RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

RUB

Bachelorarbeit

Quantenchemische Untersuchungen zur Wechselwirkung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen mit CO

26.06.2018 - 25.09.2018

Julian Golzwarden

Fakultät für Chemie und Biochemie
Lehrstuhl für Theoretische Chemie
Prof. Dr. Christof Hättig

Inhaltsverzeichnis

1 Einführung **3**

2 Theoretischer Hintergrund **5**

2.1 Intermolekulare Wechselwirkungen 5

2.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung 6

2.1.2 Induktions-Wechselwirkung 7

2.1.3 Dispersions-Wechselwirkung 9

2.2 Rechenmethoden 10

2.2.1 Hartree-Fock 10

2.2.2 Coupled-Cluster 12

2.2.3 Dichtefunktionaltheorie 12

3 Technische Details **15**

3.1 Geometrieoptimierung 15

3.2 DFT-Rechnung 15

3.3 CCSD(T)-Rechnung 15

4 Ergebnisse und Auswertung **16**

4.1 Benzol 16

4.2 Naphthalin 23

4.3 Paarkorrelationsenergien 25

5 Zusammenfassung und Ausblick **27**

6 Anhang **28**

Literatur **39**

1 Einführung

Entwicklung und Ausbau erneuerbarer Energien gewinnen immer mehr an Bedeutung. Mit den derzeit verfügbaren Technologien ist es jedoch nicht möglich, den Energiebedarf vollständig damit abzudecken, so dass der größte Teil der Energie immer noch durch Verbrennung fossiler Brennstoffe generiert wird.[1] Neben der Förderung stellt die Freisetzung großer Mengen CO_2 dabei ein großes Problem dar.

Eine Möglichkeit zur Vermeidung dieses Problems besteht darin das bei der Verbrennung entstehende CO_2 abzutrennen und unterirdisch einzulagern.[2] Voraussetzung hierfür ist eine hohe Reinheit des Kohlendioxids, was im allgemeinen durch Trennung der Abgase oder durch Verbrennung unter Luftausschluss über das Oxyfuel-Verfahren[3,4] realisiert werden kann, wobei auf Ersteres nicht weiter eingegangen wird. Das Oxyfuel-Verfahren ist ein Verbrennungsverfahren, bei dem die Verbrennung eines Brennstoffs unter Verwendung von reinem Sauerstoff, anstelle von Luft, statt findet. Das hat den Vorteil, dass der CO_2-Gehalt im Rauchgas deutlich höher und das Abgasvolumen aufgrund des fehlenden Stickstoffs geringer ist. Es führt aber auch dazu, dass der Wirkungsgrad wegen des Energiebedarfs der kryogenen Luftzerlegungsanlage zur Bereitstellung des Sauerstoffs abnimmt. Außerdem werden bei der Verbrennung mit reinem Sauerstoff höhere Verbrennungstemperaturen erreicht, was für die Brennkammer eine große Belastung darstellt. Daher wird ein Teil der Abgase wieder zurückgeführt, wodurch eine Regelung der Flammentemperatur und Steigerung des Wirkungsgrads möglich ist. Hierbei ist das Verhältnis des Gasgemisches entscheidend; ist der Anteil an Sauerstoff zu hoch, so steigt die Temperatur und die Menge an Restsauerstoff im Abgas, ist der Anteil an Sauerstoff zu gering, wird die Menge an unverbranntem Brennstoff größer und es kann zu einer Erlischung der Flamme kommen. Um eine effiziente Verbrennung zu ermöglichen, ist ein Verständnis der auftretenden Verbrennungsprozesse notwendig.

Im Rahmen des Oxyflame-Projekts sollen Modelle entwickelt werden, mit dem eine gezielte Optimierung des Verfahrens möglich ist. Hierbei sollen Molekulardynamik-Simulationen und quantenchemische Berechnungen dabei helfen, die Dynamik auf molekularer Ebene zu verstehen.

In dieser Arbeit soll das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) untersucht werden. Dafür werden sehr genaue quantenchemische Berechnungen durchgeführt, die zur Parametrisierung von Kraftfeldern für Molekulardynamik-Simulationen dienen. PAHs sind natürlicher Bestandteil von Kohle und treten bei unvollständiger Verbrennung von organischen Stoffen auf, Kohlenmonoxid liegt im chemischen Gleichgewicht mit Kohlendioxid und wird bei hohen Temperaturen bevorzugt gebildet. Beides sind unerwünschte Nebenprodukte und Einflussfaktoren im Oxyfuel-Verfahren, die es zu verstehen gilt.

Um das Adsorptionsverhalten zu untersuchen werden Potentialkurven in Abhängigkeit vom Abstand sowie von der Ausrichtung beider Moleküle berechnet. Benzol und Naphthalin dienen dabei als Modellsysteme. Die so erhaltenen Potentialkurven sollen Auskunft über die Stärke der Wechselwirkung geben. Ferner werden interorbitale Paarkorrelationsenergien berechnet, um Funktionen zu Parametrisieren die zur Abschätzung der Korrelationsenergie dienen.

