit beiden Thiol-Gruppen zu *einer* Oberfläche generell bevorzugt wird. Dies wäre für molekulare Elektronik

$\Delta E$ [meV]	GAUSSIAN03	VASP
H <sub>Fe</sub> H <sub>Fe</sub> (137°)	114	74
H <sub>Fe</sub> H <sub>Cp</sub> (141°)	54	32
H <sub>Cp</sub> H <sub>Cp</sub> (144°)	0	0

**Tabelle 4.6:**

Energieunterschiede der lokalen Minima im Bereich von 137° bis 144° aus Abbildung 3.13 in GAUSSIAN03 und VASP.

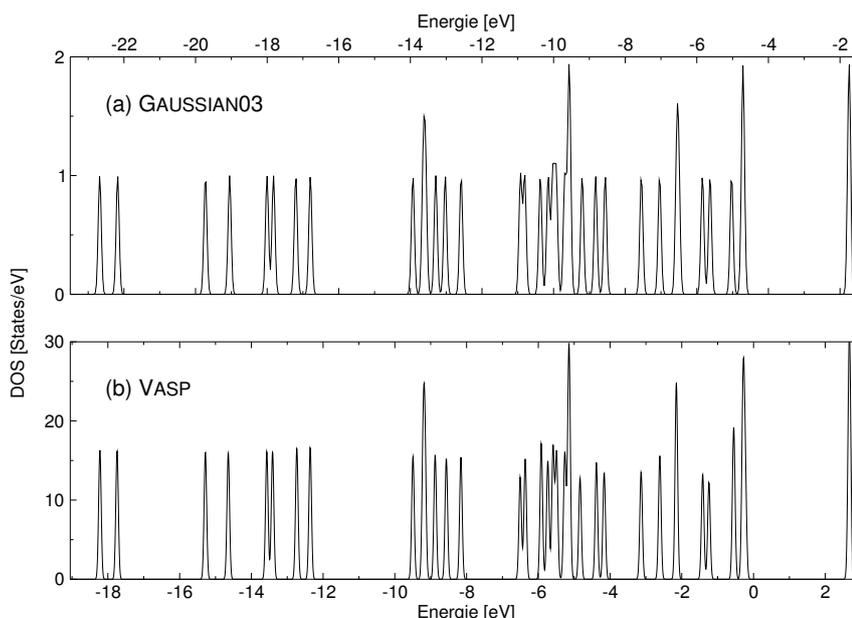
mit FDT äußerst ungünstig, da sich das Molekül dann auch mit den besten Kontakten nur sehr schwierig kontaktieren ließe. Schließlich wird die Adsorption zwischen zwei perfekten Ag(111)-Oberflächen betrachtet - als vereinfachtes Modell für das System, das experimentell untersucht wird.

Die Geometrieoptimierungen der Adsorptionsstrukturen (im Folgenden auch als Relaxationen bezeichnet) haben einen sehr hohen Rechenaufwand benötigt. Für nahezu alle Strukturen sind mehr als 500 Schritte notwendig gewesen, in denen die Atompositionen verändert wurden, um die auftretenden Kräfte kleiner als 0,04eV/Å werden zu lassen (wie auch schon in den vorhergehenden Abschnitten). Dies entspricht auf den verfügbaren Plattformen Rechenzeiten von mehreren Wochen. Ein deutliches Forcieren dieses Konvergenzkriteriums (z.B. auf 0,01eV/Å) hätte diese Rechnungen noch sehr viel aufwendiger gemacht. In der Literatur sind für vergleichbare Systeme (Thioladsorption auf Gold) zudem auch schon mit 0,05eV/Å gut mit Experimenten vergleichbare Ergebnisse erzielt worden [132, 104].

Ein Grund für diese hohen Rechenzeiten ist neben der Systemgröße und der damit verbundenen großen Zahl von Freiheitsgraden auch die Tatsache, dass VASP im Gegensatz zu GAUSSIAN (vgl. Abschnitt 3.1) nur kartesische Koordinaten kennt. Für Relaxationen lassen sich Einzelne davon fixieren. Damit ist hier allerdings das Festhalten bestimmter Freiheitsgrade von FDT, welche nach den Ergebnissen aus Kapitel 3 nur mit Energieaufwand im eV-Bereich verändert werden können, unmöglich. Dazu gehören z.B. die Bindungsabstände in den Cp-Ringen von FDT, deren Abstände zum Eisenatom oder die Haptizität des letzteren. Um sie zu fixieren, müsste ein Relativkoordinatensystem in VASP implementiert werden, wie z.B. die redundanten internen Koordinaten [99], die bei GAUSSIAN verwendet werden können.

#### 4.4.1 Molekül

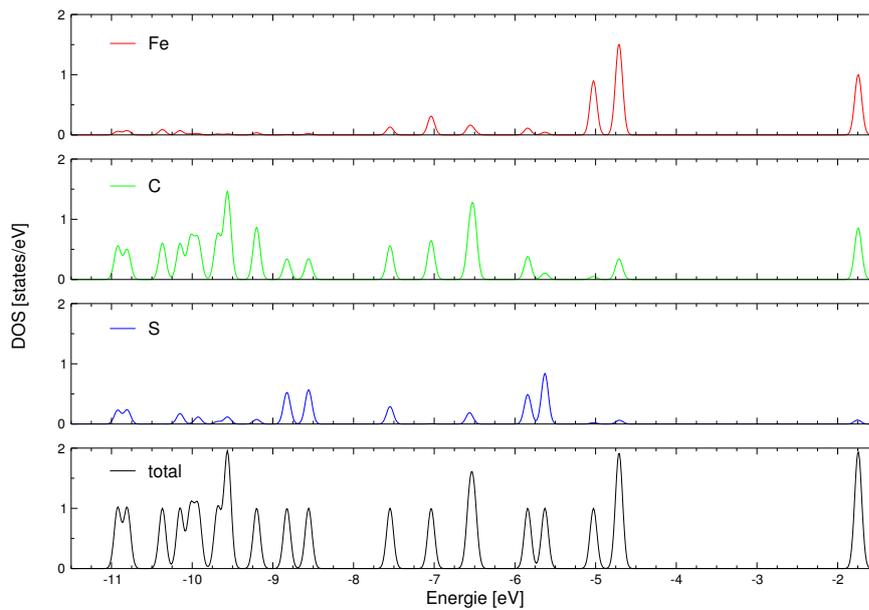
Bei den folgenden Rechnungen wurde für das Molekül die gleiche Einheitszelle verwendet wie für die nachfolgenden Adsorptionsstrukturen. In Tabelle 4.6 sind die relativen Unterschiede in der Gesamtenergie (bezogen auf H<sub>Cp</sub>H<sub>Cp</sub>(144°)) für die drei lokalen Minima aus Abbildung 3.13, H<sub>Fe</sub>H<sub>Fe</sub>(137°)-, H<sub>Fe</sub>H<sub>Cp</sub>(141°)- und H<sub>Cp</sub>H<sub>Cp</sub>(144°)-Konformation von FDT, aufgelistet.<sup>3</sup> Die Abweichungen betragen maximal 40meV, was der sonst bei quantenchemischen Rechnungen häufig angestrebten „chemischen Genauigkeit“ von 1kcal/mol entspricht. Angesichts der Tatsache, dass VASP nicht zur Beschreibung von Molekülen entwickelt worden ist und ein völlig andere Methode als GAUSSIAN03 verwendet, ist diese Übereinstimmung durchaus bemerkenswert.

**Abbildung 4.9:**

Spektrum bzw. Zustandsdichte von Ferrocen-1,1'-dithiol in der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation aus (a) GAUSSIAN03 bzw. (b) VASP im Vergleich.

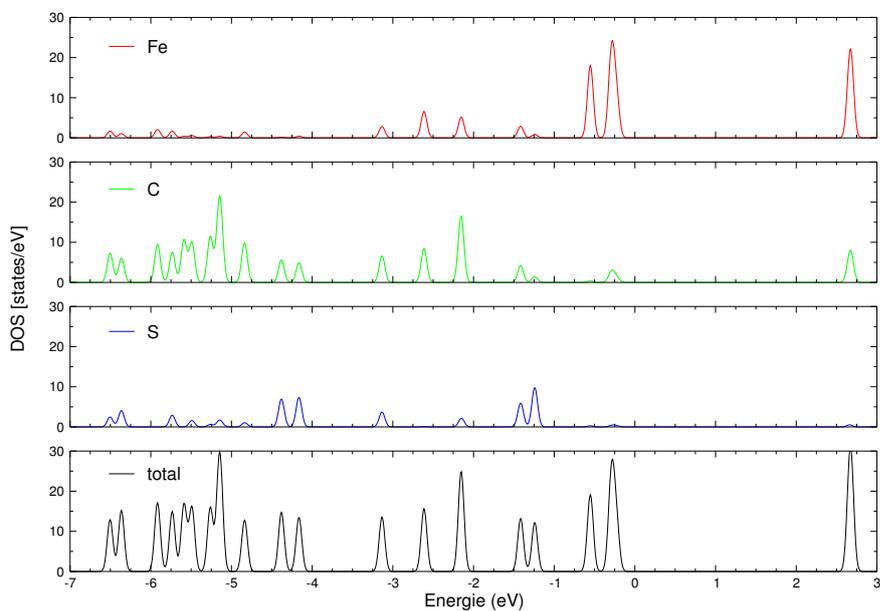
Noch besser sieht es beim Vergleich der elektronischen Struktur aus. In Abbildung 4.9 (a) bzw. (b) sind die elektronische Struktur, die GAUSSIAN03 bzw. VASP für die  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation liefern, einander gegenüber gestellt. Die diskreten Energieniveaus aus GAUSSIAN wurden dabei mit einer Gaußfunktion (Halbwertsbreite 0.1eV) mit Hilfe der Skript-sammlung GaussSum [95] künstlich verbreitert. Entsprechend wurde hier auch unter VASP (für diesen Vergleich) „Gaussian smearing“ (Parameter ISMEAR=0) verwendet. Die unterschiedlichen Positionen auf der Energieachse, bei denen einander entsprechende Zustände auftreten, sind technisch bedingt: GAUSSIAN liefert direkt die Eigenwerte aus den Kohn-Sham-Gleichungen zurück, VASP hingegen legt den Energienullpunkt nachträglich auf das oberste besetzte Niveau bzw. an dessen durch das jeweils verwendete „smearing“ entstehende Ausläufer. Diese Wahl des Fermi-Niveaus als Energienullpunkt wird in der Festkörperphysik häufig verwendet. Die Einheiten für die Zustandsdichte sind bei VASP in der üblichen Weise gewählt: Die Fläche unter der Kurve (bis zur Fermienergie) entspricht der Gesamtzahl der Elektronen im System. Auf Grund der „frozen-core approximation“ durch die PAW-Potentiale sind dies je 1 Elektron pro Wasserstoffatom, je 4 Elektronen pro Kohlenstoffatom, je 8 Elektronen pro Eisenatom und je 6 Elektronen pro Schwefelatom - also insgesamt 70 Elektronen für FDT. Die Verbreiterung der Zustände aus GAUSSIAN hingegen ist in jeder Hinsicht künstlich: GaussSum behält unabhängig von der Breite die Höhe eins für nicht entartete Zustände bei. Die Fläche unter der so erhaltenen Kurve entspricht also nicht der Gesamtzahl der Elektronen, die bei dem hier verwendeten Basissatz (vgl. Kapitel 3) 118 beträgt: Anders als bei VASP sind es 6 Elektronen pro Kohlenstoff-, 16 Elektronen pro Eisen- und ebenfalls 16 Elektronen pro Schwefelatom. Die größere Elektronenzahl führt auch zu weiteren

<sup>3</sup>Die Notation  $H_X H_Y(\varphi)$  wird in Abschnitt 3.2.1 beschrieben.



**Abbildung 4.10:**

Zusammensetzung der Kohn-Sham-Orbitale bis -11,5eV für Ferrocen-1,1'-dithiol in der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation aus Fe, F und S gemäß GAUSSIAN03 (vgl. Abbildung 3.13 oben).



**Abbildung 4.11:**

Auf Fe, C und S projizierte Zustandsdichten bis -7eV für Ferrocen-1,1'-dithiol in der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation aus VASP.

energetisch sehr viel tiefer liegenden Zuständen, die in Abbildung 4.9 nicht enthalten sind. Wichtig ist an dieser Stelle aber nur die ausgezeichnete Übereinstimmung der Positionen und relativen Höhen der Peaks.

Diese Übereinstimmung setzt sich fort, wenn man sich die Beiträge der einzelnen Atome von FDT zur elektronischen Struktur ansieht. Abbildung 4.10 ist bereits in Abbildung 3.13 enthalten und hier nur zum besseren Vergleich noch einmal abgebildet. In Abbildung 4.11 ist die auf Eisen-, Kohlenstoff- und Schwefelatome projizierte Zustandsdichte aus VASP dargestellt. In beiden Abbildungen ist zudem ein (vergrößerter) Teil Gesamtzustandsdichte aus Abbildung 4.9 gezeigt. Wiederum sind die einander entsprechenden Graphen nahezu deckungsgleich. Damit ist es gerechtfertigt, im Folgenden bei der Auswertung der elektronischen Struktur der Adsorptionssysteme auf die Ergebnisse aus Kapitel 3 zurückzugreifen.

#### 4.4.2 Zweifache Bindung auf einer Oberfläche

**Technische Details** Für die Bindung von FDT mit beiden Thiol-Gruppen zur Silberoberfläche wurde die Geometrie der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ -Konformation als Ausgangspunkt verwendet, da diese für  $\varphi = 0^\circ$  die energetisch günstigste Struktur darstellt. Die Berechnung der im vorhergehenden Abschnitt erklärten Bindungsenergien  $E_B$  (hier für die Stärke beider Schwefel-Silber-Bindungen zusammen) erfolgt mit Hilfe des (Di-) Radikals, welches nach Abtrennung der beiden Wasserstoffatome in den Thiol-Gruppen daraus entsteht. Aus den Differenzen der beiden Gesamtenergien ergeben sich hier 3,33eV als Stärke für jede der beiden S-H-Bindungen, also rund 0,5eV weniger als bei Methanthiol. In den folgenden beiden Absätzen wurde entweder dieses (Di-) Radikal (Thiolat-Bindung) oder das genannte „intakte“ FDT (Thiol-Bindung) auf der Ag(111)-Oberfläche platziert.

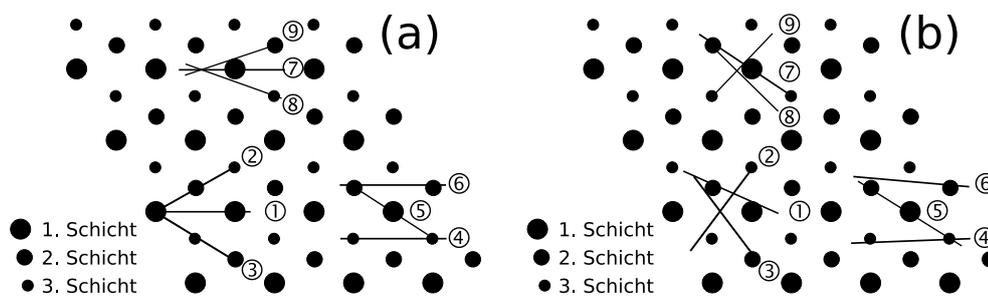
Um die (auch so noch sehr zeitaufwendigen) Relaxationen zu beschleunigen, wurde zunächst ein zweischichtiger „slab“ mit vier mal vier Silberatomen pro Schicht und 15Å Vakuumbstand (von Silberschicht zu Silberschicht) verwendet, wobei die Positionen der Silberatome in der unteren Schicht fixiert waren. Anschließend wurden bei den vorrelaxierten Systemen unter jene Schicht zwei weitere Schichten ergänzt. Bei dem so entstandenen vierschichtigen „slab“ ist bei der dann folgenden Relaxation erneut nur die untere Schicht fixiert worden. Die Konstruktion der Startgeometrien wurde durch die Software P4VASP [31] ein wenig erleichtert.

