



Barbara Verena Unterreiner (Autor)

**Untersuchung von Aufbaureaktionen polyzyklischer
aromatischer Kohlenwasserstoffe mit
Dichtefunktionaltheorie: Stationäre Punkte von
Energiehyperflächen**

Barbara Verena Unterreiner

**Untersuchung von Aufbaureaktionen
polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe
mit Dichtefunktionaltheorie:
Stationäre Punkte von Energiehyperflächen**



Cuvillier Verlag Göttingen

<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2992>

Copyright:

Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany

Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Kapitel 1

Einleitung

Kohlenstoff besitzt eine Vielfalt an Modifikationen, die durch Gasphasen-Synthesen hergestellt werden können, wie z. B. pyrolytischen Kohlenstoff, kohlenstofffaserverstärkten Kohlenstoff oder Industrieruß. Die Anwendungsgebiete des Kohlenstoffs sind breit gefächert: so kommt pyrolytischer Kohlenstoff als hochtemperaturbeständiger Werkstoff unter anderem in der Raumfahrt bei Raketendüsen oder wegen seiner Biokompatibilität als Endoprothese zum Einsatz. Kohlenstofffasern finden zur Faserverstärkung von Kunststoffen in Form von Garnen, Geweben usw. Verwendung, die beispielsweise in Fahrzeugbauteilen oder als Hitzeschild zur Ablationskühlung verwendet werden [1]. Industrierüße besitzen genau spezifizierte chemische, physikalische und anwendungstechnische Eigenschaften. Sie werden vor allem als Füllstoff für Elastomere eingesetzt, aber auch wegen ihrer hervorragenden Pigment-Eigenschaften in den Bereichen der Druckfarben, Farben und Lacke. Im Gegensatz zu den großtechnisch hergestellten Industrierüßen entsteht Ruß auch bei der unvollständigen Verbrennung bzw. thermischen Spaltung kohlenstoffhaltiger Substanzen als unerwünschtes Nebenprodukt, z. B. bei der Verbrennung von Dieselmotorkraftstoffen [1]. Da diese Form von Ruß große Anteile karzinogener polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (*polycyclic aromatic hydrocarbons* PAHs) [2] enthält, sollte man die Bildung solcher Schadstoffe vermeiden. Allerdings ist die Kenntnis über Elementarreaktionen und Mechanismen, die zu den verschiedenen Kohlenstoffstrukturen führen, im Verhältnis zur Bedeutung der Kohlenstoffe sehr gering. Als Vorläufer von Ruß werden seit mehr als zwanzig Jahren PAHs in kohlenwasserstoffhaltigen Flammen diskutiert [3, 4]. Daneben spielt die Chemie der PAHs auch in anderen Bereichen eine wichtige Rolle, z. B. bei der Bildung von Fullerenen [5–7]. In der Vergangenheit wurden detaillierte Mechanismen entwickelt, um die experimentell beobachteten PAH- und Ruß-Konzentrationsprofile nahezu quantitativ zu beschreiben.

Die Bildung des ersten aromatischen Ringes aus kleinen aliphatischen Kohlenwasserstoffen wird von vielen Gruppen als geschwindigkeitsbestimmender Schritt

anerkannt [8–12]. Frenklach et al. schlagen für den Mechanismus der Bildung des ersten Ringes einen Reaktionsweg vor, bei dem $n\text{-C}_4\text{H}_3$ mit Acetylen zu Phenyl reagiert [12]. Bittner und Howard empfehlen als zusätzlichen Weg die Reaktion von $n\text{-C}_4\text{H}_5$ mit Acetylen [13], die bei niedrigeren Temperaturen eine Rolle spielt [14]. Miller und Melius hingegen lehnen beide Reaktionen ab, da ihrer Annahme nach $n\text{-C}_4\text{H}_3$ und $n\text{-C}_4\text{H}_5$ in nicht genügend hoher Konzentration vorhanden sind, da sie schnell zu den korrespondierenden resonanzstabilisierten Isomeren ($\text{iso-C}_4\text{H}_3$ und $\text{iso-C}_4\text{H}_5$) reagieren. Stattdessen schlagen sie mit anderen [11, 15] einen Reaktionsweg vor, der über Propargylradikale verläuft; das Propargylradikal ist ein außergewöhnlich stabiles Kohlenwasserstoffradikal. Eine weitere Möglichkeit ist die Reaktion eines Propargylradikals mit Acetylen zu einem Cyclopentadienylradikal, welches schnell mit Methyl zu Benzol weiterreagiert [11, 12]. Für die Bildung größerer aromatischer Ringe ist der derzeit bekannteste Vertreter die Wasserstoff-Abstraktion/Acetylen-Addition, die erstmals explizit von Bockhorn et al. vorgeschlagen wurde [16]. Unabhängig von Bockhorn et al. haben Frenklach und Mitarbeiter eine ähnliche Wachstumssequenz [17] verwendet. Sie verfeinerten die Sequenz und führten den Begriff „HACA“ ein [18], der für eine **H**ydrogen-**A**bstraction-**C**₂**H**₂-**A**ddition steht. Der erste Schritt ist die Abstraktion eines Wasserstoffatoms vom reagierenden Kohlenwasserstoff durch ein Wasserstoffatom aus der Gasphase, gefolgt von einem zweiten Schritt, bei dem Acetylen an das gerade gebildete Radikal addiert wird. Böhm et al. schlagen eine Kombination einer Ring-Ring-Kondensation und Acetylen-Addition vor [19], da das Wachstum ausschließlich mit Acetylen nicht die Zeitskala der Rußbildung erklärt. Ein ähnliches Modell, das sogenannte *Teilchen-Füller-Modell*, ist von Dong und Hüttinger entwickelt worden, um eine Korrelation zwischen der Chemie der Kohlenstoffbildung und der Textur des abgeschiedenen Kohlenstoffs herzustellen [20]. Ihrer Folgerung nach muss zur Bildung planarer aromatischer Strukturen (wie in Graphenschichten) eine Gasphase mit einem speziellen Verhältnis von *molekularen Teilchen* (z. B. Benzol, Naphthalin) und *molekularen Füllern* (z. B. Acetylen) vorhanden sein. Kondensieren die Aromaten, schließen die linearen kleinen Teilchen die Buchten und stabilisieren auf diese Weise die frei drehbaren biarylartigen Bindungen.