2 Theoretischer Hintergrund

2.1 Intermolekulare Wechselwirkungen

Johannes Diderik van der Waals erkannte bereits 1873 das zur Beschreibung realer Gase das Volumen der einzelnen Moleküle, sowie deren attraktive Wechselwirkungen untereinander in Betracht gezogen werden muss. Die Van-der-Waals-Gleichung

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - a\left(\frac{n}{V}\right)^2 \tag{2.1}$$

mit dem Druck p, der Temperatur T, dem Volumen V, der Stoffmenge n und der universellen Gaskonstante R enthält demnach zwei stoffspezifische Koeffizienten, den Binnendruck a, durch den die anziehenden Kräfte zwischen den Teilchen berücksichtigt werden und das Kovolumen b, was dem Eigenvolumen des Moleküls entspricht. Die anziehenden intermolekularen Kräfte die zum Binnendruck a beitragen werden Van-der-Waals-Kräfte genannt. Sie treten zwischen ungeladenen Molekülen aufgrund von dipolaren Wechselwirkungen auf und fallen reziprok mit der sechsten Potenz des Abstands ab. Auf molekularer Ebene werden Van-der-Waals-Kräfte über elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Molekülen begründet. Entscheidend hierbei ist die Ladungsverteilung der Moleküle, welche in einer Summe von elektrischen Multipolen zerlegt werden kann (Multipolentwicklung).
Das elektrische Potential Φ_{elec} einer im Volumen V lokalisierten Ladungsverteilung $\rho(\vec{r})$ am Punkt $\vec{R}$ ist gegeben durch

$$\Phi_{elec}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\int_V d^3\vec{r}\frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{R}|} \tag{2.2}$$

Befindet sich der Punkt $\vec{R}$ weit von einer um den Koordinatenursprung zentrierten Ladungsverteilung entfernt, so kann das elektrische Potential durch eine Reihenentwicklung

$$\frac{1}{|\vec{r} - \vec{R}|} = \frac{1}{|\vec{R}|} + \frac{\vec{r}\cdot\vec{R}}{|\vec{R}|^3} + \frac{1}{2}\frac{3(\vec{r}\cdot\vec{R})^2 - |\vec{r}|^2|\vec{R}|^2}{|\vec{R}|^5} + \dots \tag{2.3}$$

dargestellt werden als

$$\Phi_{elec}(\vec{R}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\Bigg[\underbrace{\frac{Q}{|\vec{R}|}}_{Monopol} + \underbrace{\frac{\vec{\mu}\cdot\vec{R}}{|\vec{R}|^3}}_{Dipol} + \underbrace{\frac{1}{2}\frac{\vec{R}^T\mathbf{Q}\vec{R}}{|\vec{R}|^5}}_{Quadrupol} + \dots \Bigg] \tag{2.4}$$

Mit der Gesamtladung Q, dem Dipolmoment $\vec{\mu}$

$$\vec{\mu} = \int_V d^3\vec{r}\ \rho(\vec{r})\vec{r} \tag{2.5}$$

und dem Quadrupolmoment $\mathbf{Q}$ mit den Elementen

$$Q_{ij} = \int_V d^3\vec{r}\ \rho(\vec{r})[3r_i r_j - \delta_{ij}|\vec{r}|^2] \tag{2.6}$$

Die Multipole sind demnach über die in der Reihenentwicklung auftretenden Terme definiert. Welche Multipole zur Ladungsverteilung beitragen, hängt von der Symmetrie und der Gesamtladung des Moleküls ab. Bei ungeladenen Molekülen fällt der Monopol-Beitrag weg, so dass der Dipol-Beitrag bei großen Abständen dominiert. Aus diesem Grund wurden Modelle auf Basis von dipolaren Wechselwirkungen entwickelt um intermolekulare Wechselwirkungen zu beschreiben.

2.1.1 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Keesom versuchte die Van-der-Waals-Wechselwirkung über rein elektrostatische Wechselwirkungen zwischen permanenten Dipolen zu erklären.[5]
Liegen zwei gleich große Punktladungen q mit entgegengesetztem Vorzeichen räumlich getrennt im Abstand $\vec{r}$ voneinander vor, so bilden sie einen Dipol für den das Dipolmoment $\vec{\mu}$ gemäß Gl. (2.5) definiert ist durch

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{r} \tag{2.7}$$

Dabei zeigt $\vec{\mu}$ definitionsgemäß vom negativen zum positiven Ladungszentrum und verhält sich bei Vorhandensein mehrerer Dipole additiv. Bei Molekülen kann das Dipolmoment über die Partialladungen der einzelnen Atome definiert werden, sofern keine permanenten Ladungsträger vorliegen. Die Wechselwirkung zwischen zwei permanenten Dipolen in Abhängigkeit von der Ausrichtung ist gegeben durch

$$V_{dip}(\vec{R}, \phi, \theta_1, \theta_2) = -\frac{\mu_1\mu_2}{(4\pi\varepsilon_0)|\vec{R}|^3}(2\cos\theta_1\cos\theta_2 - \sin\theta_1\sin\theta_2\cos\phi) \tag{2.8}$$

Die Ausrichtung der Dipole zueinander wird dabei durch drei Winkel θ_1, θ_2, ϕ und einem Abstandsvektor $\vec{R}$ beschrieben.