**Thiolat-Bindung** In Tabelle 4.7 sind neben den Bindungsenergien  $E_B$  die Abstände der beiden Schwefelatome zueinander S-S sowie ihre Abstände zur Oberfläche  $\Delta z_1^{\text{S}}$  und  $\Delta z_2^{\text{S}}$  nach der Relaxation angegeben. Die letzteren beiden wurden unter Verwendung der gemittelten  $z$ -Koordinate aller 16 Silberatome in der obersten Schicht bestimmt. Ihre Reihenfolge stimmt mit der Reihenfolge der in den Spalten zwei und vier angegebenen Bindungsplätze überein. Spalte zwei beschreibt die Positionen, über denen das Molekül vor der Relaxation mit einem Abstand der beiden Schwefelatome zur Oberfläche von 3Å bei ①-③ bzw. 2Å bei ④-⑨ (näherungsweise) positioniert worden ist. Die dritte Spalte gibt den Abstand  $d$  (in der Oberflächenebene) zwischen den in vorhergehenden Spalte genannten Plätzen an. Dieser unterscheidet sich in allen untersuchten Fällen ①-⑨ vom Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen des Moleküls, welcher bei der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ -Konformation 3,68Å beträgt.

	vor Relaxation	$d[\text{Å}]$	nach Relaxation	S-S [Å]	$\Delta z_1^S[\text{Å}]$	$\Delta z_2^S[\text{Å}]$	$E_B$ [eV]
①	<b>top</b> , bridge	4,41	→fcc, →bridge	4,11	2,44	2,25	2,403
②	<b>top</b> , fcc	3,39	→bridge, →fcc	4,37	2,25	2,01	2,485
③	<b>top</b> , hcp	3,39	→bridge, →hcp	4,37	2,14	2,00	2,477
④	fcc, fcc	2,94	→bridge, →bridge	3,78	1,92	1,89	2,448
⑤	fcc, hcp	3,39	→bridge, →bridge	4,06	1,96	1,87	2,499
⑥	hcp, hcp	2,94	→bridge, →bridge	3,81	1,92	1,90	2,400
⑦	bridge, bridge	2,94	→bridge, →fcc	4,16	1,87	2,03	2,469
⑧	bridge, fcc	3,06	→hcp, →bridge	4,27	1,97	1,87	2,464
⑨	bridge, hcp	3,06	→fcc, →bridge	4,12	1,95	1,85	2,488

**Tabelle 4.7:**

Daten zu zweifach auf einer Ag(111)-Oberfläche gebundenem Ferrocen-1,1'-dithiol (Teil 1).



**Abbildung 4.12:**

Bindungsplätze von Ferrocen-1,1'-dithiol (a) vor und (b) nach der Relaxation (schematisch).

Bei ①-③ wurde daher ein Schwefelatom exakt auf dem top-Platz positioniert und das Molekül anschließend so gedreht, dass das andere Schwefelatom dem als zweites in der zweiten Spalte genannten Platz möglichst nahe kommt. Bei ④-⑨ hingegen ist das Molekül in der Mitte der Verbindungsstrecke zwischen den beiden jeweiligen Plätzen positioniert worden (d.h. Abstände der Schwefelatome zum jeweiligen Streckenendpunkt gleich groß). Die vierte Spalte gibt an, zu welchen Plätzen sich die beiden Schwefelatome unter Deformation des Moleküls bei der Relaxation bewegt haben. Die Reihenfolge entspricht dabei auch hier der Reihenfolge in der zweiten Spalte. In Abbildung 4.12 (a) bzw. (b) sind die Bindungsplätze der Startstrukturen bzw. die der relaxierten Strukturen schematisch nebeneinander dargestellt. Die Enden jeweils einer durchgezogenen Linie entsprechen dabei den Schwefelatomen je eines FDT-Moleküls. Die Rechnungen sind, wie in Tabelle 4.7 gekennzeichnet, in drei Dreierblöcken durchgeführt worden, wobei die Ergebnisse aus einem vorangegangenen Block bei der Erstellung der Startstrukturen für den darauf folgenden Block berücksichtigt worden sind. Weitere Kombinationen von bevorzugten Plätzen, deren Abstand noch näher an dem Abstand der beiden Schwefel-Atome in der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ -Konformation liegt und die daher gut als Startplätze für weitere Relaxationen in Frage kommen, gibt es auf der Ag(111)-Oberfläche nicht.

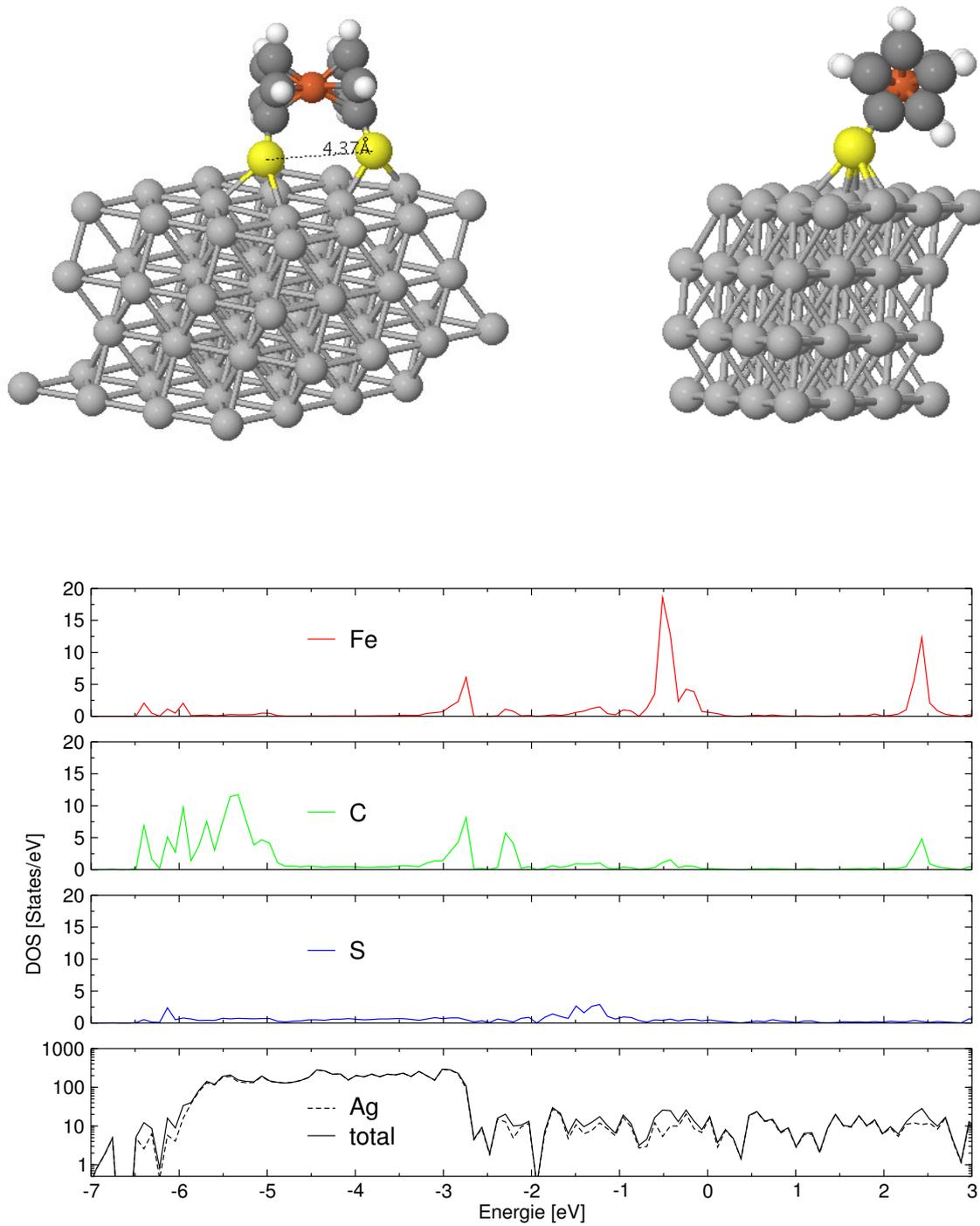
Eine Erhöhung der Zahl der  $\mathbf{k}$ -Punkte von 5 ( $3 \times 3 \times 1$  Gitter) auf 13 ( $5 \times 5 \times 1$  Gitter) bei den Systemen aus dem ersten Dreierblock (①-③) hat ergeben, dass sich dabei zwar die absoluten Gesamtenergien um rund 0,2eV verkleinern. Die Energieunterschiede zwischen diesen Systemen haben sich jedoch um maximal 1meV verändert. Wie sich schon in Abschnitt 4.1 angedeutet hat, ist das gewählte  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter offenbar für die hier interessanten Größen ausreichend. Eine Vergrößerung des Gitters, auf dem die Fouriertransformationen durchgeführt werden, wirkt sich da schon deutlicher aus und führt zu Veränderungen von bis zu 10meV bei den Energieunterschieden für die genannten Systeme. Der verwendete Vakuumabstand ist durch das Molekül von 15Å (Abstand von zwei Silberoberflächen) auf 9Å reduziert. Tests mit größerem Vakuumabstand haben zu Veränderungen der Gesamtenergie im Bereich von 50meV geführt. Die Zahl der Silberschichten hingegen führt zu absoluten Änderungen im Bereich von zehntel eV. Gravierende Auswirkungen auf die relativen Werte sind dabei nicht festgestellt worden.

Der (im Vergleich zu ④-⑨) große Abstand der beiden Schwefelatome von der Oberfläche in den Startgeometrien bei ①-③ hat offenbar dazu geführt, dass hier die Silberatome, die die kleinsten Abstände zu diesen haben, um bis zu 0,2Å von der mittleren Höhe dieser Schicht in Richtung der Moleküls verschoben worden sind. Dies ist andeutungsweise im oberen Teil von Abbildung 4.13 zu erkennen. Dadurch sind die Bindungslängen der Schwefelatome zu diesen Silberatomen in etwa so groß wie bei ④-⑨. Dort schwanken die Positionen der Atome in den obersten 3 Lagen um bis zu 0,05Å um die entsprechenden Mittelwerte - vergleichbar zur freien Oberfläche. Das Silberatom in der obersten Lage, das sich direkt unter dem Eisenatom des FDTs befindet, ist jedoch um bis 0,2Å aus der Oberfläche herausgehoben.

Analog zu den Ergebnissen für Methanthiol in Abschnitt 4.3 ist der einfach koordinierte top-Platz energetisch sehr ungünstig: Alle Startgeometrien sind von diesem Platz „wegrelaxiert“. Die zweifach und dreifach koordinierten Plätze sind ebenfalls wieder kaum voneinander zu unterscheiden. Die Bindungsenergie  $E_B$  pro Schwefelatom ist in allen Fällen in etwa 0,1 eV kleiner als im günstigsten Fall bei der einfachen Bindung auf einer Oberfläche (vgl. Tabelle 4.9 im folgenden Abschnitt 4.4.3). Dieser *Energieunterschied* ist demnach größer als der methodische Fehler. Gegenüber der Gleichgewichtsgeometrie der  $\text{H}_{\text{Fe}}\text{H}_{\text{Cp}}(0^\circ)$ -Konformation

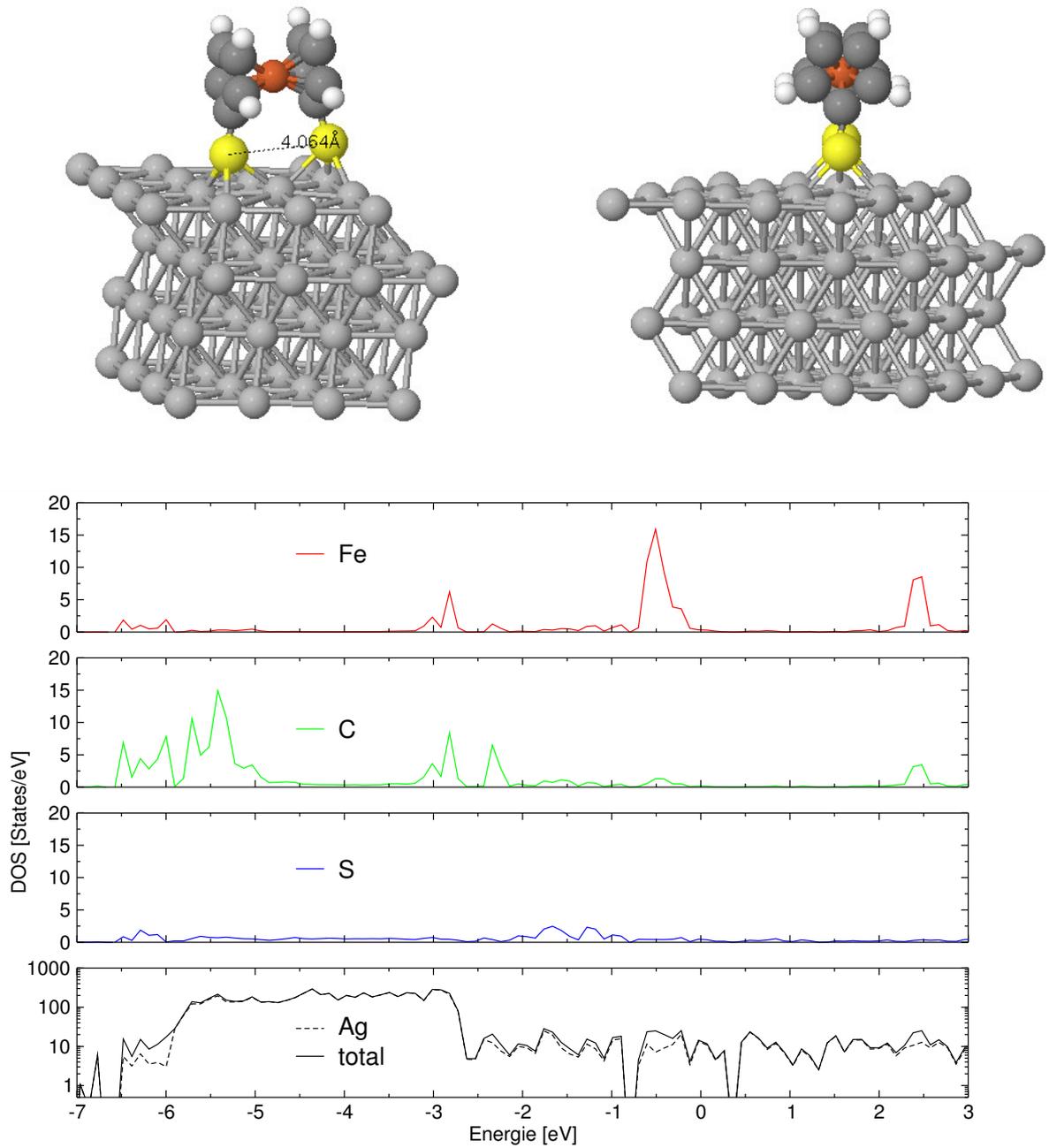
ist zudem der Abstand zwischen den beiden Schwefelatomen um 0,5 bis 1Å vergrößert. Dies geschieht bei allen adsorbierten Strukturen dadurch, dass sich die beiden Cp-Ringe gegeneinander verbiegen. Bei ⑦-⑨ sind sie zudem um bis zu 10° gegeneinander gedreht. Abbildung 3.13 in Kapitel 3 zeigt, dass für Letzteres bei FDT weniger als 0,02eV benötigt werden. Eine Verbiegung beider Cp-Ringe um je 5° hingegen führt zu einem Abstand der Schwefelatome von 4,11Å (optimierte Geometrie) und entspricht einem Energieaufwand von rund 0,2eV (vgl. Abbildung 3.19, durchgezogene Kurve).