Theoretische ab-initio-Untersuchungen wurden bisher an relativ kleinen radikalischen Systemen, z. B. Phenyl oder Phenanthren, durchgeführt [21, 22]. Semiempirische quantenmechanische Methoden wie PM3 oder AM1 wurden beispielsweise von Frenklach et al. eingesetzt, um Reaktionsgeschwindigkeiten zu berechnen [23, 24]. Im Allgemeinen bieten diese Verfahren die Möglichkeit, energetische und strukturelle Informationen über reaktive Intermediate oder Übergangszustände zu liefern, die nur schwer experimentell zugänglich sind. Bei der Verwendung von ab-initio-Verfahren kann besonders die Dichtefunktionaltheorie herangezogen werden, welche die Berechnung der Eigenschaften (strukturell und energetisch) von Molekülen mit mehr als 100 Atomen möglich macht. Damit wird diese Me-

thode auch für die Berechnung von PAHs und deren Wachstumsprozesse (z. B. die aromatische Kondensation) interessant. Dazu bedarf es der Charakterisierung der einzelnen Elementarschritte und der damit verbundenen Lokalisierung von Übergangszuständen mit einem leistungsfähigen Programmpaket. Dafür wurde das Programmpaket TURBOMOLE mit der Implementierung eines Algorithmus zur Suche stationärer Punkte und damit auch von Übergangszuständen erweitert. Deglmann et al. haben analytische zweite Ableitungen nach Verrückungen der Kerne in TURBOMOLE eingebaut [25], mit deren Hilfe die Übergangszustände und lokale Minima validiert werden können.

Ein Ziel der Arbeit bestand darin, einen Algorithmus in TURBOMOLE zu implementieren, mit dem man Übergangszustände lokalisieren kann. Eine weitere Intention war die Untersuchung der C – H- und C – CH₃-Bindungsenergien an Graphenschichten (Schichten mit *sp*²-hybridisierten Kohlenstoffatomen, deren Rand mit Wasserstoffatomen abgesättigt sind) sowie die Bildung von PAHs und Graphenschichten. Die vorliegende Arbeit ist wie folgt aufgebaut: In Kapitel 2 werden die verwendeten Methoden der Quantenchemie und deren Einordnung zueinander beschrieben. Kapitel 3 befasst sich mit der Charakterisierung stationärer Punkte der Energiehyperfläche, dem Einbetten eines von Quapp et al. [26] entwickelten Programms zur Suche von Übergangszuständen in TURBOMOLE und der Implementierung des „Trust Region Image Minimierungs“-Algorithmus in das Programm STATPT, das ebenfalls zur Ermittlung von Übergangszuständen dient. Im vorletzten Kapitel (Kapitel 4) werden Untersuchungen zur Bestimmung von C – H- und C – CH₃-Bindungsenergien von PAHs vorgestellt. Weiterhin werden 1,3- und 1,4-Wasserstoffatom-Verschiebungen an unterschiedlichen PAHs beschrieben. Der Abschluss dieses Kapitels befasst sich mit der aromatischen Kondensation von PAHs zu einem größeren PAH und der Bildung verschiedener PAHs durch Acetylen-Addition analog dem HACA-Mechanismus mit den jeweiligen Elementarschritten der Reaktionen [27]. Es folgt in Kapitel 5 eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Arbeit. Im Anhang sind ausgewählte Strukturdaten der berechneten Übergangszustände aufgelistet.

Kapitel 2

Methoden der Quantenchemie

2.1 Notation

Da es viele unterschiedliche Notationen in der Quantenmechanik gibt, werden die in dieser Arbeit verwendeten Kurzschreibweisen wie folgt definiert:

- Ψ : Mehrelektronen-Wellenfunktionen,
- φ : spinabhängige Funktionen,
- χ : rein räumliche Funktionen,
- ϕ : Basisfunktionen.