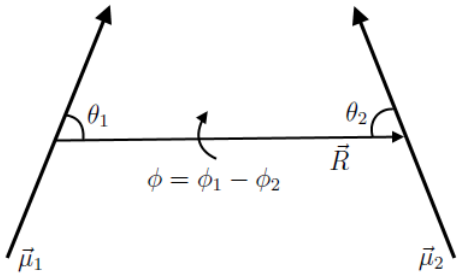


Abbildung 2.1: Definition der Koordinaten bei der Ausrichtung zweier Dipole

Je nach dem wie die Dipole zueinander ausgerichtet sind, können sowohl attraktive als auch repulsive Wechselwirkungen auftreten. Besteht die Möglichkeit der freien Rotierbarkeit beider Dipole, so kann Gl. (2.8) statistisch über alle Winkel gemittelt werden. Dies erfolgt über die Berechnung des Erwartungswertes unter Verwendung der Boltzmann-Verteilung.

$$\langle A \rangle = Z^{-1} \iint A(\vec{r}_j, \vec{p}_j) e^{-\frac{H(\vec{r}_j, \vec{p}_j)}{k_B T}} d^{3N}\vec{r} d^{3N}\vec{p} \tag{2.9}$$

Mit der Temperatur T, der Boltzmann-Konstante k_B und der Zustandssumme Z. $A(\vec{r}_j, \vec{p}_j)$ ist eine physikalische Größe als Funktion der Orte $\vec{r}_j$ und der Impulse $\vec{p}_j$ und $H(\vec{r}_j, \vec{p}_j)$ die Hamilton-Funktion, wobei über $6N$ Koordinaten des Phasenraums bei N Teilchen integriert wird. Unter Verwendung von Gl. (2.9) ergibt sich [5]

$$\langle V_{dip} \rangle = -\frac{2\mu_1^2\mu_2^2}{3(4\pi\varepsilon_0)^2 k_B T |\vec{R}|^6} \quad \text{für} \quad k_B T >> \frac{\mu_1\mu_2}{(4\pi\varepsilon_0)|\vec{R}|^3} \tag{2.10}$$

Dieser Ausdruck ist nicht mehr von der Ausrichtung beider Dipole abhängig und fällt reziprok mit der sechsten anstatt der dritten Potenz des Abstands ab.

2.1.2 Induktions-Wechselwirkung

Debye erkannte, dass die von Keesom beschriebenen Wechselwirkungen nicht die einzigen sein können. So beschreibt Gl. (2.10) eine mit steigender Temperatur abfallende Wechselwirkung, ein derartiges Verhalten ist jedoch nicht beobachtbar. Auch das Hinzufügen von Termen höherer Ordnung, wie dem Quadrupolmoment führen zu Beiträgen, die mit steigender Temperatur wegfallen. Die von Debye vorgeschlagene Induktions-Wechselwirkung, beruht auf der attraktiven Wechselwirkung zwischen einem permantem Dipol und einer unpolaren Ladungsverteilung. [6] Dabei wird ein Dipolmoment durch die Anwesenheit des permanenten Dipols induziert.

Dies geschieht dadurch, dass sich die Ladungsverteilung in Gegenwart des elektrischen Feldes verschiebt, wodurch ein Dipol gebildet wird. Das daraus resultierende Dipolmoment $\vec{\mu}_{ind}$ ist proportional zur Feldstärke $\vec{E}$ und der Polarisierbarkeit α

$$\vec{\mu}_{ind} = \alpha \vec{E} \tag{2.11}$$

Die Polarisierbarkeit ist ein Maß dafür, wie sehr sich die Ladungsverteilung unter Einwirkung eines elektrischen Feldes verschiebt. Bei Molekülen hängt dies von deren Größe, so wie vom HOMO-LUMO Abstand ab. Außerdem handelt es sich um ein Tensor der Stufe 2, da das induzierte Dipolmoment im Allgemeinen nicht parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet ist. Eine Ausnahme stellen kugelsymmetrische Moleküle dar, für die sich der Polarisierbarkeitstensor zu einem Skalar reduzieren lässt. Ist die Polarisierbarkeit nicht von der Ausrichtung des Moleküls im elektrischen Feld abhängig, so besitzt das Molekül eine isotrope Polarisierbarkeit. Die Wechselwirkung zwischen einem permanenten Dipol und einem induzierten Dipol mit isotroper Polarisierbarkeit ist gegeben durch

$$U_{ind}(\vec{R}, \theta_1) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_2 \mu_1^2}{(4\pi\varepsilon_0)^2 |\vec{R}|^6} (3\cos^2\theta_1 + 1) \tag{2.12}$$

Anders als bei Gl. (2.8) sind hier nur attraktive Wechselwirkungen möglich.
Liegen zwei permanente Dipole mit isotroper Polarisierbarkeit vor, so wird in beiden Dipolen ein zusätzliches Dipolmoment induziert. Die Energie der induktiven Wechselwirkung ist dann gegeben durch

$$V_{ind}(\vec{R}, \theta_1, \theta_2) = -\frac{1}{2} \frac{\alpha_2 \mu_1^2 (3\cos^2\theta_1 + 1) + \alpha_1 \mu_2^2 (3\cos^2\theta_2 + 1)}{(4\pi\varepsilon_0)^2 |\vec{R}|^6} \tag{2.13}$$

Dabei ist gemäß **Abbildung 2.1** $\vec{R}$ der Abstandsvektor und θ die Ausrichtung der Dipole. Der Winkel ϕ fällt hier aufgrund der isotropen Polarisierbarkeit weg. Wird Gl. (2.13) unter Verwendung von Gl. (2.9) statistisch über alle Winkel gemittelt, so ergibt sich ein von der Temperatur unabhängiger Ausdruck[6]

$$\langle V_{ind} \rangle = -\frac{(\alpha_2 \mu_1^2 + \alpha_1 \mu_2^2)}{(4\pi\varepsilon_0)^2 |\vec{R}|^6} \tag{2.14}$$

Dieser Zusammenhang lässt sich auch auf Quadrupole erweitern, um die Wechselwirkung zwischen Molekülen ohne Dipolmoment zu beschreiben.