In den Abbildungen 4.13 bis 4.15 sind die relaxierten Strukturen und projizierte Zustandsdichten analog zu Abschnitt 4.4.1 beispielhaft für die Strukturen ③, ⑤ und ⑦ dargestellt. Diese wurden aus bestimmten Gründen ausgewählt: Bei ③ ist der Abstand der beiden Schwefelatome am größten. ⑤ besitzt die größte Bindungsenergie  $E_B$  und bei ⑦ ist die Verdrehung der beiden Cp-Ringe gegeneinander am stärksten. In Abbildung 4.15 ist die projizierte Zustandsdichte einmal mit Hilfe der Tetrahedron Methode (obere Graphen) und einmal mit Hilfe des hier und im folgenden sonst verwendeten M+P1 „smearing“ (vgl. Abschnitt 4.1) berechnet worden, um zu verifizieren, dass es wie bei der reinen Oberfläche auch bei den Adsorptionsstrukturen keine qualitativen Unterschiede für das gewählte  $\mathbf{k}$ -Punkt-Gitter gibt. Die elektronische Struktur aller untersuchten neun Adsorptionssysteme ①-⑨ ist sehr ähnlich, wie schon aus drei genannten deutlich wird. Die im Folgenden durchgeführten Zuordnungen sind durch Verwendung der tiefer liegenden (d. h. unterhalb von -7eV bezüglich der Fermienergie der jeweiligen Adsorptionssysteme) durchgeführt worden. Aber auch die im dargestellten Energiebereich (von -7 bis 3eV) vorliegenden auf das Eisenatom, die Kohlenstoff- und Schwefelatome projizierten Zustandsdichten sind dazu sehr hilfreich. Die „ausgeschmierte“ Zustandsdichte der Schwefelatome im Bereich hoher Zustandsdichte des Silbers bis -6,5eV weist deutlich darauf hin, dass die in diesem Energiebereich liegenden (Kohn-Sham) Orbitale des Moleküls, an denen die ersteren beteiligt sind, für die Bindung verantwortlich sind. Dies sind in Abbildung 3.21 (für die bei der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation) HOMO-8, HOMO-9, HOMO-10 bis HOMO-15, HOMO-19 und HOMO-20. Auch die Anteile der Kohlenstoffatome sind in über diesen Bereich verschmiert. Wie z. B. durch das News-Anderson Modell beschrieben, kommt es also zu einer Verbreiterung der Orbitale des Moleküls als Folge der Wechselwirkung mit dem Substrat. Bei allen Konfigurationen in den Abbildungen 4.13 bis 4.15) gibt es zudem einen deutlichen Beitrag des Eisenatoms zur Zustandsdichte bis -500meV unterhalb der Fermienergie. Auch die beiden Schwefelatome haben Anteile an der Zustandsdichte in diesem Bereich. Sie stammen von den (verbreiterten) HOMO und HOMO-1 von FDT (vgl. Abbildung 3.21 in Abschnitt 3.2.4). Da es sich beim HOMO um ein über das ganze Molekül delokalisiertes zweifach entartetes Orbital handelt, ist zu erwarten es viele Leitfähigkeitskanäle sehr dicht unterhalb der Fermienergie gibt. Die Tatsache, dass auch die Schwefelatome (wenn auch zu sehr geringem Maße) beteiligt sind, sollte zu hohen Transmissionswahrscheinlichkeiten durch diese Kanäle führen – schließlich gibt es dadurch fast keine Tunnelbarrieren wie im Modell von Aviram und Ratner (vgl. Abbildung 1.2 in Kapitel 1 bzw. [9]) zwischen Festkörper und Molekül. Der zweite dominante „Eisen-Peak“ bei -0,3eV in 4.15 entspricht dabei einer Aufspaltung des (bei der  $H_{Fe}H_{Cp}(0^\circ)$ -Konformation, s.o.) nahezu entarteten HOMOs (vgl. Abbildung 3.21), die bei der Verdrehung der beiden Cp-Ringe (in nicht hoch symmetrische Konfigurationen) auch schon in Abbildung 3.20 für das freie Molekül beobachtet worden ist. Dadurch wird der Anteil des Eisenatoms an der Zustandsdichte in der Nähe der Fermienergie noch einmal vergrößert. Dementsprechend würde eine solche Adsorptionsstruktur zwischen zwei Oberflächen sehr wahrscheinlich die

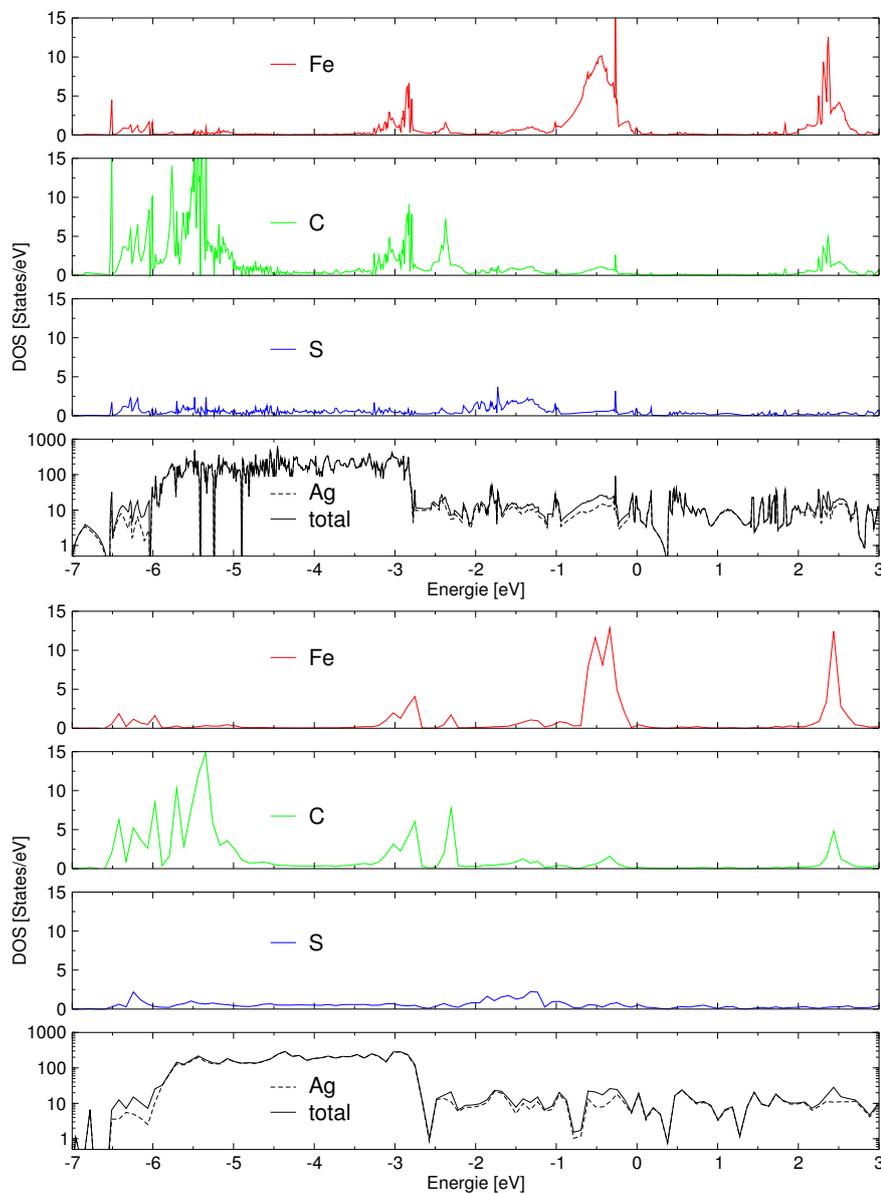
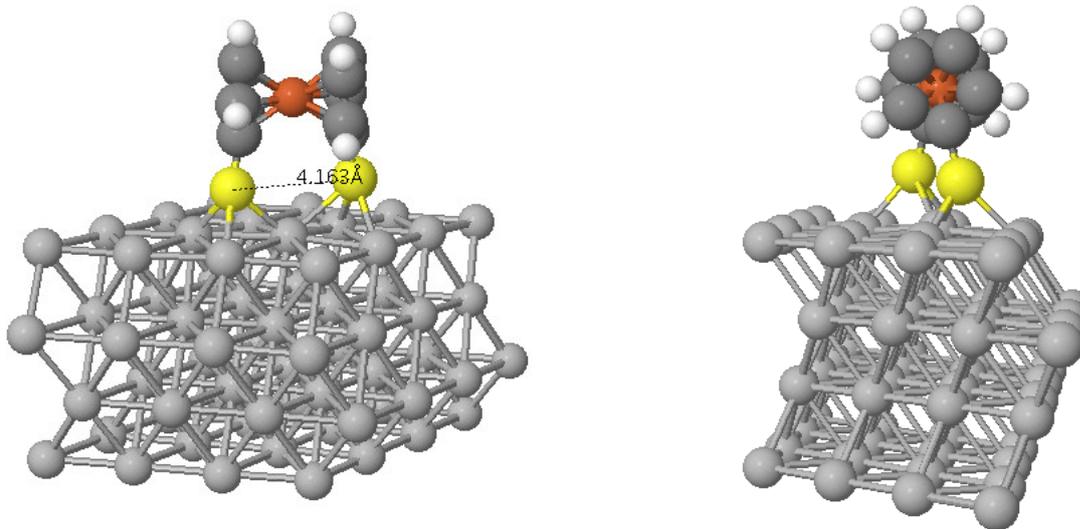


**Abbildung 4.13:** relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte zu ③ aus Tabelle 4.7

#### 4 Adsorption auf Ag(111)



**Abbildung 4.14:** relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte zu ⑤ aus Tabelle 4.7



**Abbildung 4.15:** relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte (obere Graphen: Tetrahedron-Methode, untere Graphen: M+P1 „smearing“, siehe Abschnitt 4.1) zu ⑦ aus Tabelle 4.7

	Plätze	$\Delta E^{thiol}$ [eV]	$\Delta z_1^{thiol}$ [Å]	$\Delta z_2^{thiol}$ [Å]	$\Delta E^{thiolat+H}$ [eV]	$\Delta E^{thiolat}$ [eV]
① <sup>thiol</sup>	<b>top</b> , bridge	-0,286	3,20	3,55	+0,376	-0,298
② <sup>thiol</sup>	<b>top</b> , fcc	-0,301	3,17	3,57	+0,204	-0,380
③ <sup>thiol</sup>	<b>top</b> , $\sim$ hcp	-0,277	3,24	3,49	+0,242	-0,372

**Tabelle 4.8:**

Daten zu zweifach auf einer Ag(111)-Oberfläche gebundenem Ferrocen-1,1'-dithiol (Teil 2).

größte Leitfähigkeit zeigen.

**Thiol-Bindung** Für die Strukturen ①-③ aus Tabelle 4.7 wurde zudem untersucht, wie sich Thiol-Bindungen zur Silberoberfläche energetisch gegenüber den gemeinhin in der molekularen Elektronik angenommenen Thiolat-Bindungen verhalten. Tabelle 4.8 enthält die Ergebnisse. Die Energiebilanzen  $\Delta E^{thiol}$ ,  $\Delta E^{thiolat+H}$  und  $\Delta E^{thiolat}$  sind dabei entsprechend Reaktionsgleichung (4.3) auf FDT übertragen.  $\Delta z_1^{thiol}$  und  $\Delta z_2^{thiol}$  bezeichnen die Abstände der Schwefelatome in den beiden Thiolgruppen zur Oberfläche und beziehen sich nur auf die Rechnungen, mit denen  $\Delta E^{thiol}$  ermittelt worden ist.

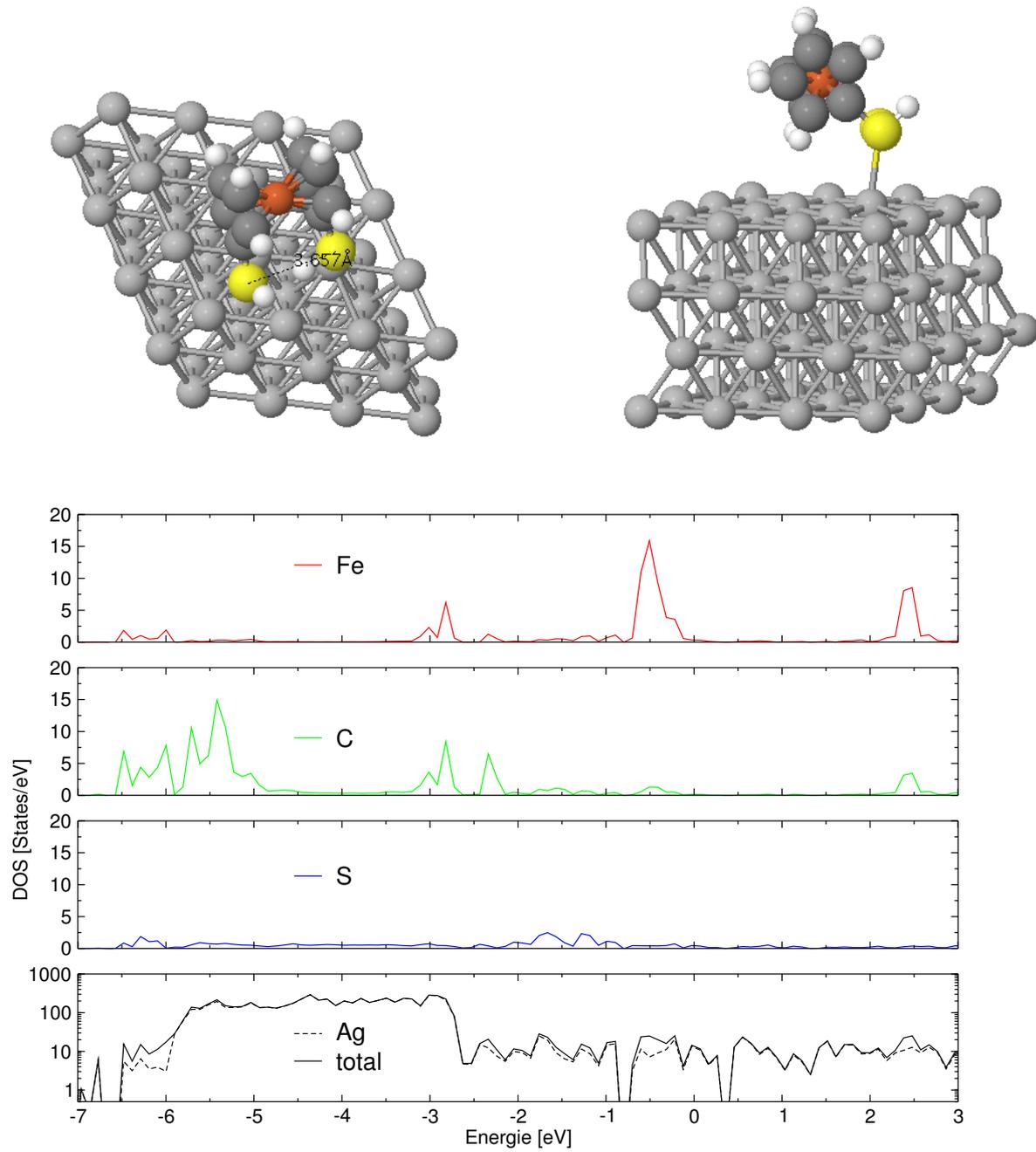
Zur Berechnung von  $\Delta E^{thiolat+H}$  wurden den Startstrukturen von ①-③ Wasserstoffatome gemäß den Ergebnissen aus Abschnitt 4.2 auf den den Adsorptionsplätzen der beiden Schwefelatome nächst gelegenen fcc-Plätzen hinzugefügt. In den entsprechenden relaxierten Strukturen stimmen die Bindungsparameter von FDT gut mit denen in den entsprechenden Strukturen ①-③ überein. Das gilt auch für die Wasserstoffatome in Verbindung mit Abschnitt 4.2. Interessant ist, dass alle auf diese Weise erhaltenen  $\Delta E^{thiolat+H}$  positiv sind und damit der hier (b) entsprechende Reaktionsschritt in (4.3) eine Barriere von mehr als 0,2eV besitzt. Dies ist auch schon für Benzoldithiol auf Au(111) festgestellt worden [92]. Basierend auf diesen Ergebnissen ist es daher fraglich, ob es hier überhaupt zu diesem Reaktionsschritt kommt. Trotzdem wurde im Folgenden der Schwerpunkt auf die allgemein akzeptierten Thiolat-Bindungen gelegt.

