

Theoretische Chemie

Quantenchemische Untersuchungen von Oberflächenreaktionen und Grundlagen periodischer Dichteeinbettung

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
im Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Westfälischen Wilhelms-Universität Münster

vorgelegt von
Dennis Barton
aus Helmstedt

—2017—

Inhaltsverzeichnis

Publikationsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
1. Einleitung	1
2. Theorie	5
2.1. Quantenmechanische Grundlagen und Hartree–Fock Theorie	6
2.1.1. Die zeitunabhängige Schrödingergleichung	7
2.1.2. Der Hartree–Fock-Formalismus	9
2.2. Dichtefunktionaltheorie	12
2.2.1. Das Hohenberg–Kohn Theorem	13
2.2.2. Kohn–Sham Gleichungen	13
2.2.3. Austausch-Korrelations Funktionale	15
2.2.4. Kinetische Energiefunktionale	18
2.2.5. Dispersionskorrektur	18
2.3. Atomzentrierte Basissätze	20
2.3.1. Slater-Funktionen	20
2.3.2. Gauss-Funktionen	21
2.3.3. Numerische Basisfunktionen	21
2.4. Modellierung periodischer Systeme	22
2.4.1. Das Bloch-Theorem	22
2.4.2. Die Brillouin-Zone	22
2.4.3. Bandstruktur	23
2.4.4. Die KS-Gleichungen für periodische Systeme	25
2.4.5. Basissätze für periodische Systeme	25
2.4.6. Pseudopotentiale	26
2.4.7. Dipolkorrektur	29
2.4.8. Elektronen-Smearing	29
2.5. Theorie der dichtebasierten Einbettungsverfahren	30
2.5.1. Das Einbettungspotential	30
2.5.2. Einbettung in einer periodischen Umgebung	34
2.5.3. Wellenfunktion-in-DFT Einbettung	38
2.6. Ausgewählte weiterführende Methoden	38
2.6.1. NEB-Rechnungen	39
2.6.2. Simulation von STM-Aufnahmen	40
2.6.3. Fast-Fourier-Transformation	41
2.6.4. Numerische Integration mehrdimensionaler Funktionen	42

3. Quantenchemische Untersuchungen von Oberflächenreaktionen	47
3.1. Adsorption von Thiophenen auf Palladium	49
3.1.1. Test der zu verwendenden Berechnungsparameter	49
3.1.2. Benzo[<i>b</i>]thiophenen auf Pd(111)	51
3.2. Oberflächen-Dominoreaktion: Glaser-Kupplung und dehydrierende Kupplung von Dicarbonsäuren unter Bildung eines polymeren Bisacylperoxids	53
3.3. Adsorptionsgeometrie von 6-Ethynyl-2-naphtoesäure auf Ag(111) . .	56
3.3.1. Berechnung von ENA auf Ag(111)	56
3.3.2. Experimentelle Messung an <i>ex situ</i> synthetisiertem ENA . .	57
3.3.3. Schlussfolgerungen	58
3.4. Kupplung von Phenolen	58
3.4.1. Orientierung der Phenolradikale auf Metaloberflächen	60
3.4.2. Mechanistische Überlegungen	62
3.4.3. Schlussfolgerungen	65
3.5. Die Entstehung organometallischer Intermediate während der Ullmann-Reaktion auf Übergangsmetalloberflächen	67
3.5.1. STM-Experimente an der Kupplung von Diiodobenzenen auf Münzmetallen	68
3.5.2. AIMD-Studie bezüglich einer möglichen Extraktion von Oberflächenatomen	69
3.5.3. Modellierung der Extraktion von Oberflächenatome durch ein Adsorbat	70
3.5.4. Vergleich der Extraktion mit und ohne Adsorbat	73
3.5.5. Diskussion der Ergebnisse und Schlussfolgerungen	74
3.6. Validierung der Methodik zur Berechnung organometallischer Intermediate der Ullmann-Reaktion	77
3.6.1. Die Wahl des Pseudopotentials	78
3.6.2. Der Einfluss ausgewählter Parameter auf die Reaktionsenergie	78
3.6.3. Der Einfluss der Ausgangsgeometrie der Dissoziation auf die Reaktionsenergie	80
3.6.4. Test verschiedener XC-Funktionale	82
3.6.5. Schlussfolgerungen	82
4. Implementierung der periodischen Dichteeinbettung	85
4.1. Implementierung der dichtebasierten Einbettung für periodische Systeme im Programm PEREMB	87
4.2. Eigenschaften der aus periodischen DFT-Rechnungen erhaltenen Elektronendichte	89
4.2.1. Die Form der erhaltenen Elektronendichte	89
4.2.2. Testsystem Heliumatom	90
4.2.3. Testsystem H ₂ O	91
4.2.4. Testsystem Goldoberfläche	97
4.2.5. Schlussfolgerungen	98

4.3.	Untersuchung des im reziproken Raum berechneten elektrostatischen Potentials	99
4.3.1.	Vergleich mit explizitem elektrostatischen Potential aus MOLCAS	102
4.3.2.	Schlussfolgerungen	106
4.4.	Betrachtung der nicht-additiven und elektrostatischen Anteile des Einbettungspotentials	107
4.4.1.	Testsystem He_2	109
4.4.2.	Testsystem $(\text{H}_2\text{O})_2$	112
4.4.3.	Schlussfolgerungen	114
4.5.	Vergleich von Einbettungsenergien für verschiedene Abstände in He_2 , $(\text{H}_2\text{O})_2$ und $(\text{NH}_3)_2$	115
4.5.1.	Testsystem He_2	115
4.5.2.	Testsystem $(\text{H}_2\text{O})_2$	116
4.5.3.	Testsystem $(\text{NH}_3)_2$	117
4.5.4.	Schlussfolgerungen	118
4.6.	Adsorptionsenergiekurve von CO auf Ni(111)	119
5.	Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	123
A.1.	Herleitung des Kernpotentials und des Hartreepotentials im reziproken Raum	128
A.2.	Die Dissoziation von Iodbenzol und Brombenzol auf Cu(111), Ag(111) und Au(111)	132
	Literaturverzeichnis	I
	Danksagung	XI