2.1.3 Dispersions-Wechselwirkung

Ein Problem der von Keesom und Debye aufgestellten Modelle ist, dass sie die Wechselwirkung zwischen unpolaren Molekülen nicht beschreiben können. Dass derartige attraktive Wechselwirkungen unabhängig von der Polarität existieren, ist an den kondensierten Phasen der Edelgase ersichtlich. London konnte unter Hinzunahme der Quantenmechanik einen Ausdruck für die nach ihm benannten Wechselwirkungen herleiten.[7] Dabei werden zwei Moleküle betrachtet, die sich im hinreichend großem Abstand voneinander entfernt befinden, so dass der Energiebeitrag der Wechselwirkung durch Störungstheorie angenähert werden kann. Der Korrekturterm erster Ordnung

$$E^{(1)} = \langle \psi_{A,0}\psi_{B,0}|\hat{H}'|\psi_{A,0}\psi_{B,0}\rangle \tag{2.15}$$

Mit den ungestörten Grundzustandswellenfunktionen beider Moleküle $\psi_{A,0}, \psi_{B,0}$ und dem Störoperator $\hat{H}'$, welcher alle Wechselwirkungsterme zwischen den Molekülen beinhaltet, kann demnach als die von Keesom beschriebenen elektrostatischen Wechselwirkungen identifiziert werden. Der Korrekturterm zweiter Ordnung setzt sich aus einer Summe von Beiträgen zusammen, indem jeweils über die angeregten Zustände eines Moleküls und beider Moleküle summiert wird. Die Beiträge bei dem über die angeregten Zustände eines Moleküls summiert wird, kann den von Debye formulierten Induktions-Wechselwirkungen zugeordnet werden. Die übrig gebliebene Summe, die über alle angeregten Zustände beider Moleküle geht, ordnete London einer bis dahin unbekannten Wechselwirkung, der Dispersionswechselwirkung zu

$$E^{(2)}_{disp} = \sum_{n,m\neq 0} \frac{|\langle \psi_{A,0}\psi_{B,0}|\hat{H}'|\psi_{A,n}\psi_{B,m}\rangle|^2}{E_{A,0} + E_{B,0} - E_{A,n} - E_{B,m}} \tag{2.16}$$

Die Stärke der Wechselwirkung kann so näherungsweise durch die London-Formel beschrieben werden

$$\left\langle V_{disp} \right\rangle = -\frac{3U_1U_2}{2(U_1+U_2)} \frac{\alpha_1\alpha_2}{(4\pi\varepsilon_0)^2|\vec{R}|^6} \tag{2.17}$$

mit der Ionisierungsenergie U_1 und U_2 beider Moleküle. Dabei wird davon ausgegangen, dass beide Moleküle eine isotrope Polarisierbarkeit besitzen. Nach dem heutigen Verständnis setzen sich Van-der-Waals-Wechselwirkungen aus den drei genannten Beiträgen zusammen.[8] Diese stellen jedoch nur den attraktiven Teil der Wechselwirkung dar und sind nur gültig, wenn der Abstand der Moleküle groß im Vergleich zur Molekülgröße ist. Für eine vollständige Beschreibung werden Modelle wie das Lennard-Jones- oder das Buckingham-Potential verwendet, welche sich hinsichtlich des repulsiven Teils unterscheiden. Die genaue Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung ist aber nur über Berechnungen der Elektronenstruktur zugänglich.

2.2 Rechenmethoden

2.2.1 Hartree-Fock

Der einfachstmögliche Ansatz für eine Mehrelektronen-Wellenfunktion, die dem Pauli-Prinzip genügt, ist eine Slater-Determinante Ψ^{SD}

$$\Psi^{SD}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \tag{2.18}$$

mit den Spinorbitalen ψ_i als Funktion der Orte $\vec{r}$ der Elektronen. Die Minimierung der Energie unter der Randbedingung, dass die Spinorbitale orthonormiert sind führt auf ein nichtlineares Eigenwertproblem

$$\hat{F}|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle \tag{2.19}$$

welches als Hartree-Fock-Gleichung bezeichnet wird. Der Fockoperator $\hat{F}$ ist definiert durch

$$\hat{F} = \sum_i \left[\hat{h}(\vec{r}_i) + \hat{J}(\vec{r}_i) - \hat{K}(\vec{r}_i)\right] \tag{2.20}$$

Mit dem Einelektronen-Hamiltonian $\hat{h}$, dem Coulomb-Operator $\hat{J}$ und dem Austausch-Operator $\hat{K}$.

$$\hat{J}(\vec{r}_i)\psi_k(\vec{r}_i) = \sum_l \left[\int \psi_l^*(\vec{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_l(\vec{r}_j)d\vec{r}_j\right]\psi_k(\vec{r}_i) \tag{2.21}$$

$$\hat{K}(\vec{r}_i)\psi_k(\vec{r}_i) = \sum_l \left[\int \psi_l^*(\vec{r}_j)\frac{1}{r_{ij}}\psi_k(\vec{r}_j)d\vec{r}_j\right]\psi_l(\vec{r}_i) \tag{2.22}$$