In allen drei Fällen ①<sup>thiol</sup>-③<sup>thiol</sup> ist  $\Delta E^{thiolat}$  geringfügig kleiner als  $\Delta E^{thiol}$ . Auch dies deckt sich mit den Ergebnissen zu Benzoldithiol auf Au(111).  $\Delta E^{thiolat}$  ist in Tabelle 4.8 zum Vergleich mit angegeben, wenngleich sich die Werte dafür direkt aus den bereits in Tabelle 4.7 angegebenen Bindungsenergien  $E_B$  ergeben:

$$\Delta E^{thiolat} = 2 \cdot \left( E_B(\text{SH}) - \frac{1}{2} \cdot E_B(\text{H}_2) \right) - E_B = 2,105\text{eV} - E_B \quad (4.4)$$

Dabei ist  $E_B(\text{SH})$  die Bindungsstärke der SH-Bindung bei FDT (siehe oben, Absatz „Technische Details“) von 3,33eV und  $\frac{1}{2} \cdot E_B(\text{H}_2)$  die in Abschnitt berechnete Bindungsenergie des Wasserstoffmoleküls pro Wasserstoffatom von 2,28eV.

Die relaxierten Strukturen ①<sup>thiol</sup>-③<sup>thiol</sup> sind trotz der unterschiedlichen Bindungsplätze (die sich bei den Geometrieoptimierungen praktisch nicht verändern) einander sehr ähnlich, wie schon aus den Abständen der Schwefelatome von der Oberfläche  $\Delta z_1^{thiol}$  und  $\Delta z_2^{thiol}$  in Tabelle 4.8 deutlich wird. Auch Unterschiede in der elektronischen Struktur sind äußerst gering. In



**Abbildung 4.16:** relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte zu  $\text{Ag}^{\text{thiol}}$  aus Tabelle 4.7

	Platz	$\Delta z^S [\text{\AA}]$	$E_B [\text{eV}]$	$\Delta E^{thiol} [\text{eV}]$
❶	bridge	2,15	1,306	-
❷	fcc	1,95	1,296	-
❸	hcp	2,01	1,247	-
❹	fcc (Cp)	2,26	1,336	-
❺	hcp (Cp)	2,32	1,238	-
❻	hcp (Thiol)	2,87	-	-0,131

**Tabelle 4.9:** Daten zu auf Ag(111) gebundenem Ferrocen-1,1'-dithiol (Einfachbindung).

Abbildung 4.16 ist daher beispielhaft die relaxierte Struktur und die projizierte Zustandsdichte für die Struktur mit der kleinsten Energiebilanz ( $\textcircled{2}^{thiol}$ ) dargestellt. Aus ihr wird deutlich, dass die Wechselwirkung mit dem Substrat hier weitaus schwächer ist. Die Orbitale des freien Moleküls sind nahezu unbeeinflusst (vgl. Abbildung 4.11 in Abschnitt 3.2.4). Für molekulare Elektronik besonders interessant ist die Tatsache, dass es praktische keine Anteile des Eisenatoms an der Zustandsdichte im Bereich von 200meV unterhalb der Fermienergie gibt. Erst ab -500meV befinden sich die Beiträge von HOMO und HOMO-1 von des freien Moleküls (vgl. Abbildung 3.21 in Abschnitt 3.2.4).

#### 4.4.3 Einfache Bindung auf einer Oberfläche

Rechnungen zur einfachen Bindungen auf einer Oberfläche wurden analog zu denen des vorhergehenden Abschnitts 4.4.2 durchgeführt. Das eigentliche Ziel war es hier, relaxierte Strukturen als Ausgangspunkt für die Adsorption von FDT zwischen zwei Kontakten (siehe Abschnitt 4.4.4) zu erzeugen. Dazu wurden, ausgehend von der  $\text{H}_{\text{Cp}}\text{H}_{\text{Cp}}(144^\circ)$ -Konformation von FDT, Startgeometrien präpariert, bei denen FDT nur mit einer Thiolgruppe an eine Ag(111)-Oberfläche gebunden ist. Da alle Strukturen ❶-❹ in Tabelle 4.7 den top-Platz gemieden haben, wurde dieser hier erst gar nicht berücksichtigt. Tabelle 4.9 listet die entsprechenden Ergebnisse für den Abstand des Schwefelatoms in dieser Thiol- bzw. Thiolatgruppe zur Oberfläche  $\Delta z^S$ , die Bindungsenergien  $E_B$  der Silber-Schwefel-Bindung (Thiolat-Bindung) bzw. die Energiebilanzen  $\Delta E^{thiol}$  (Thiol-Bindung) auf. Weiterhin ist der Bindungsplatz der relaxierten Strukturen angegeben. Dieser unterscheidet sich nicht von dem in den Startgeometrien präparierten Bindungsplatz. Bei ❶-❸ war der Cp-Ring mit dem bindenden Schwefelatom in der Startgeometrie senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, bei ❹-❺ hingegen parallel. Letzteres ist insbesondere deswegen von Interesse, weil Ferrocen in einer solchen Anordnung auf Ag(100) adsorbiert [135]. Die Struktur „bridge (Cp)“ ist zu einem fcc-Platz relaxiert und wurde daher hier nicht separat aufgeführt. Von den Rechnungen für Thiol-Bindungen war im Rahmen dieser Diplomarbeit nur die Relaxation für ❻ abgeschlossen.

Für die drei in Tabelle 4.9 gekennzeichneten Gruppen (❶-❸, ❹-❺ bzw. ❻) sind die relaxierten Strukturen und die (projizierten) Zustandsdichten sehr ähnlich. Die Ersteren unterscheiden sich zudem kaum nennenswert von den (je einer Dreiergruppe) entsprechenden Strukturen ( $\textcircled{3}^{\leftrightarrow}$ ,  $\textcircled{5}^{\leftrightarrow}$  bzw.  $\textcircled{6}^{\leftrightarrow}$ ) zwischen zwei Oberflächen im nächsten Abschnitt. Bei ❹-❺ ist nur der Cp-Ring etwas gegenüber der Oberflächenebene verkippt (anders als bei  $\textcircled{5}^{\leftrightarrow}$ ). Auch bei den (projizierten) Zustandsdichten gibt es (im Rahmen der verwendeten  $\mathbf{k}$ -Punkt-Auflösung) keine qualitativen Unterschiede. Für ❶-❸ wird daher auf Abbildung-4.17, für ❹-❺ auf

	Plätze	$\Delta z_1^S [\text{Å}]$	$\Delta z_2^S [\text{Å}]$	$\Delta z^{\leftrightarrow} [\text{Å}]$	$E_B [\text{eV}]$	$\Delta E^{thiol} [\text{eV}]$
③ $\leftrightarrow$	$\rightarrow$ hcp, $\rightarrow$ bridge	1,95	2,03	9,86	2,631	-
⑤ $\leftrightarrow$	$\rightarrow$ bridge, $\rightarrow$ bridge (Cp)	2,15	2,14	8,94	2,577	-
⑥ $\leftrightarrow$	$\rightarrow$ top, $\rightarrow$ fcc	2,82	3,44	9,62	-	-0,181

**Tabelle 4.10:** Daten zu zwischen zwei Ag(111)-Oberflächen gebundenem Ferrocen-1,1'-dithiol.

Abbildung 4.18 und für ⑥ auf Abbildung 4.19 verwiesen.

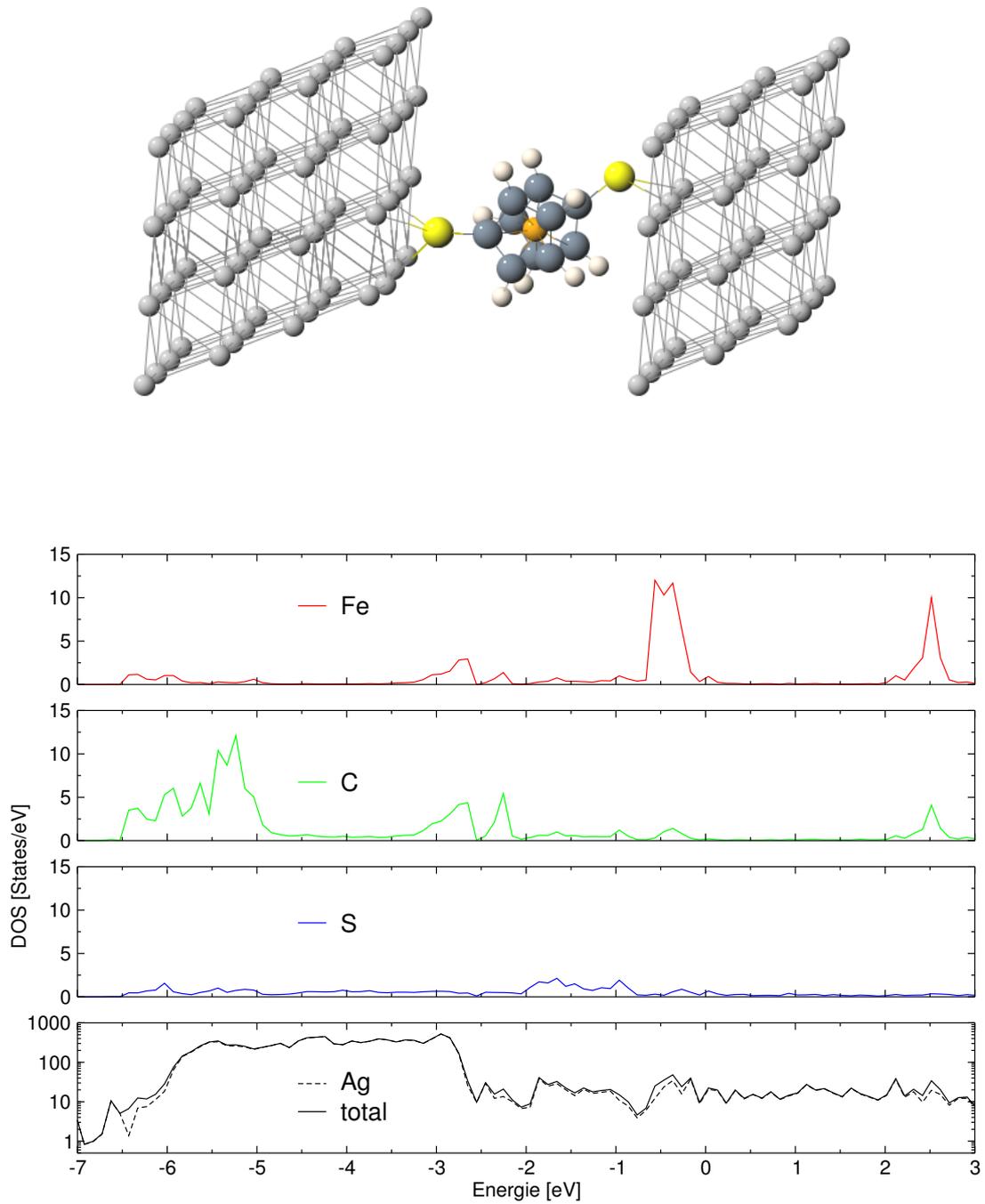
#### 4.4.4 Bindung zwischen zwei Oberflächen

Die relaxierten Strukturen ③, ⑤ bzw. ⑥ aus Tabelle 4.9 im vorhergehenden Abschnitt 4.4.3 wurden als Ausgangspunkte für die Konstruktion von Strukturen verwendet, bei denen FDT (zweifach) zwischen zwei einander gegenüber liegenden Ag(111)-Oberflächen gebunden ist. Bei den beiden Strukturen mit Thiolat-Bindungen ③ $\leftrightarrow$  bzw. ⑤ $\leftrightarrow$  wurde dazu das Wasserstoffatom in der nicht gebundenen Thiolgruppe aus ③ bzw. ⑤ entfernt. Die zweite Silberoberfläche wurde im gleichen Abstand  $\Delta z_2^S$  über dem zweiten (bisher nicht gebundenen) Schwefelatom positioniert, der im vorhergehenden Abschnitt 4.4.3 als Abstand  $\Delta z^S$  für die entsprechende einfach gebundene Struktur (vgl. Tabelle 4.9) erhalten worden ist. Ihre laterale Ausrichtung war dabei durch die Gesamtzahl der Schichten und die Bedingung, dass der bereits vorhandene „slab“ (das Modell für die erste Oberfläche) periodisch fortgesetzt werden sollte, bereits vorbestimmt. Auch die Größe (Höhe) der Superzelle wurde dementsprechend angepasst. Zum Vorrelaxieren wurden hier zunächst nur vier Schichten Silber benutzt, wobei keine Atome fixiert worden sind. Die Ergebnisse für ③ $\leftrightarrow$ , ⑤ $\leftrightarrow$  und ⑥ $\leftrightarrow$  in Tabelle 4.10 bzw. den Abbildungen 4.17 bis 4.19 beziehen sich hingegen auf Systeme mit sieben Schichten. Die Startgeometrien für diese wurden aus den vorrelaxierten Strukturen durch das Einschieben von drei Schichten erhalten (wiederum unter Verwendung der Software P4VASP [31]). Bei den Geometrieoptimierungen dieser Systeme waren die Positionen der Atome der mittleren Schicht (zur Simulation des Silberfestkörpers) fixiert. Da nur eine Struktur (⑥) mit Thiol-Bindung aus dem vorhergehenden Abschnitt 4.4.3 als Ausgangsstruktur vorlag, konnte auch hier nur eine derartige Struktur mit zwei Thiol-Bindungen (⑥ $\leftrightarrow$ ) untersucht werden. Hybrid-Strukturen (Thiolat-Bindung zu einer Oberfläche, Thiolat-Bindung zu der anderen) konnten aus Zeitgründen ebenfalls nicht berücksichtigt werden.

Für die relaxierten Geometrien sind in Tabelle 4.10 die Abstände der Schwefelatome  $\Delta z_1^S$  und  $\Delta z_2^S$  zu den jeweiligen Silberoberflächen, der Abstand  $\Delta z^{\leftrightarrow}$  (Kontaktabstand) dieser Oberflächen und die Bindungsenergien  $E_B$  der Silber-Schwefel-Bindung (Thiolat-Bindung) bzw. die Energiebilanzen  $\Delta E^{thiol}$  (Thiol-Bindung) angegeben. In allen Fällen unterscheidet sich der Kontaktabstand  $\Delta z^{\leftrightarrow}$  nur um wenige hundertstel Ångström von demjenigen in den Startgeometrien.