Indizes werden wie folgt verwendet, sofern im Text nicht anders beschrieben:

- $\mu, \nu, \kappa, \lambda$: Basisfunktionen (BFn),
- p, q, r, s : Molekülorbitale (allgemein),
 - i, j : besetzte Molekülorbitale,
 - a, b : unbesetzte Molekülorbitale,
- \mathcal{A}, \mathcal{B} : Auxiliarbasisfunktionen,
- α, β : Spin.

Für Integrale mit der Variablen \vec{x} , welche die drei Raumrichtungen und den Spin enthält, gilt:

$$\langle p|q\rangle = \int \varphi_p^*(\vec{x}_1)\varphi_q(\vec{x}_1)d\vec{x}_1 = \int \varphi_p^*(1)\varphi_q(1)d\vec{x}_1 = S_{pq}, \quad (2.1)$$

$$\langle p|\hat{O}|q\rangle = \int \varphi_p^*(1)\hat{O}\varphi_q(1)d\vec{x}_1 = O_{pq}, \quad (2.2)$$

$$\langle pq|rs\rangle = \int \varphi_p^*(1)\varphi_q^*(2)\frac{1}{r_{12}}\varphi_r(1)\varphi_s(2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2, \quad (2.3)$$

$$\langle pq||rs\rangle = \langle pq|rs\rangle - \langle pq|sr\rangle. \quad (2.4)$$

Verwendet man spezielle Zwei-Elektronen-Integrale mit räumlichen Anteilen, so lauten diese:

$$(pq|rs) = \int \chi_p^*(1)\chi_q(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_r^*(2)\chi_s(2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (2.5)$$

Für die entsprechenden Integrale, in denen das Produkt zweier Funktionen durch eine Auxiliärbasis ersetzt wird, gilt:

$$(\mathcal{A}|\mathcal{B}) = \int \chi_{\mathcal{A}}^*(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_{\mathcal{B}}(2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2, \quad (2.6)$$

$$(pq|\mathcal{A}) = \int \chi_p^*(1)\chi_q(1)\frac{1}{r_{12}}\chi_{\mathcal{A}}(2)d\vec{r}_1d\vec{r}_2. \quad (2.7)$$

2.2 Die Hartree-Fock-Methode

Die zeitunabhängige, elektronische Schrödinger-Gleichung lautet im nicht-relativistischen Fall für molekulare Systeme mit N Elektronen und M Kernen in der Born-Oppenheimer-Näherung [28] in atomaren Einheiten:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \right) \Psi_{el} = E_{el} \Psi_{el}. \quad (2.8)$$

Der Ausdruck in Klammern ist der elektronische Hamilton-Operator \hat{H}_{el} . Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der N Elektronen (\hat{T}_e), der zweite die Kern-Elektron-Wechselwirkung (\hat{V}_{Ne}), der dritte die Elektron-Elektron-Wechselwirkung (\hat{V}_{ee}) und der letzte die Kern-Kern-Wechselwirkung (\hat{V}_{NN}). i, j und A, B sind die Indizes der Elektronen bzw. der Kerne, Z_A ist die Kernladungszahl des Kerns A (für B gilt die analoge Beschreibung). r_{iA} bezeichnet den Elektron-Kern-, r_{ij} den Elektron-Elektron- und r_{AB} den Kern-Kern-Abstand. Ψ_{el} ist die elektronische Wellenfunktion, die explizit von den elektronischen Orts- und Spinkoordinaten und parametrisch von den Kernkoordinaten abhängt; E_{el} ist die elektronische Energie.

Man nähert die Wellenfunktion durch ein antisymmetrisiertes Produkt aus Ein-Elektronenfunktionen an, um den Anforderungen des Pauli-Prinzips zu genügen:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{x}_1) & \varphi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_1) \\ \varphi_1(\vec{x}_2) & \varphi_2(\vec{x}_2) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_1(\vec{x}_N) & \varphi_2(\vec{x}_N) & \cdots & \varphi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.9)$$

wobei die Spin-Orbitale φ_i orthonormiert sind

$$\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \delta_{ij}. \quad (2.10)$$

Verwendet man als Wellenfunktion eine Slater-Determinante (Gleichung (2.9)) [29] und minimiert den Energie-Erwartungswert

$$E = E[\Psi] = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.11)$$

erhält man die Hartree-Fock-Gleichungen [30, 31]:

$$\hat{F} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i, \quad i = 1, 2, \dots, N. \quad (2.12)$$

ϵ_i sind die Eigenwerte des Fock-Operators \hat{F} , der ein effektiver Ein-Elektronen-Operator ist, unabhängig von der jeweiligen Koordinate, auf die er wirkt:

$$\hat{F}(i) = \hat{h}(i) + \sum_j^N [\hat{J}_j(i) - \hat{K}_j(i)]. \quad (2.13)$$