Die Spinorbitale sind Eigenfunktionen des Fockoperators, da aber der Fockoperator selbst von den Spinorbitalen abhängt, muss die Hartree-Fock-Gleichung iterativ gelöst werden. Beim unrestricted Hartree-Fock Ansatz (UHF) wird die Wellenfunktion als eine einzige Slaterdeterminante angesetzt, wobei die Raumanteile aller Spinorbitale unabhängig voneinander optimiert werden. Beim restricted Hartree-Fock Ansatz (RHF) werden die Spinorbitale so optimiert, dass beide Spinfunktionen den gleichen Raumanteil besitzen, außerdem wird die Wellenfunktion als eine $\hat{S}^2$-Eigenfunktion angesetzt. Die Hartree-Fock Methode gehört zu den sogenannten mean field-Methoden, da in den Hartree-Fock Gleichungen nur das gemittelte elektrische Feld und nicht die genaue Position der Elektronen berücksichtigt wird.

Das hat zur Folge, dass auch bei einem hinreichend großen Basissatz der exakte Energie-Eigenwert nie erreicht werden kann (HF-Limit). Um sich der exakten Energie systematisch anzunähern, muss eine Linearkombination von Slaterdeterminanten als Wellenfunktion angesetzt werden, wie es bei Multikonfigurations-Hartree-Fock (MCSCF) und Konfigurationswechselwirkungs (CI) Methoden der Fall ist. Da aber der Rechenaufwand bei diesen Methoden schnell mit der Größe des Systems ansteigt, sind sie für größere Systeme nicht geeignet. Anstelle dessen kann versucht werden die Korrelationsenergie abzuschätzen. Die Korrelationsenergie E_{corr} ist definiert als die Differenz zwischen der exakten Energie E und dem HF-Limit E_{HF}.[9]

$$E_{\text{corr}} = E - E_{\text{HF}} \tag{2.23}$$

Im Allgemeinen kann sie als Summe von Paarkorrelationsenergien geschrieben werden, wobei sich die Summe in intraorbitale Beiträge ϵ_{ii} und interorbitale Beiträge ϵ_{ij} zerlegen lässt.

$$E_{\text{corr}} = \sum_{i} \epsilon_{ii} + \sum_{i>j} \epsilon_{ij} \tag{2.24}$$

Für ein closed-shell-System ist die Korrelationsenergie gegeben durch

$$E_{\text{corr}} = \sum_{ijab} (t_{ia} t_{jb} + t_{iajb})(2g_{iajb} - g_{ibja}) \tag{2.25}$$

In der Masterarbeit von Lisa Götte wurde ein semi-empirischer Ansatz zur Abschätzung der Korrelationsenergie gewählt.[10] Dabei wurden Coupled-Cluster-Rechnungen an einem Satz von Molekülen durchgeführt, um die zuvor aufgestellten Funktionen für die intra- und interorbitalen Beiträge der lokalisierten Molekülorbitale zu parametrisieren. Im Falle der intraorbitalen Beiträge sind die Paarkorrelationsenergien Funktionen der Orbital-Ausdehnung der Bindungslänge und werden als eine Taylorentwicklung zweiter Ordnung angesetzt. Bei den interorbitalen Beiträgen hängen die Paarkorrelationsenergien von dem Abstand der Ladungszentren der jeweiligen lokalisierten Molekülorbitale ab. Dabei werden für Mehrfachbindungen anstelle von σ- und π-Bindungen lokalisierte „Bananenbindungen“ verwendet. Ferner wurden die Paarkorrelationsenergien in drei verschiedenen Abstandsbereichen unterteilt; kleine, mittlere und große Abstände. Für kleine Abstände wurde ein linearer Fit gewählt. Für mittlere und große Abstände wurden kompliziertere Ausdrücke verwendet die zusätzlich eine Winkelabhängigkeit besitzen und sich hinsichtlich des Radialteils unterscheiden. So ist der Radialteil im Falle großer Abstände proportional zu r_{ij}^{-6}, bei mittleren Abständen hingegen wurde ein exponentieller Ansatz für den Radialteil gewählt.

2.2.2 Coupled-Cluster

Die Coupled-Cluster-Methode (CC) verwendet einen exponentiellen Ansatz für die Wellenfunktion [11]

$$|\Psi_{CC}\rangle = e^{\hat{T}}|\Phi_0\rangle \tag{2.26}$$

Dabei ist $|\Phi_0\rangle$ die Hartree-Fock-Referenzwellenfunktion und $\hat{T}$ der Cluster-Operator, welcher sich aus der Summe aller Anregungenklassen zusammensetzt

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots \tag{2.27}$$

mit

$$\hat{T}_1 = \sum_{ai} t_i^a \hat{\tau}_i^a \tag{2.28}$$

$$\hat{T}_2 = \frac{1}{4} \sum_{aibj} t_{ij}^{ab} \hat{\tau}_{ij}^{ab} \tag{2.29}$$

$$\vdots$$

mit den Cluster-Amplituden $t_{ij\dots}^{ab\cdots}$. Die Anregungsoperatoren $\hat{\tau}_{ij\dots}^{ab\cdots}$ erzeugen bei Anwendung auf die Referenzwellenfunktion eine Slater-Determinante höherer Anregungsklasse, indem Elektronen in besetzten Orbitalen (mit den Indizies $i, j, \dots$) vernichtet und in unbesetzten Orbitalen (mit den Indizies $a, b, \dots$) erzeugt werden. Die Energie wird durch Projektion auf die Hartree-Fock-Determinante erhalten