Für ③ $\leftrightarrow$  bzw. ⑤ $\leftrightarrow$  sind  $\Delta z_1^S$  und  $\Delta z_2^S$  einander und auch den entsprechenden Werten für  $\Delta z^S$  aus Tabelle 4.9 sehr ähnlich. Die Bindungsenergien  $E_B$  entsprechen dabei recht gut den doppelten Bindungsenergien von ③ bzw. ⑤. Dies ist gemäß dem Konstruktionsschema für die Startgeometrien nicht weiter überraschend: Im Gegensatz zu Abschnitt 4.4.2 waren hier keine energieaufwendigen Deformationen erforderlich, damit die Schwefelatome einen günstigen

#### 4 Adsorption auf Ag(111)



**Abbildung 4.17:** relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte zu  $\text{③} \rightarrow$  aus Tabelle 4.10

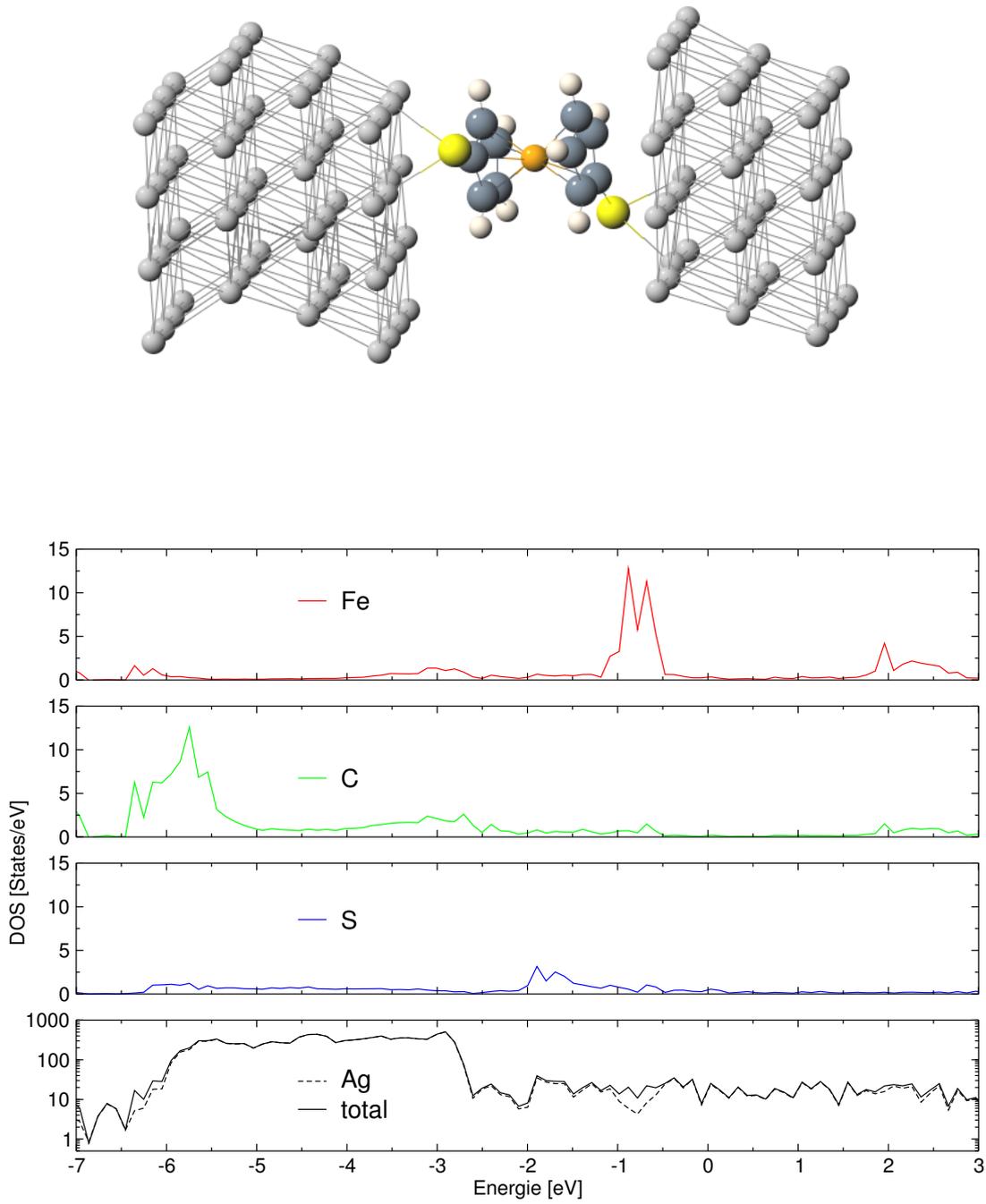


Abbildung 4.18: relaxierte Struktur und projizierte Zustandsdichte zu  $\text{Ag}^{\leftrightarrow}$  aus Tabelle 4.10

Bindungsplatz auf der zweiten Oberfläche einnehmen konnten. Dies wird durch die in den Abbildungen 4.17 bzw. 4.18 dargestellten relaxierten Strukturen bestätigt. Interessanter und experimentell von größerer Bedeutung ist die Tatsache, dass es solche „entspannten“ Konfigurationen für Kontaktabstände  $\Delta z^{\leftrightarrow}$  gibt, die sich um knapp 1Å unterscheiden können.

Die elektronische Struktur von  $\mathfrak{3}^{\leftrightarrow}$  bzw.  $\mathfrak{5}^{\leftrightarrow}$  (unterer Teil der beiden Abbildungen 4.17 bzw. 4.18) unterscheidet sich allerdings sehr deutlich voneinander. Die Zustandsdichte von  $\mathfrak{3}^{\leftrightarrow}$  ist derjenigen von  $\mathfrak{7}$  in Abbildung 4.15 sehr ähnlich. Der Bindungsmechanismus ist daher der gleiche und wurde schon in Abschnitt 4.4.2 diskutiert. Auch die günstigen Auswirkungen des großen Anteils des Eisenatoms an der Zustandsdichte nahe der Fermienergie (0eV in Abbildung 4.17) gelten hier analog. Wie bei  $\mathfrak{7}$  hier überdecken sich die Kohlenstoffatome der Cp-Ringe nicht vollständig (wie bei  $D_{5h}$  Symmetrie der Fall) – die beiden sind geringfügig (ca. 2-4°) gegeneinander verdreht.<sup>4</sup> Dies führt analog zu Abschnitt 4.4.2 zur Aufspaltung des (bei der  $H_{Cp}H_{Cp}(144^\circ)$ -Konformation entarteten, vgl. Abbildungen 3.20 und 3.22) HOMOs, d. h. dem ausgeprägten „Doppel-Peak“ beim Anteil des Eisenatoms an der Zustandsdichte im Bereich von -500meV. Diese Struktur sollte daher ein ausgezeichnetes Leitfähigkeitsverhalten zeigen.

Bei  $\mathfrak{5}^{\leftrightarrow}$  hingegen gibt es erst ab -500meV Beiträge von HOMO und HOMO-1, was offenbar damit zusammenhängt, dass die Bindung zum Substrat hier von den Cp-Ringen maßgeblich mitgestaltet wird. Die Anteile der Kohlenstoffatome an der Zustandsdichte im Bereich sehr hoher Zustandsdichte des Silberoberfläche von -2,5 bis -6 eV sind hier im Vergleich zu  $\mathfrak{3}^{\leftrightarrow}$  sehr viel stärker ausgeschmiert. An der Bindung beteiligt sind dabei offenbar vor allem die (Kohn-Sham) Orbitale HOMO-8, HOMO-19 und HOMO-20 des Moleküls (vgl. Abbildung 3.22). Das Leitfähigkeitsverhalten dieser Struktur sollte daher sehr viel schlechter als das von  $\mathfrak{3}^{\leftrightarrow}$  sein.

Bei  $\mathfrak{6}^{\leftrightarrow}$  sind  $\Delta E^{thiol}$  bzw.  $\Delta z_2^S$  beide relativ groß im Vergleich mit den Werten aus Tabelle 4.8. Bedingt wird dies offenbar durch die Stellung des Wasserstoffatoms (siehe Abbildung 4.18) – eine Folge der  $H_{Cp}H_{Cp}(144^\circ)$ -Konformation für FDT, die im vorhergehenden Abschnitt 4.4.3 als Ausgangspunkt verwendet worden ist. Gäbe es eine starke Wechselwirkung der zweiten Oberfläche mit dem Schwefelatom der Thiolgruppe des Molekül, so wäre dieses Wasserstoffatom bei der Relaxation umgeklappt worden. Aus Abschnitt 3.2.1 ist schließlich bekannt, dass die dafür benötigte Energie in der Größenordnung der Rotationsbarriere der Cp-Ringe von 40meV liegt. Die elektronische Struktur von  $\mathfrak{6}^{\leftrightarrow}$  ist in Abbildung 4.18 ähnelt der von  $\mathfrak{2}^{thiol}$  (vgl. Abbildung 4.16). Erst ab -700meV unterhalb der Fermienergie gibt es hier Anteile von FDT an der elektronischen Struktur. Wie erwartet ist die Leitfähigkeit des Moleküls für diese Konfiguration damit offenbar am schlechtesten. Im Unterschied  $\mathfrak{2}^{thiol}$  ist aber auch hier die Wechselwirkung der Cp-Ringe mit der Silberoberfläche im Bereich von -3 bis -5eV zu erkennen – wie schon im vorhergehenden Absatz beschrieben.

Abbildung 4.20 zeigt eine gemessene Strom-Spannungskurve (I-V-Kurve, oben) sowie die daraus berechnete Leitfähigkeitskurve (unten). Die Silberkontakte wurden dabei (wie schon in Kapitel 1 beschrieben) mit Hilfe von Elektromigration hergestellt und das Molekül im herkömmlichen MBE-Verfahren aufgedampft. Einflüsse des Moleküls sind an den „Knicken“ in der Leitfähigkeitskurve bei 100meV und 150meV erkennbar. Von den drei hier berechneten Strukturen passt dabei die Struktur  $\mathfrak{3}^{\leftrightarrow}$  am besten zu der Leitfähigkeitskurve, da diese als einzige Beiträge von Orbitalen des Moleküls in einem Bereich ab ca 50meV unterhalb der

<sup>4</sup>Das ist auf Grund der perspektive in Abbildung 4.17 nicht zu erkennen.

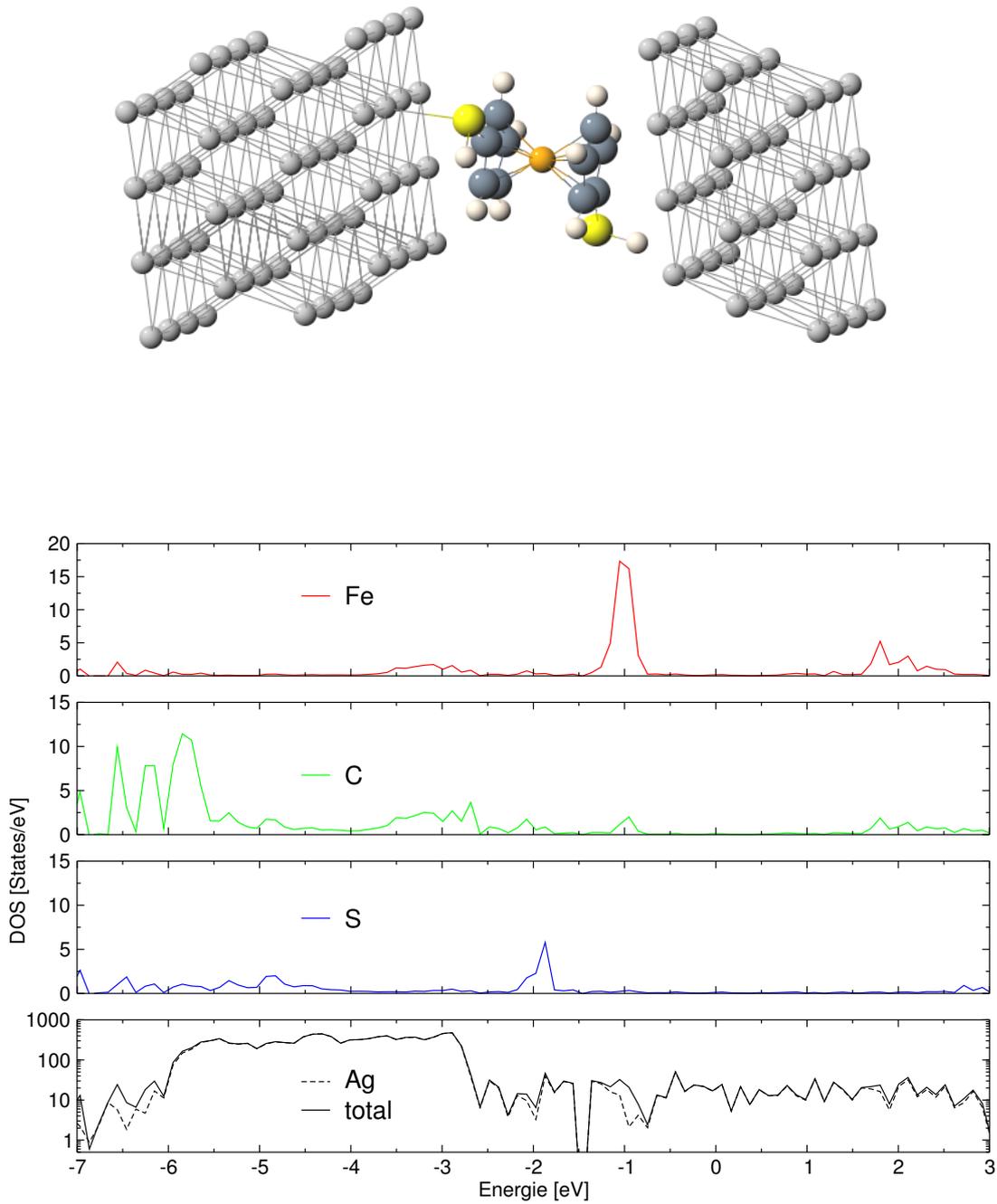
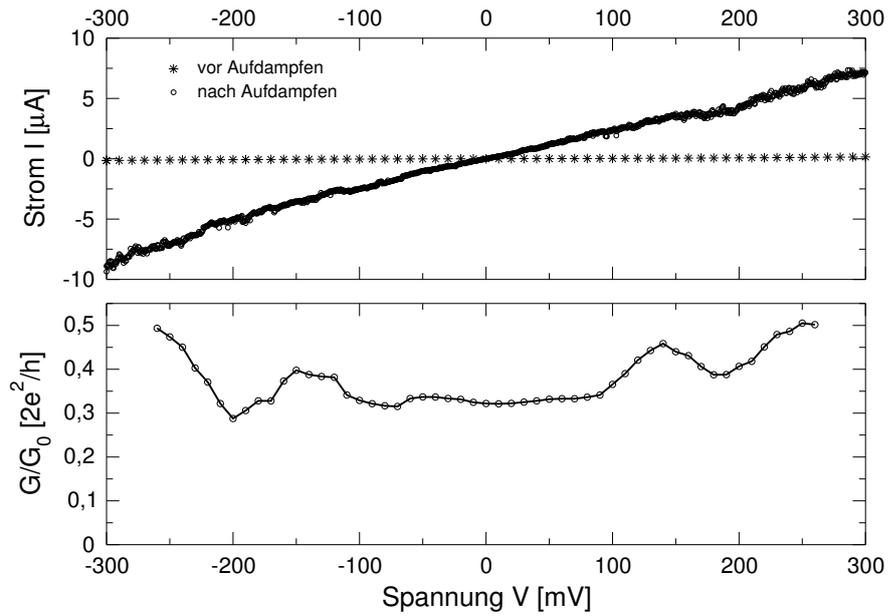


Abbildung 4.19: relaxierte Struktur und Zustandsdichte zu  $\text{⑥} \rightarrow$  aus Tabelle 4.10

#### 4 Adsorption auf Ag(111)



**Abbildung 4.20:**  
gemessene I-V-Kurve und daraus berechnete Leitfähigkeit  $G$  eines Silber-Nanokontakts nach Aufdampfen von Ferrocen-1,1'-dithiol (entnommen aus [40])

Fermienergie aufweisen kann. Für genauere Aussagen in diesem Energiebereich ist aber eine Erhöhung der  $\mathbf{k}$ -Punkt-Auflösung notwendig.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Diplomarbeit wurde die Adsorption von Ferrocen-1,1'-dithiol (FDT) auf Ag(111) mit Hilfe von Softwarepaketen untersucht, in denen Dichtefunktionaltheorie (DFT) zum Einsatz kommt. Besonderer Wert wurde dabei auf die Beschreibung von Eigenschaften gelegt, die für den Einsatz dieses Moleküls im Rahmen von molekularer Elektronik von Interesse sind. Dies ist zum einen die leichte Verdrehbarkeit der beiden Cyclopentadienyl-Ringe (Cp-Ringe) um die Molekülachse (charakteristischer interner Freiheitsgrad Ferrocen-basierter Moleküle), zum anderen die Art der Bindung zur Festkörperoberfläche.

Ferrocen kann erfolgreich mit Hilfe von DFT unter Verwendung des Programmpakets GAUSSIAN03 beschrieben werden. Bei Verwendung von „reinen“ Austausch-Korrelationsfunktional ergibt sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung der Rotationsbarriere der Cp-Ringe mit experimentellen Daten. Auch die Kohn-Sham Energieeigenwerte stimmen (bis auf einen systematischen Fehler) gut mit gemessenen Ionisierungspotentialen überein. Vor diesem Hintergrund ist zu erwarten, dass dies auch für FDT gilt. Die Größe der Rotationsbarriere wird durch die beiden Thiol-Gruppen nur wenig beeinflusst. Die Stellung der Wasserstoffe in den Thiol-Gruppen führt allerdings zu 3 energetisch getrennten Gleichgewichtsstrukturen. Während die elektronische Struktur von Ferrocen nur sehr wenig durch Konformationsänderungen (Verdrehung der Cp-Ringe) beeinflusst wird, sind die entsprechenden Auswirkungen bei FDT erheblich größer. Die Störung der delokalisierten Elektronensysteme durch die Schwefelatome der Thiol-Gruppen können hier zu Verschiebungen der (Kohn-Sham) Orbitale von mehreren zehntel eV führen. Das höchstbesetzte (Kohn-Sham) Orbital (HOMO) bleibt dabei aber ein (nahezu zweifach entartetes) über die ganze Ferroceneinheit delokalisiertes Orbital.

Mit dem zur Simulation adsorbierter Systeme verwendeten Programmpaket VASP lassen sich die Ergebnisse aus GAUSSIAN03 exakt reproduzieren. Die Adsorption von FDT auf einer Oberfläche mit Hilfe von Thiolat-Bindungen ist geprägt durch die Verbiegung der beiden Cp-Ringe. Zweifach und dreifach koordinierte Adsorptionsplätze sind dabei energetisch nahezu gleich. Dementsprechend vielfältige Adsorptionsstrukturen sind möglich. Betrachtung der Energiebilanzen lässt es fraglich erscheinen, ob es zur Ausbildung von Thiolat-Bindungen kommt. Thiol-Bindungen sind eine ernst zunehmende Alternative. Die Einflüsse der verschiedenen Bindungsplätze auf die elektronische Struktur sind gering. Am deutlichsten wirkt sich Verdrehung der beiden Cp-Ringe aus: Sie führt zur (deutlicheren) Aufhebung der Entartung des HOMOs bei der Adsorption. Die Adsorption zwischen zwei perfekten Ag(111)-Oberflächen (zur Simulation von zwei Kontakten) ändert daran grundsätzlich nicht viel. Eine „deformationsfreie“ Adsorption des Moleküls ist hier unter Änderung des Abstands der beiden Oberflächen in einem Bereich von 1 Å möglich. Allerdings führt dies zu Strukturen, bei denen die Cp-Ringe mit den Oberflächen wechselwirken und dadurch die elektronische Struktur zu Ungunsten der Leitfähigkeit verändern. Mit senkrecht zu den Oberflächen stehenden Cp-Ringen adsorbiertes FDT hingegen weist eine sehr hohe Zustandsdichte im Bereich von

zehntel meV unterhalb der Fermienergie auf, die hauptsächlich durch das HOMO von FDT geprägt wird und stark durch dessen Eisenatom bestimmt ist. Thiol-Bindungen führen zu praktisch keinen Beiträgen des Moleküls zur Zustandsdichte bis 500meV unterhalb der Fermienergie weisen dementsprechend eine sehr geringe Leitfähigkeit auf. Der Vergleich mit experimentellen Daten zur Leitfähigkeit lässt eine Struktur mit Thiolat-Bindungen und Cp-Ringen senkrecht zur Oberfläche als hauptsächlich für den Ladungstransport verantwortlich erscheinen.

Zwar wurde in dieser Arbeit großer Wert (ausreichende) Genauigkeit der Ergebnisse gelegt. Aus (Rechen-) Zeitgründen wurden jedoch nur einige der relaxierten Strukturen aus Abschnitt 4.4 unter Verwendung der numerisch exaktesten Fouriertransformation (die in VASP implementiert ist) überprüft. Dies sollte zur Absicherung der Präzisierung und Absicherung der Ergebnisse erfolgen, wenngleich ausgehend von den Erfahrungen aus Abschnitt 4.4 gravierende Veränderungen nicht zu erwarten sind. Weiterhin ist eine bessere Integration im reziproken Raum wünschenswert, um „weichere“ (und damit physikalisch sinnvollere) Zustandsdichtekurven zu erhalten. Im Prinzip bietet VASP auch die Möglichkeit, die (Ladungs-) Dichte für einen bestimmten Energiebereich zu berechnen. Dies wäre insbesondere für die elektronische Struktur der Adsorptionssysteme im Bereich der Fermienergie interessant. Bei der vorliegenden Arbeit gab es aber Schwierigkeiten bei der Visualisierung, weshalb auf die mit Hilfe von GAUSSIAN03 ermittelten (Kohn-Sham) Orbitale zurückgegriffen wurde.

Desweiteren kann mit der hier verwendeten Vorgehensweise auch der Einfluss von funktionellen Gruppen auf die elektronische Struktur der adsorbierten Moleküle untersucht werden. Auch eine Variation des Kontaktabstands in diesem Zusammenhang (in größerem Rahmen als hier bereits durchgeführt) ist möglich. Ausgehend von den relaxierten Strukturen für die kontaktierten Moleküle können bessere Modelle für die experimentell hergestellten Kontakte durch Entfernung von Silberatomen in den (jeweils) obersten Schichten konstruiert werden. Geometrieoptimierungen für diese Systeme sollten sich bei dieser Vorgehensweise mit moderatem Aufwand bewältigen lassen. Die relaxierten Strukturen können weiterhin als Ausgangspunkt für Rechnungen zum elektrischen Transport dienen. Solche Rechnungen werden momentan meist mit Hilfe des Non-Equilibrium Greens Functions (NEGF) Formalismus durchgeführt. Dieser ist zum Beispiel im Programmpaket TRANSIESTA implementiert, das auf dem DFT-Paket SIESTA basiert. Die darin verwendeten numerischen Basisfunktionen liefern ohne weitere Anpassung an das zu untersuchende System aber relaxierte Strukturen von deutlich schlechterer Qualität (vgl. Abschnitt 3.1.2 und dort insbesondere 3.4). Um eine solche Anpassung durchzuführen, sind zunächst die Potentialkurven für das Molekül aus Abschnitt 3.2 äußerst hilfreich.

Mittlerweile werden von chemischer Seite Thiocyanat-Gruppen (-SCN) vorgeschlagen, um damit Moleküle für molekulare Elektronik an eine Goldoberfläche zu binden [25]. Diese sollen vor allem das bei Aufbringen in Lösung notwendige in-situ Entschützen (vgl. Abschnitt 3.3) und damit verbundene Komplikationen umgehen. Die Idee ist aber auch hier, dass sich eine Thiolatbindung zur Oberfläche ausbildet, nachdem die Cyanid-Gruppe im Rahmen einer Redox-Reaktion abgespalten wurde und als ionischer Gold-Komplex  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$  in Lösung geht. Wenn dies auch auf Silberoberflächen funktioniert, wäre die Art der Bindung des Moleküls zur Oberfläche erheblich besser definiert. Angesichts der geringen energetischen Unterschiede der verschiedenen Adsorptionsplätze wäre allerdings die Herstellung der Bindung nicht mit Hilfe von Schwefel durchaus wünschenswert. Dies würde experimentell zu schärferen Resonanzen in gemessenen Strom-Spannungskurven und rechnerisch zu einer er-

heblich geringeren Zahl zu untersuchender Konfigurationen führen.



## 6 Danksagung

Herrn Prof. Dr. H. Pfnür danke ich für seine Betreuung und das Thema meiner Diplomarbeit, welches für ein Institut aus dem Bereich der Experimentalphysik eher untypisch ist. Er hat mich während der ganzen Zeit bei vielen Dingen unterstützt - seine Initiative zur Beschaffung des Softwarepakets „Vienna ab-initio Simulation Package“ (VASP) ist nur ein Beispiel dafür.

Herr Dr. C. Tegenkamp ist in der Abteilung einer meiner engsten Ansprechpartner gewesen und hat immer ein offenes Ohr für meine Probleme gehabt und mir sowohl fachlich als auch menschlich stets zur Seite gestanden. Für die vielen hilfreichen Gespräche, Hinweise und Ratschläge bin ich ihm sehr dankbar.

Herrn Priv.-Doz. Dr. T. Bredow vom Institut für Theoretische Chemie der Universität Hannover möchte ich für seine Anleitung und seine Hinweise gerade zum Beginn der Diplomarbeit bei vielen technischen Dingen ganz herzlich danken. Während der ganzen Zeit habe ich viele interessante und hilfreiche Gespräche mit ihm geführt.

Neben Herrn Prof. Dr. H. Pfnür gilt auch Frau Prof. Dr. K. Morgenstern und Herrn Prof. Dr. H.-J. Mikeska mein Dank dafür, dass sie mir die Teilnahme am Workshop „Density-functional theory calculations for modeling materials and bio-molecular properties and functions - A hands-on computer course“ vom 30. Oktober bis 5. November 2005 am Institute for Pure and Applied Mathematics (IPAM) der University of California in Los Angeles (UCLA) ermöglicht haben. Dabei habe ich viele wertvolle Hinweise erhalten und Erfahrungen sammeln können, die auch die vorliegende Arbeit an einigen Stellen beeinflusst haben. Für die Zeit nach der Diplomarbeit haben sich insbesondere die aufgebauten Kontakte als außerordentlich nützlich erwiesen. Herrn Prof. Dr. H.-J. Mikeska gilt weiterhin mein Dank für viele Ratschläge und Hinweise im Vorfeld der Diplomarbeit.

Weiterhin möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Festkörperphysik, Abteilung Oberflächen, der Universität Hannover für die nette Umgebung bedanken, welche das Arbeiten in dieser Abteilung sehr angenehm gestaltet haben. Die Schlagfertigkeit, die ich durch Herrn Dipl. Phys. Gernot Gardinowski erworben habe, mit dem ich während der ganzen Zeit ein Büro geteilt habe, wird sich sicherlich noch als nützlich herausstellen.

Auch den Mitarbeitern des Regionalen Rechenzentrums für Niedersachsen gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit bei der Nutzung des „Clusters auf Linux-Basis der Universität Hannover“ (CLUH) und ihrer Offenheit gegenüber Vorschlägen zur effizienteren Nutzung dieses Systems für die Zwecke dieser Arbeit. Ebenso danke ich dem Norddeutschen Verbund für Hoch- und Höchstleistungsrechnen (HLRN) für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit. Den Antrag zur Bewilligung dieser Rechenzeit haben Herr Prof. Dr. H. Pfnür, Herr Dr. C. Tegenkamp und Herr Priv.-Doz. Dr. T. Bredow initiiert - auch dafür noch einmal ein großes Dankeschön.

Ein ganz großes Dankeschön gilt außerdem und vor allem meinen Eltern. Sie haben mir während meiner ganzen Studienzeit sehr viel Unterstützung und Kraft gegeben und dadurch

## *6 Danksagung*

diese Arbeit zu einem großem Maße überhaupt erst möglich gemacht, auch wenn es ihnen manchmal nicht leicht gefallen ist, meine „Fixierung“ auf die Arbeit zu ertragen.

# Literaturverzeichnis

- [1] *The Document Processor*. <http://www.lyx.org/>
- [2] *heise news, 25.01.2006, 18:02: Intel produziert erste 45-nm-Chips*.  
<http://www.heise.de/newsticker/meldung/68808>
- [3] *Jmol*. <http://www.jmol.org>
- [4] *Intel EUV Lithography Program Enters Development Phase*. Version: 2006.  
<http://www.intel.com/technology/silicon/si08041.htm>
- [5] *Moore's Law 40th Anniversary*. Version: 2006.  
[http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores\\_law\\_40th](http://www.intel.com/pressroom/kits/events/moores_law_40th)
- [6] *Moore's Law Poster Microprocessor Chart*. Version: 2006.  
[ftp://download.intel.com/pressroom/images/events/moores\\_law\\_40th/Microprocessor\\_Chart.jpg](ftp://download.intel.com/pressroom/images/events/moores_law_40th/Microprocessor_Chart.jpg)
- [7] AL-HASSANIEH, K. A. ; BUSSE, C. A. ; MARTINS, G. B. ; DAGOTTO, E. : Electron transport through a molecular conductor with center-of-mass motion. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Nr. 25, S. 20740 – 23844. – ISSN 0031–9007
- [8] ANDREONI, W. ; CURIONI, A. ; GRONBECK, H. : Density functional theory approach to thiols and disulfides on gold: Au(111) surface and clusters. In: *Int. J. Quantum Chem.* 80 (2000), Nr. 4 - 5, S. 598 – 608. – ISSN 0020–7608
- [9] AVIRAM, A. ; RATNER, M. A.: Molecular Rectifiers. In: *Chem. Phys. Lett.* 29 (1974), Nr. 2, S. 277 – 283. – ISSN 0009–2614
- [10] BARLOW, S. ; BUNTING, H. E. ; RINGHAM, C. ; GREEN, J. C. ; BUBLITZ, G. U. ; BOXER, S. G. ; PERRY, J. W. ; MARDER, S. R.: Studies of the electronic structure of metallocene-based second-order nonlinear optical dyes. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 121 (1999), Nr. 15, S. 3715 – 3723. – ISSN 0002–7863
- [11] BARLOW, S. ; DREWITT, M. J. ; DIJKSTRA, T. ; GREEN, J. C. ; O'HARE, D. ; WHITTINGHAM, C. ; WYNN, H. H. ; GATES, D. P. ; MANNERS, I. ; NELSON, J. M. ; PUDELSKI, J. K.: Electronic structure of strained silicon- and sulfur-bridged [1]ferrocenophanes and an analogous dicarbon-bridged [2]ferrocenophane: An investigation by photoelectron spectroscopy and density-functional theory. In: *Organometallics* 17 (1998), Nr. 10, S. 2113 – 2120. – ISSN 0276–7333
- [12] BEARDMORE, K. M. ; KRESS, J. D. ; GRONBECH-JENSEN, N. ; BISHOP, A. R.: Determination of the headgroup-gold(111) potential surface for alkanethiol self-assembled monolayers by ab initio calculation. In: *Chem. Phys. Lett.* 286 (1998), Nr. 1-2, S. 40 – 45. – ISSN 0009–2614

- [13] BECKE, A. D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic-behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), Nr. 6, S. 3098 – 3100. – ISSN 1050–2947
- [14] BECKE, A. D.: Density-functional thermochemistry .3. the role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 7, S. 5648 – 5652. – ISSN 0021–9606
- [15] BIEBUYCK, H. A. ; BIAN, C. D. ; WHITESIDES, G. M.: Comparison of organic monolayers on polycrystalline gold spontaneously assembled from solutions containing dialkyl disulfides or alkenethiols. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 6, S. 1825 – 1831. – ISSN 0743–7463
- [16] BISHOP, J. J. ; DAVIDSON, A. ; KATCHER, M. L. ; LICHTENBERG, D. W. ; MERRILL, R. E. ; SMART, J. C.: Symmetrically disubstituted ferrocenes. 1. The synthesis of potential bidentate ligands. In: *J. Organomet. Chem.* 27 (1971), Nr. 2, S. 241–249. – ISSN 0022–328X
- [17] BLÖCHL, P. E.: Projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 50 (1994), Nr. 24, S. 17953 – 17979. – ISSN 0163–1829
- [18] BLOCHL, P. E. ; JEPSEN, O. ; ANDERSEN, O. K.: Improved tetrahedron method for brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 23, S. 16223 – 16233. – ISSN 0163–1829
- [19] BRANDBYGE, M. ; MOZOS, J. L. ; ORDEJON, P. ; TAYLOR, J. ; STOKBRO, K. : Density-functional method for nonequilibrium electron transport. 65 (2002), Nr. 16, S. 165401. – ISSN 1098–0121
- [20] BRUNETTI, V. ; BLUM, B. ; SALVAREZZA, R. C. ; ARVIA, A. J. ; SCHILARDI, P. L. ; CUESTA, A. ; GAYONE, J. E. ; ZAMPIERI, G. : Scanning tunneling microscopy, Fourier transform infrared reflection-absorption spectroscopy, and X-ray photoelectron spectroscopy of thiourea adsorption from aqueous solutions on silver (111). In: *J. Phys. Chem. B* 106 (2002), Nr. 38, S. 9831 – 9838. – ISSN 1520–6106
- [21] BUDZELAAR, P. H. M. ; ENGELBERTS, J. J. ; LENTHE, J. H. v.: Trends in cyclopentadienyl-main-group-metal bonding. In: *Organometallics* 22 (2003), Nr. 8, S. 1562 – 1576. – ISSN 0276–7333
- [22] BURKE, K. ; PERDEW, J. P. ; WANG, Y. : Derivation of a generalized gradient approximation: The PW91 density functional. In: DOBSON, J. F. (Hrsg.) ; VIGNALE, G. (Hrsg.) ; DAS, M. P. (Hrsg.): *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*. New York : Plenum Press, 1998. – ISBN 0–306–45834–9, S. 82
- [23] CAULETTI, C. ; GREEN, J. C. ; KELLY, M. R. ; POWELL, P. ; TILBORG, J. v. ; ROBBINS, J. ; SMART, J. : Photoelectron-spectra of metallocenes. In: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 19 (1980), Nr. 4, S. 327 – 353. – ISSN 0368–2048
- [24] CEPERLEY, D. M. ; ALDER, B. J.: Ground-state of the electron-gas by a stochastic method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), Nr. 7, S. 566 – 569. – ISSN 0031–9007