$$\langle\Phi_0|\hat{H}|\Psi_{CC}\rangle = E_{CC} \tag{2.30}$$

Mit höheren Anregungsklasse ist es so möglich, die exakte Wellenfunktion beliebig genau anzunähern. Da aber der Rechenaufwand dadurch sehr schnell ansteigt, wird der Cluster-Operator nach einer bestimmten Anregungsklasse abgebrochen (Truncated CC). So werden bei CCSD(T) nur Einfach-, Doppel- und Dreifachanregungen berücksichtigt, wobei der Beitrag der Dreifachanregungen durch Störungstheorie angenähert wird. Der entscheidene Vorteil von CC gegenüber CI ist, dass CC durch den exponentiellen Ansatz auch bei Abbruch der Reihenentwicklung größenkonsistent bleibt und eine schnellere Konvergenz besitzt.

2.2.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) basiert auf dem Hohenberg-Kohn-Theorem [12] welches besagt, dass die Grundzustands-Erwartungswerte aller Observablen eindeu-

tige Funktionale der Grundzustandsdichte sind. Damit ist es möglich, die Grundzustandsenergie über die Gesamtelektronendichte $\rho(\vec{r})$ anstelle der Wellenfunktion auszudrücken.

$$E[\rho] = T[\rho] + W[\rho] + V[\rho] \tag{2.31}$$

Das Problem ist jedoch, dass im Gegensatz zur Elektron-Kern-Wechselwirkung $V[\rho]$ der exakte Ausdruck für die kinetische Energie $T[\rho]$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung $W[\rho]$ nicht bekannt ist. Prinzipiell ist es möglich diese Funktionale anzunähern, jedoch bieten diese Näherungen keine für chemische Fragen ausreichende Genauigkeit. Ein brauchbares Näherungsverfahren zur Beschreibung von Mehrelektronensystemen bietet der Kohn-Sham-Ansatz, bei dem von einem Referenzsystem aus N nicht wechselwirkenden Elektronen in einem externen Potential $v_s(\vec{r})$ ausgegangen wird. Der Vorteil hierbei ist, dass das Energiefunktional eines solchen Systems bekannt ist

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + \int_{\mathbb{R}^3} \rho(\vec{r}) v_s(\vec{r}) d\vec{r} \tag{2.32}$$

Dabei wird das externe Potential so gewählt, dass die Grundzustandsdichte des Referenzsystems der Grundzustandsdichte des exakten Systems entspricht. Dazu wird das Energiefunktional des exakten Systems umgeschrieben, indem der Ausdruck der kinetischen Energie und der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ersetzt und das sogenannte Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ eingeführt wird, welches die fehlenden Beiträge beinhaltet.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + J[\rho] + V[\rho] + E_{xc}[\rho] \tag{2.33}$$

mit der klassischen Coulomb-Wechselwirkung $J[\rho]$. Gemäß dem Hohenberg-Kohn-Theorem wird das Energiefunktional minimal, wenn die Dichte der exakten Grundzustandsdichte entspricht. Durch Anwendung des Variationsprinzips auf Gl. (2.33) werden die Kohn-Sham-Gleichungen erhalten.

$$\left(-\frac{\Delta}{2} + v(\vec{r}) + \int_{\mathbb{R}^3} \frac{\rho(\vec{r}\,')}{|\vec{r} - \vec{r}\,'|} d\vec{r}\,' + v_{xc}[\rho](\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \tag{2.34}$$

Dabei ist $v_{xc}[\rho](\vec{r})$ das Austausch-Korrelationspotential. Es ist ein nicht bekanntes Potential, welches aus dem Austausch-Korrelationsfunktional hervorgeht und die fehlenden nichtklassischen Beiträge zur Gesamtenergie liefert. Die Genauigkeit von DFT hängt dementsprechend von der Näherung ab, die für dieses Funktional gewählt wird. So dient in der lokalen Dichtenäherung (LDA) das Modell des homogenen Elektronengases als Näherung für die Austausch-Korrelationsenergie und

findet damit vorallem in der Festkörperphysik Anwendung. Für quantenchemische Berechnungen ist es jedoch zu ungenau. Hier eignen sich semi-lokale Funktionale wie das GGA- und meta-GGA-Funktional, die die Änderung der Dichte berücksichtigen. Auf die genaue Form der Funktionale soll aber nicht weiter eingegangen werden. Ein Problem ist jedoch, dass nicht-lokale Beiträge wie Dispersionswechselwirkungen nicht durch die gängigen, semi-lokalen Funktionale beschreiben werden können. Ein in der Dichtefunktionaltheorie häufig verwendeter Ansatz zur Berücksichtigung von Dispersionswechselwirkungen sind parametrisierte Dispersionskorrekturen in Form von kraftfeld-artigen Potentialen. Zu einer der meist verwendeten Methoden zählt DFT-D3,[13] bei dem die Dispersionskorrektur über Referenzmoleküle parametrisiert wird.

3 Technische Details

3.1 Geometrieoptimierung

Alle Rechnungen wurden mit TURBOMOLE[14] durchgeführt. Die Geometrien der einzelnen Moleküle wurden mit DFT mit dem B3-LYP Funktional unter Verwendung eines cc-pVTZ[15] Basissatz über das ridft Modul optimiert. Dabei wurde die RI-Näherung[16] mit der entsprechenden Auxiliarbasis benutzt.