- [25] CISZEK, J. W. ; STEWART, M. P. ; TOUR, J. M.: Spontaneous assembly of organic thiocyanates on gold surfaces. Alternative precursors for gold thiolate assemblies. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004), Nr. 862, S. 13172 – 13173. – ISSN 0002–7863
- [26] CRAMER, C. J.: *Essentials of Computational Chemistry - Theories and Models*. 2nd. John Wiley & Sons Ltd, The Atrium, Southern Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ England, 2004. – 596 S.
- [27] CUNDARI, T. R. (Hrsg.): *Computational Organometallic Chemistry*. Marcel Dekker Inc. <http://www.dekker.com>. – ISBN 0–8247–0478–9
- [28] DATTA, S. ; TIAN, W. D. ; HONG, S. H.: Current-voltage characteristics of self-assembled monolayers by scanning tunneling microscopy. In: *Phys. Rev. Lett.* 79 (1997), Nr. 13, S. 2530 – 2533. – ISSN 0031–9007
- [29] DEMTRÖDER, W. : *Experimentalphysik 3*. 2. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000. – 617 S. – ISBN 3–540–66790–3
- [30] DIRAC, P. A. M.: Quantum Mechanics of Many-Electron Systems. In: *Proc. R. Soc. London, Ser. A* CXXIII (1929), Nr. 123, S. 714
- [31] DUBAY, O. : *p4vasp 0.3.7*. [http://cms.mpi.univie.ac.at/odubay/p4vasp\\_site/](http://cms.mpi.univie.ac.at/odubay/p4vasp_site/)
- [32] DUBOIS, L. H. ; ZEGARSKI, B. R. ; NUZZO, R. G.: Temperature induced reconstruction of model organic-surfaces. In: *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 54 (1990), Nr. Dec, S. 1143 – 1152
- [33] ELSCHENBROICH, C. ; SALZER, A. : *Organometallics : a concise introduction*. 2nd, rev. ed. D-69469 Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH, 1992. – 495 S. – ISBN 3–527–28165–7
- [34] ELSTNER, M. ; HOBZA, P. ; FRAUENHEIM, T. ; SUHAI, S. ; KAXIRAS, E. : Hydrogen bonding and stacking interactions of nucleic acid base pairs: A density-functional-theory based treatment. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 12, S. 5149 – 5155. – ISSN 0021–9606
- [35] ESEN, G. ; FUHRER, M. S.: Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. In: *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005), Nr. 26, S. 263101. – ISSN 0003–6951
- [36] FEY, N. : Organometallic molecular modelling - the computational chemistry of metallocenes: a review. In: *J. Chem. Technol. Biotechnol* 74 (1999), Nr. 9, S. 852 – 862
- [37] FOCK, V. A.: Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. In: *Z. Physik* 61 (1930), S. 126
- [38] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; JR, J. A. M. ; VREVEN, T. ; KUDIN, K. N. ; BURANT, J. C. ; MILLAM, J. M. ; IYENGAR, S. S. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; MENNUGGI, B. ; COSSI, M. ; SCALMANI, G. ; REGA, N. ; PETERSSON, G. A. ; NAKATSUJI, H. ; HADA, M. ;

- EHARA, M. ; TOYOTA, K. ; FUKUDA, R. ; HASEGAWA, J. ; ISHIDA, M. ; NAKAJIMA, T. ; HONDA, Y. ; KITAO, O. ; NAKAI, H. ; KLENE, M. ; LI, X. ; KNOX, J. E. ; HRATCHIAN, H. P. ; CROSS, J. B. ; ADAMO, C. ; JARAMILLO, J. ; GOMPERTS, R. ; STRATMANN, R. E. ; YAZYEV, O. ; AUSTIN, A. J. ; CAMMI, R. ; POMELLI, C. ; OCHTERSKI, J. W. ; AYALA, P. Y. ; MOROKUMA, K. ; VOTH, G. A. ; SALVADOR, P. ; DANNENBERG, J. J. ; ZAKRZEWSKI, V. G. ; DAPPRICH, S. ; DANIELS, A. D. ; STRAIN, M. C. ; FARKAS, O. ; MALICK, D. K. ; RABUCK, A. D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J. B. ; ORTIZ, J. V. ; CUI, Q. ; BABOUL, A. G. ; CLIFFORD, S. ; CIOSLOWSKI, J. ; STEFANOV, B. B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; MARTIN, R. L. ; FOX, D. J. ; KEITH, T. ; AL-LAHAM, M. A. ; PENG, C. Y. ; NANAYAKKARA, A. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. ; CHEN, W. ; WONG, M. W. ; GONZALEZ, C. ; POPLE, J. A.: *Gaussian 03, Revision C.02*. 2004
- [39] FRONZONI, G. ; COLAVITA, P. ; STENER, M. ; ALTI, G. D. ; DECLEVA, P. : Theoretical Study of Photoionization Processes in  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ . In: *J. Phys. Chem. A* 105 (2001), Nr. 42, 9800 - 9812. <http://dx.doi.org/10.1021/jp012733r>
- [40] GARDINOWSKI, G. ; SCHMEIDEL, J. ; PFNÜR, H. ; BLOCK, T. ; TEGENKAMP, C. : Switchable nanometer contacts: Epitaxial Ag nanostructures on Si(100). In: *submitted to Appl. Phys. Lett.* (2006)
- [41] GENG, W. T. ; NARA, J. ; OHNO, T. : Adsorption of benzene thiolate on the (111) surface of M (M=Pt, Ag, Cu) and the conductance of M/benzene dithiolate/M molecular junctions: a first-principles study. In: *Mater. Sci.* (2004), Nr. 855, S. 379 – 383. – ISSN 0040–6090
- [42] GETTY, S. A. ; ENGTRAKUL, C. ; WANG, L. ; LIU, R. ; KE, S. H. ; BARANGER, H. U. ; YANG, W. ; FUHRER, M. S. ; SITA, L. R.: Near-perfect conduction through a ferrocene-based molecular wire. 71 (2005), Nr. 24, S. 241401. – ISSN 1098–0121
- [43] GRÖNBECK, H. ; CURIONI, A. ; ANDREONI, W. : Thiols and disulfides on the Au(111) surface: The headgroup-gold interaction. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 122 (2000), Nr. 16, S. 3839 – 3842. – ISSN 0002–7863
- [44] HAALAND, A. ; NILSSON, J. E.: Determination of barriers to internal rotation by means of electron diffraction. ferrocene and ruthenocene. In: *Acta Chem. Scand.* 22 (1968), Nr. 8, S. 2653. – ISSN 0904–213X
- [45] HAALAND, A. : Molecular Structure and Bonding in the 3d Metallocenes. In: *Acc. Chem. Res.* 12 (1979), Nr. 11, S. 415 – 422. – ISSN 0001–4842
- [46] HARTREE, D. R.: The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. part I. theory and methods. In: *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928), S. 89
- [47] HAY, P. J. ; WADT, W. R.: Abinitio effective core potentials for molecular calculations - potentials for the transition-metal atoms sc to hg. In: *J. Chem. Phys.* 82 (1985), Nr. 1, S. 270 – 283. – ISSN 0021–9606
- [48] HAYASHI, T. ; MORIKAWA, Y. ; NOZOYE, H. : Adsorption state of dimethyl disulfide on Au(111): Evidence for adsorption as thiolate at the bridge site. In: *J. Chem. Phys.* 114 (2001), Nr. 17, S. 7615 – 7621. – ISSN 0021–9606

- [49] HEITLER, W. ; LONDON, F. : Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. In: *Z. Physik* 44 (1927), S. 455 – 472
- [50] HOHENBERG, P. ; KOHN, W. : Inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B* 136 (1964), Nr. 3, S. 864 – 871. – ISSN 0163–1829
- [51] HWANG, S. ; JANG, Y. H. ; KIM, H. : The electronic-structure of methanethiol adsorbed on silver surface - an extended huckel study. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 12 (1991), Nr. 6, S. 635 – 643. – ISSN 0253–2964
- [52] JANAK, J. F.: Proof that  $\frac{\partial E}{\partial n_i} = \epsilon_i$  in density-functional theory. In: *Phys. Rev. B* 18 (1978), Nr. 12, S. 7165 – 7168. – ISSN 0163–1829
- [53] JELLINEK, J. ; ACIOLI, P. H.: Converting Kohn-Sham eigenenergies into electron binding energies. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 17, S. 7783 – 7796. – ISSN 0021–9606
- [54] JONA, F. ; MARCUS, P. M.: The structure of surfaces II : proceedings of the 2nd International Conference on the Structure of Surfaces (ICSOS II), Amsterdam, The Netherlands, June 22 - 25, 1987, Springer Berlin Heidelberg New York, 1988. – ISBN 3–540–18784–7, S. 90
- [55] KEMNER, E. ; SCHEPPER, I. M. ; KEARLEY, G. J. ; JAYASOORIYA, U. A.: The vibrational spectrum of solid ferrocene by inelastic neutron scattering. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 24, 10926 - 10929. <http://dx.doi.org/10.1063/1.481731>. – DOI 10.1063/1.481731
- [56] KLEINMAN, L. : Reply to Comment on 'Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue". In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 24, S. 16029 – 16030. – ISSN 0163–1829
- [57] KLEINMAN, L. : Significance of the highest occupied Kohn-Sahn eigenvalue. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 19, S. 12042 – 12045. – ISSN 0163–1829
- [58] KOHM, M. ; MORAWSKI, J.-U. : *KOMA-Script - Die Anleitung*. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage. Dante e.V. / Lehmanns. – 352 S. <http://www.komascript.de/>. – ISBN 3–86541–089–8
- [59] KOHN, W. : Nobel Lecture: Electronic structure of matter – wave functions and density functionals. In: *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), Nr. 5, S. 1253 – 1266. – ISSN 0034–6861
- [60] KOHN, W. ; SHAM, L. J.: Self-consistent equations including exchange and correlation effects. In: *Phys. Rev. A* 140 (1965), Nr. 4, S. 1133–1138. – ISSN 0031–899X
- [61] KOKALJ, A. : Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. In: *Comp Mater. Sci.* 28 (2003), Nr. 2, 155 - 168. <http://www.xcrysden.org/>. – ISSN 0927–0256
- [62] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P. : *Einführung in die Festkörperphysik*. 5. B. G. Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, 2004. – 486 S.

- [63] KRESSE, G. ; FURTHMULLER, J. : Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. In: *Comp. Mater. Sci.* 6 (1996), Nr. 1, S. 15 – 50. – ISSN 0927–0256
- [64] KRESSE, G. ; FURTHMULLER, J. : Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. In: *Phys. Rev. B* 54 (1996), Nr. 16, S. 11169 – 11186. – ISSN 0163–1829
- [65] KRESSE, G. ; FURTHMÜLLER, J. : *VASP the GUIDE*, 2005. <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>
- [66] KRESSE, G. ; HAFNER, J. : Ab-initio molecular-dynamics for liquid-metals. In: *Phys. Rev. B* 47 (1993), Nr. 1, S. 558 – 561. – ISSN 0163–1829
- [67] KRESSE, G. ; HAFNER, J. : Ab-initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal amorphous-semiconductor transition in germanium. In: *Phys. Rev. B* 49 (1994), Nr. 20, S. 14251 – 14269. – ISSN 0163–1829
- [68] KRESSE, G. ; JOUBERT, J. : From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. In: *Phys. Rev. B* 59 (1999), Nr. 3, S. 1758 – 1775. – ISSN 0163–1829
- [69] KRÜGER, D. ; FUCHS, H. ; ROUSSEAU, R. ; MARX, D. ; PARRINELLO, M. : Interaction of short-chain alkane thiols and thiolates with small gold clusters: Adsorption structures and energetics. In: *J. Chem. Phys.* 115 (2001), Nr. 10, S. 4776 – 4786. – ISSN 0021–9606
- [70] LAAKSONEN, L. ; BERGMAN, D. L. ; LAAKSONEN, A. : *gOpenMol 3.00*. <http://www.csc.fi/gopenmol/index.phtml>
- [71] LAMPORT, L. : *Das LaTeX Handbook*. Addison Wesley, 1995. – ISBN 3–89319–826–1
- [72] LAVRICH, D. J. ; WETTERER, S. M. ; BERNASEK, S. L. ; SCOLES, G. : Physisorption and chemisorption of alkanethiols and alkyl sulfides on Au(111). In: *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), Nr. 18, S. 3456 – 3465. – ISSN 1089–5647
- [73] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R. G.: Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron-density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), Nr. 2, S. 785 – 789. – ISSN 0163–1829
- [74] LEE, G. ; SPRUNGER, P. T. ; OKADA, M. ; POKER, D. B. ; ZEHNER, D. M. ; PLUMMER, E. W.: Chemisorption of hydrogen on the Ag(111) surface. In: *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994), Nr. 4, S. 2119 – 2123. – ISSN 0734–2101
- [75] LEE, K.-H. ; PARK, S.-H. ; KIM, H. : The adsorption of methanethiol and benzenethiol on silver surfaces. In: *Bull. Korean Chem. Soc.* 16 (1995), Nr. 2, S. 89 – 95. – ISSN 0253–2964
- [76] LEEUW, N. H. ; NELSON, C. J.: A computer modeling study of perfect and defective silver (111) surfaces. In: *J. Phys. Chem. B* 107 (2003), Nr. 15, S. 3528 – 3534. – ISSN 1520–6106

- [77] LEVY, M. : Universal variational functionals of electron-densities, 1st-order density-matrices, and natural spin-orbitals and solution of the v-representability problem. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 76 (1979), Nr. 12, S. 6062 – 6065. – ISSN 0027–8424
- [78] LI, J. ; BURSTEN, B. E.: Relativistic Density Functional Study of the Geometry, Electronic Transitions, Ionization Energies, and Vibrational Frequencies of Protactinocene, Pa( $\eta^8$ -C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>)<sub>2</sub>. In: *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998), Nr. 44, S. 11456 – 11466. <http://dx.doi.org/10.1021/ja9821145>. – DOI 10.1021/ja9821145. – ISSN 0002–7863
- [79] LONG, N. J.: *Metallocenes - An introduction to sandwich complexes*. Blackwell Science, 1998. – ISBN 0–632–04162–5
- [80] LÜTHI, H. P. ; AMMETER, J. H. ; ALMÖF, J. ; FAEGRI JR., K. : How well does the hartree-fock model predict equilibrium geometries of transition-metal complexes - large-scale lcao scf studies on ferrocene and decamethylferrocene. In: *J. Chem. Phys.* 77 (2002), Nr. 4, S. 2002 – 2009. – ISSN 0021–9606
- [81] MAJUMDER, C. ; BRIERE, T. ; MIZUSEKI, H. ; KAWAZOE, Y. : Interactions of a conjugated molecular diode with small metal clusters of Cu, Ag, and Au: First-principles calculations. In: *J. Chem. Phys.* 117 (2002), Nr. 16, S. 7669 – 7675. – ISSN 0021–9606
- [82] MAJUMDER, C. ; MIZUSEKI, H. ; KAWAZOE, Y. : Thiophene thiol on the Au(111) surface: Size-dependent adsorption study. In: *J. Chem. Phys.* 118 (2003), Nr. 21, S. 9809 – 9813. – ISSN 0021–9606
- [83] MANI, A. A. ; SCHULTZ, Z. D. ; CAUDANO, Y. ; CHAMPAGNE, B. ; HUMBERT, C. ; DREESSEN, L. ; GEWIRTH, A. A. ; WHITE, J. O. ; THIRY, P. A. ; PEREMANS, A. : Orientation of thiophenol adsorbed on silver determined by nonlinear vibrational spectroscopy of the carbon skeleton. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 41, S. 16135 – 16138. – ISSN 1520–6106
- [84] MARGL, P. ; SCHWARZ, K. ; BLÖCHL, P. E.: Finite-temperature characterization of ferrocene from first-principles molecular-dynamics simulations. In: *J. Chem. Phys.* 100 (1994), Nr. 11, S. 8194 – 8203. – ISSN 0021–9606
- [85] MAYOR-LÓPEZ, M. J. ; LÜTHI, H. P. ; KOCH, H. ; MORGANTINI, P. Y. ; WEBER, J. : Coupled-cluster calculations on ferrocene and its protonated derivatives: Towards the final word on the mechanism of protonation of ferrocene? In: *J. Chem. Phys.* 113 (2000), Nr. 18, 8009 - 8014. <http://link.aip.org/link/?JCP/113/8009/1>
- [86] MAYOR-LÓPEZ, M. J. ; WEBER, J. : DFT calculations of the binding energy of metallocenes. In: *Chem. Phys. Lett.* 281 (1997), Nr. 1-3, S. 226 – 232. – ISSN 0009–2614
- [87] MAYOR-LÓPEZ, M. J. ; WEBER, J. ; MANNFORS, B. ; CUNNINGHAM, A. F. Jr.: Density functional study of protonated, acetylated, and mercurated derivatives of ferrocene: Mechanism of the electrophilic substitution reaction. In: *Organometallics* 17 (1998), Nr. 140, S. 4983 – 4991
- [88] METHFESSEL, M. ; PAXTON, A. T.: High-precision sampling for brillouin-zone integration in metals. In: *Phys. Rev. B* 40 (1989), Nr. 6, S. 3616 – 3621. – ISSN 0163–1829