3.2 DFT-Rechnung

Die DFT-Single-Point-Rechnungen mit Dispersionskorrektur wurden mit einem def2-TZVP[17] Basissatz unter Verwendung von DFT-D3 mit dem B3-LYP Funktional über das ridft Modul durchgeführt, wobei wieder die RI-Näherung mit der entsprechenden Auxiliarbasis[18] verwendet wurde.

3.3 CCSD(T)-Rechnung

Die CCSD(T)-Single-Point-Rechnungen wurden mit einem aug-cc-pVTZ[19] Basissatz unter Verwendung der entsprechenden Auxiliarbasis über das ccsdf12 Modul durchgeführt. Dabei wurde die *frozen-core*-Näherung benutzt. Die für die CCSD(T)-Rechnungen notwendigen HF-Rechnungen wurden über das dscf Modul durchgeführt.

4 Ergebnisse und Auswertung

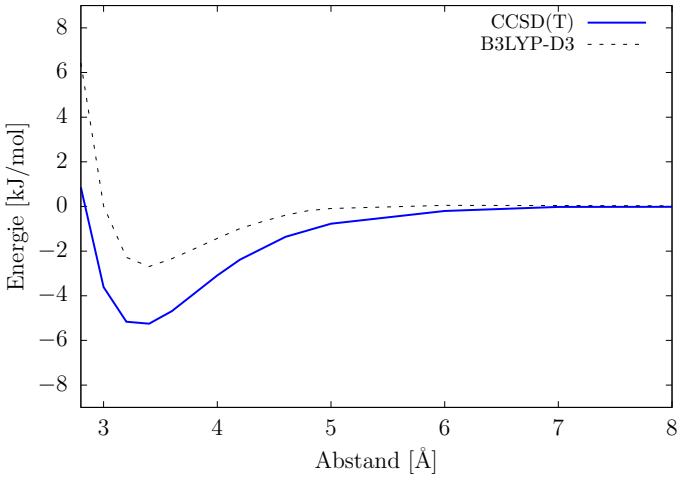
Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Dazu wurden Benzol und Naphthalin als kleinst mögliche Modellsysteme betrachtet und Single-Point-Rechnungen in Abhängigkeit von dem Abstand und von der Ausrichtung durchgeführt. Hierfür wurden zunächst DFT-Rechnungen mit Dispersionskorrektur durchgeführt um den Verlauf der Kurve einzuschätzen. Die Geometrie der einzelnen Moleküle wurde vorher mit DFT optimiert und während der Rechnung festgehalten.

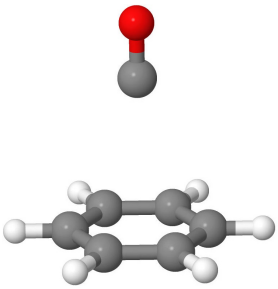
4.1 Benzol

Die für Benzol und Kohlenmonoxid erhaltenden Adsorptionskurven mit den entsprechenden Anordnungen sind in **I-XXIX** dargestellt. Dabei wurde zwischen zwei Ausrichtungen unterschieden, indem das Kohlenmonoxid parallel oder senkrecht zur Bindungsachse dem Benzol angenähert wird. Der Abstand wurde so gemessen, dass bei der zur Bindungsachse senkrechten Annäherung die geometrische Mitte der CO-Bindung und bei der zur Bindungsachse parallelen Annnährung das Massezentrum des voran gehenden Atoms verwendet wurde. Im Falle der zur Bindungsachse parallelen Ausrichtung kann zusätzlich zwischen einer Annäherung über das Sauerstoff- oder dem Kohlenstoffatom unterschieden werden. Erfolgt die Annäherung über das Sauerstoffatom, so ist der Gleichgewichtsabstand in allen Fällen um 0.2 Å geringer als bei der Annäherung durch das Kohlenstoffatom. Die größte Bindungsenergie wurde dabei für **I** und **II** erhalten, hier liegt die Bindungsenergie bei 5.1 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.4 Å für die Annäherung durch das Kohlenstoffatom und 5.1 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.2 Å für die Annäherung durch das Sauerstoffatom. Dies war zu erwarten, da die Dispersionswechselwirkung durch das π-System des Benzols hier am größten ist. Die Adsorptionskurven bei **III**, **V** und **VII** zeigen einen ähnlichen Kurvenverlauf, so liegt der Gleichgewichtsabstand bei allen, mit Ausnahme von **VII** wo der Gleichgewichtsabstand bei 3.4 Å liegt, bei 3.6 Å bei einer Bindungsenergie von ungefähr 2.5 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$. Dies ist auch bei **IV**, **VI** und **VIII** der Fall, bei denen der Gleichgewichtsabstand, abgesehen von **VIII**, 3.4 Å beträgt bei einer Bindungsenergie von