- [89] MONKHORST, H. J. ; PACK, J. D.: Special points for brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), Nr. 12, S. 5188 – 5192. – ISSN 0163–1829
- [90] MOORE, G. E.: Cramming More Components Onto Integrated Circuits. In: *Electronics* 38 (1965), Nr. 8
- [91] MÜLLER, K. H.: Effect of the atomic configuration of gold electrodes on the electrical conduction of alkanedithiol molecules. *73* (2006), Nr. 4, S. 20740 – 23844. – ISSN 1098–0121
- [92] NARA, J. ; HIGAI, S. ; MORIKAWA, Y. ; OHNO, T. : Density functional theory investigation of benzenethiol adsorption on Au(111). In: *J. Chem. Phys.* 120 (2004), Nr. 14, S. 6705 – 6711. – ISSN 0021–9606
- [93] NARA, J. ; KINO, H. ; KOBAYASHI, N. ; TSUKADA, M. ; OHNO, T. : Theoretical investigation of contact effects in conductance of single organic molecule. In: *Thin Solid Films* 438 (2003), S. 221 – 224. – ISSN 0040–6090
- [94] NUZZO, R. G. ; H. DUBOIS, B. R. Z.: Fundamental-studies of the chemisorption of organosulfur compounds on au(111) - implications for molecular self-assembly on gold surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), Nr. 3, S. 733 – 740. – ISSN ISSN: 0002–7863
- [95] O’BOYLE, N. M. ; VOS, J. G.: GaussSum 1.0. (2005). <http://gausssum.sourceforge.net>
- [96] ORLOVA, G. ; SCHEINER, S. : Inter- and intramolecular hydrogen bonds with transition metal atoms in metallocenes of the iron subgroup. In: *Organometallics* 17 (1998), Nr. 128, 4362 - 4367. [scheiner@chem.siu.edu](mailto:scheiner@chem.siu.edu)
- [97] ORTMANN, F. ; SCHMIDT, W. G. ; BECHSTEDT, F. : Attracted by long-range electron correlation: Adenine on graphite. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Nr. 18, S. 20740 – 23844. – ISSN 0031–9007
- [98] PAYNE, M. C. ; TETER, M. P. ; ALLAN, D. C. ; ARIAS, T. A. ; JOANNOPOULOS, J. D.: Iterative minimization techniques for abinitio total-energy calculations - molecular-dynamics and conjugate gradients. In: *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), Nr. 4, S. 1045 – 1097. – ISSN 0034–6861
- [99] PENG, C. Y. ; AYALA, P. Y. ; SCHLEGEL, H. B. ; FRISCH, M. J.: Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. In: *J. Comput. Chem.* 17 (1996), Nr. 1, S. 49 – 56. – ISSN 0192–8651
- [100] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M. : Generalized gradient approximation made simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), Nr. 18, S. 3865 – 3868. – ISSN 0031–9007
- [101] PERDEW, J. P. ; LEVY, M. : Comment on “Significance of the highest occupied Kohn-Sham eigenvalue”. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), Nr. 24, S. 16021 – 16028. – ISSN 0163–1829
- [102] PERDEW, J. P. ; PARR, R. G. ; LEVY, M. ; BALDUZ, J. L. Jr.: Density-functional theory for fractional particle number - derivative discontinuities of the energy. In: *Phys. Rev. Lett.* 49 (1982), Nr. 23, S. 1691 – 1694. – ISSN 0031–9007

- [103] PERDEW, J. P. ; WANG, Y. : Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation-energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), Nr. 23, S. 13244 – 13249. – ISSN 0163–1829
- [104] PICCININ, S. ; SELONI, A. ; SCANDOLO, S. ; CAR, R. ; SCOLES, G. : Electronic properties of metal-molecule-metal systems at zero bias: A periodic density functional study. In: *J. Chem. Phys.* 119 (2003), Nr. 13, S. 6729 – 6735. – ISSN 0021–9606
- [105] POLITZER, P. ; ABU-AWWAD, F. : A comparative analysis of Hartree-Fock and Kohn-Sham orbital energies. In: *Theor. Chem. Acc.* 99 (1998), Nr. 2, S. 83 – 87. – ISSN 1432–881X
- [106] POPLE, J. A. ; ; BEVERIDGE, D. L. ; DOBOSH, P. : Approximate self-consistent molecular-orbital theory .5. intermediate neglect of differential overlap. In: *J. Chem. Phys.* 47 (1967), Nr. 6, S. 2026. – ISSN 0021–9606
- [107] POPLE, J. A.: Nobel Lecture: Quantum chemical models. In: *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999), Nr. 5, S. 1267 – 1274. – ISSN 0034–6861
- [108] PORTMANN, S. ; LÜTHI, H. P.: MOLEKEL: An interactive molecular graphics tool. In: *CHIMIA* 54 (2000), Nr. 12, 766 - 770. <http://www.cscs.ch/molekel/>. – ISSN 0009–4293
- [109] PULAY, P. : Convergence acceleration of iterative sequences - the case of scf iteration. In: *Chem. Phys. Lett.* 73 (1980), Nr. 2, S. 393 – 398. – ISSN 0009–2614
- [110] REED, M. A. ; ZHOU, C. ; MULLER, C. J. ; BURGIN, T. P. ; TOUR, J. M.: Conductance of a molecular junction. In: *Science* 278 (1997), Nr. 5336, S. 252 – 254. – ISSN 0036–8075
- [111] REICHERT, J. ; OCHS, R. ; BECKMANN, D. ; WEBER, H. B. ; MAYOR, M. ; LOHNEYSSEN, H. von: Driving current through single organic molecules. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Nr. 17, S. 20740 – 23844. – ISSN 0031–9007
- [112] ROBBINS, A. D.: *GAWK: Effective AWK Programming*. 3. Free Software Foundation <http://www.gnu.org/software/gawk/>
- [113] ROTHAN, C. C. J.: New developments in molecular orbital theory. In: *Rev. Mod. Phys* 23 (1951), Nr. 2, S. 69 – 89. – ISSN 0034–6861
- [114] SÁNCHEZ, C. G.: Molecular reorientation of water adsorbed on charged Ag(111) surfaces. In: *Surf. Sci.* 527 (2003), Nr. 1-3, S. 1– 11. – ISSN 0039–6028
- [115] SCHAFTENAAR, G. ; NOORDIK, J. H.: Molden: a pre- and post-processing program for molecular and electronic structures. In: *J. Comput.-Aided Mol. Design* 14 (2000), S. 123 – 134
- [116] SCHEFFLER, M. ; MICHAELIDES, A. ; ELSHOLZ, F. : *Theoretical Material Science - Theoretische Festkörperphysik I & II Lecture Course*. lecture notes. <http://w3.rz-berlin.mpg.de/~michaeli/member/ice3/ICE-group-teaching-page.htm>. Version: 2005

- [117] SCHRECKENBACH, G. : The Fe-57 nuclear magnetic resonance shielding in ferrocene revisited. A density-functional study of orbital energies, shielding mechanisms, and the influence of the exchange-correlation functional. In: *J. Chem. Phys.* 110 (1999), Nr. 24, S. 11936 – 11949. – ISSN 0021–9606
- [118] SCHWARZ, K. ; NUSTERER, E. ; MARGL, P. ; BLÖCHL, P. E.: Ab initio molecular dynamics calculations to study catalysis. In: *Int. J. Quantum Chem.* 61 (1997), Nr. 3, S. 369 – 380. – ISSN 0020–7608
- [119] SEILER, P. ; DUNITZ, J. D.: Structure of triclinic ferrocene at 101-k, 123-k and 148-k. In: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 35 (1979), Nr. Sep, S. 2020 – 2032. – ISSN 0108–7681
- [120] SEILER, P. ; DUNITZ, J. D. ; ORGEL, D. ; RICH, L. E.: The crystal structure of ferrocene. In: *Acta Crystallogr.* , Nr. 4, S. 373 – 375. – ISSN 0108–7673
- [121] SELLERS, H. ; ULMAN, A. ; SHNIDMAN, Y. ; EILERS, J. E.: Structure and binding of alkanethiolates on gold and silver surfaces - implications for self-assembled monolayers. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 115 (1993), Nr. 21, S. 9389 – 9401. – ISSN 0002–7863
- [122] STOKBRO, K. ; TAYLOR, J. ; BRANDBYGE, M. ; MOZOS, J. L. ; ORDEJON, P. : Theoretical study of the nonlinear conductance of Di-thiol benzene coupled to Au(111) surfaces via thiol and thiolate bonds. In: *Mater. Sci.* 27 (2003), Nr. 1-2, S. 151 – 160. – ISSN 0927–0256
- [123] STOWASSER, R. ; HOFFMANN, R. : What do the Kohn-Sham orbitals and eigenvalues mean? In: *J. Amer. Chem. Soc.* 121 (1999), Nr. 14, S. 3414 – 3420. – ISSN 0002–7863
- [124] SZABO, A. ; OSTLUND, N. S.: *Modern quantum chemistry : Introduction to advanced electronic structure theory.* New York : MacMillan, 1982. – 446 S.
- [125] TAKUSAGAWA, F. ; KOETZLE, T. F.: A Neutron Diffraction Study of the Crystal Structure of Ferrocene. In: *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci* 35 (1979), Nr. May, S. 1074 – 1081. – ISSN 0108–7681
- [126] TEGENKAMP, C. ; PFNÜR, H. : Adsorbate induced contact charging: pure and OH-substituted benzoic acids adsorbed on wide band gap insulators. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002), Nr. 12, S. 2653 – 2659. – ISSN 1463–9076
- [127] TOUR, J. M. ; JONES II, L. ; PEARSON, D. L. ; LAMBA, J. J. S. ; BURGIN, T. P. ; WHITESIDES, G. M. ; ALLARA, D. L. ; PARIKH, A. N. ; ATRE, S. V.: Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols, alpha,omega-dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates - understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995), Nr. 37, S. 9529 – 9534. – ISSN 0002–7863
- [128] TROULLIER, N. ; MARTINS, J. L.: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), Nr. 3, S. 1993 – 2006. – ISSN 0163–1829

- [129] TYSOE, W. T. ; MULLINS, D. R.: Part 1: Adsorption on surfaces and surface diffusion of adsorbates. In: BONZEL, H. P. (Hrsg.): *Landolt-Börnstein / Numerical data and functional relationships in science and technology : new series* Bd. 42A3. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2001. – ISBN 3-540-41223-9, Kapitel 3.8.5 Substituted hydrocarbons on metal surfaces, S. 403
- [130] ULMAN, A. : Formation and structure of self-assembled monolayers. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), Nr. 4, S. 1533 – 1554. – ISSN 0009-2665
- [131] VANDERBILT, D. : Optimally smooth norm-conserving pseudopotentials. In: *Phys. Rev. B* 32 (1985), Nr. 12, S. 8412 – 8415. – ISSN 1098-0121
- [132] VARGAS, M. C. ; GIANNOZZI, P. ; SELONI, A. ; SCOLES, G. : Coverage-dependent adsorption of CH<sub>3</sub>S and (CH<sub>3</sub>S)<sub>2</sub> on Au(111): A density functional theory study. In: *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), Nr. 39, S. 9509 – 9513. – ISSN 1089-5647
- [133] VENTRA, M. D. ; LANG, N. D.: Transport in nanoscale conductors from first principles. 65 (2002), Nr. 4, S. 045402. – ISSN 1098-0121
- [134] VOLLMANN, M. ; BUTENSCHÖN, H. : Synthesis of a functionalized dialkynylferrocene for molecular electronics. In: *Science* 8 (2005), Nr. 8, S. 1282 – 1285. – ISSN 1631-0748
- [135] WALDFRIED, C. ; WELIPITIYA, D. ; HUTCHINGS, C. W. ; SILVA, H. S. V. ; GALLUP, G. A. ; DOWBEN, P. A. ; PAI, W. W. ; ZHANG, J. ; WENDELKEN, J. F. ; BOAG, N. M.: Preferential Bonding Orientations of Ferrocene on Surfaces. In: *J. Phys. Chem. B* 101 (1997), Nr. 47, 9782 - 9789. <http://dx.doi.org/10.1021/jp9724961>. – DOI 10.1021/jp9724961
- [136] WALZER, K. ; MARX, E. ; GREENHAM, N. C. ; LESS, R. J. ; RAITHBY, P. R. ; STOKBRO, K. : Scanning tunneling microscopy of self-assembled phenylene ethynylene oligomers on Au(111) substrates. In: *J. Amer. Chem. Soc.* 126 (2004), Nr. 4, S. 1229 – 1234. – ISSN 0002-7863
- [137] WEISS, P. S. ; REED, M. A.: Papers based on the engineering foundation conference on ordered molecular and nanoscale electronics: Introduction. In: *Nanotechnology* 7 (1996), Nr. 4, S. 345. – ISSN 0957-4484
- [138] WOODBRIDGE, C. M. ; PUGMIRE, D. L. ; JOHNSON, R. C. ; BOAG, N. M. ; LANGELL, M. A.: HREELS and XPS Studies of Ferrocene on Ag(100). In: *J. Phys. Chem. B* 104 (2000), Nr. 14, S. 3085 – 3093. <http://dx.doi.org/10.1021/jp993235+>. – DOI 10.1021/jp993235+
- [139] XU, Z.-F. ; XIE, Y. ; FENG, W.-L. ; SCHAEFER III, H. F.: Systematic Investigation of Electronic and Molecular Structures for the First Transition Metal Series Metallocenes M(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (M = V, Cr, Mn, Fe, Co, and Ni). In: *J. Phys. Chem. A* 107 (2003), Nr. 15, S. 2716 – 2729. <http://dx.doi.org/10.1021/jp0219855>. – DOI 10.1021/jp0219855
- [140] YOURDSHAHYAN, Y. ; ZHANG, H. K. ; RAPPE, A. M.: n-alkyl thiol head-group interactions with the Au(111) surface. 63 (2001), Nr. 8, S. 081405. – ISSN 0163-1829

- [141] YU, M. ; DRIVER, S. M. ; WOODRUFF, D. P.: Scanning tunneling microscopy investigation of the structure of methanethiolate on Ag(111). In: *Langmuir* 21 (2005), Nr. 16, S. 7285 – 7291. – ISSN 0743–7463
- [142] ZHOU, X. L. ; WHITE, J. M. ; KOEL, B. E.: Chemisorption of atomic-hydrogen on clean and cl-covered ag(111). In: *Surf. Sci.* 218 (1989), Nr. 1, S. 201 – 210. – ISSN 0039–6028
- [143] ZIEGLER, T. : The 1994 alcan-award-lecture - density-functional theory as a practical tool in studies of organometallic energetics and kinetics - beating the heavy-metal blues with dft. In: *Can. J. Chem.* 73 (1994), Nr. 6, S. 743 – 761. – ISSN 0008–4042