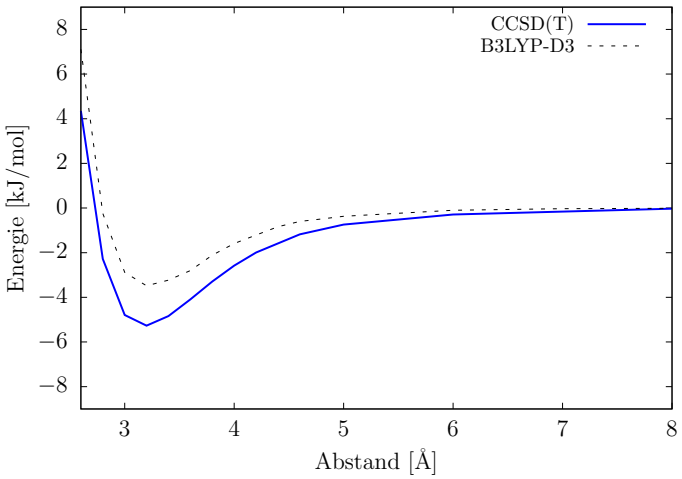
ungefähr 3 kJ mol^{-1}. Bei **VIII** liegt der Gleichgewichtsabstand bei 3.2 Å. Damit fällt die Wechselwirkung zwischen Kohlenmonoxid und Benzol in diesen Anordnungen vergleichsweise schwach aus. Höhere Bindungsenergien wurden bei **XI** und **XII** erreicht, so beträgt die Bindungsenergie bei **XI** 4.5 kJ mol^{-1} und bei **XII** 4 kJ mol^{-1} bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.6 Å und 3.4 Å. Bei **IX** wurde ebenfalls eine Bindungsenergie von 4 kJ mol^{-1} bei einem Gleichgewichtsabstand von 2.8 Å erhalten. Dagegen ergab die Rechnung von **X** eine Bindungsenergie von 3 kJ mol^{-1} bei einem Gleichgewichtsabstand von 2.6 Å. Bei der zur Bindungsachse senkrechten Ausrichtung fallen die Bindungsenergien im Allgemeinen höher aus als die bei der zur Bindungsachse parallelen Ausrichtung. So beträgt die Bindungsenergie bei **XIII** und **XIV** 9 kJ mol^{-1} bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.4 Å. Damit ist die Bindungsenergie um 4 kJ mol^{-1} größer als im Vergleich zu **I** und **II**. Ferner stimmt der Wert für den Gleichgewichtsabstand mit dem in der Literatur erhaltenen Wert von 3.44 Å überein, der durch Rotationsübergänge eines Benzol-CO van der Waals Komplexes ermittelt wurde.[20] Für alle weiteren Anordnungen mit Ausnahme von **XXVI**, **XXVII**, **XXVIII** und **XXIX** wurde der selbe Gleichgewichtsabstand erhalten. Bei **XXVIII** und **XXIX** liegt der Gleichgewichtsabstand bei 3.6 Å bei einer Bindungsenergie von 4.5 kJ mol^{-1} und 3 kJ mol^{-1}. Bei **XXVI** und **XXVII** wurde ein Bindungsenergie von ungefähr 2 kJ mol^{-1} bei einem Gleichgewichtsabstand von 2.8 Å und 3.0 Å erhalten. Hinsichtlich **XV-XXV** fällt auf, dass die Wechselwirkung zwischen dem Benzol und dem Kohlenmonoxid abnimmt, je weiter sich das Kohlenmonoxid von dem delokalisierten π-System des Benzols befindet. Während die Bindungsenergie bei **XV** 6.5 kJ mol^{-1} beträgt, wurde für **XVIII** eine Bindungsenergie von 6 kJ mol^{-1} und für **XXI** eine Bindungsenergie von 5.5 kJ mol^{-1} erhalten. Entsprechend dazu fällt die Bindungsenergie von 7 kJ mol^{-1} bei **XVI** auf 6.5 kJ mol^{-1} bei **XIX** weiter auf 6 kJ mol^{-1} bei **XXII** und 4 kJ mol^{-1} bei **XXIV** ab. Die Bindungsenergie bei **XVII** beträgt 6 kJ mol^{-1}, wohingegen bei **XX** eine Bindungsenergie von 5.5 kJ mol^{-1} und bei **XXIII** eine Bindungsenergie von 4.5 kJ mol^{-1} erhalten wurde. Bei **XXV** beträgt die Bindungsenergie 4 kJ mol^{-1}. Im Unterschied dazu bleibt die Bindungsenergie bei den entsprechenden Anordnungen der zur Bindungsachse parallelen Ausrichtung gleich und ist um etwa 2 - 5 kJ mol^{-1} niedriger. DFT-D3 lieferte bei den zur Bindungsachse senkrechten Ausrichtungen gute Ergebnisse, so weicht die Bindungsenergie im Vergleich zur CCSD(T)-Rechnung um nicht mehr als 1 kJ mol^{-1} ab. Auch die Lage der Gleichgewichtsabstände stimmen, mit Ausnahme von **XX** und **XXIII**, überein. Bei den zur Bindungsachse parallelen Ausrichtungen liegt die Abweichung der Bindungsenergie bei etwa 1 kJ mol^{-1} für die Annäherung durch das Sauerstoffatom und bei etwa 2 kJ mol^{-1} bei der Annäherung durch das Kohlenstoffatom.

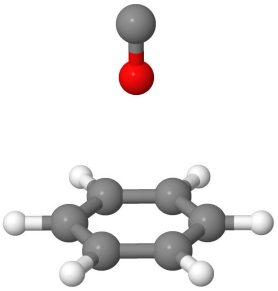
Letzteres könnte daran liegen das die Dispersionskorrektur aufgrund der Oxidationsstufe des Kohlenstoffatoms im Kohlenmonoxid schlechter ausfällt, da die D3-Korrektur nur vom Atomtyp abhängt, jedoch nicht von der genauen chemischen Umgebung des Atoms im Molekül.


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

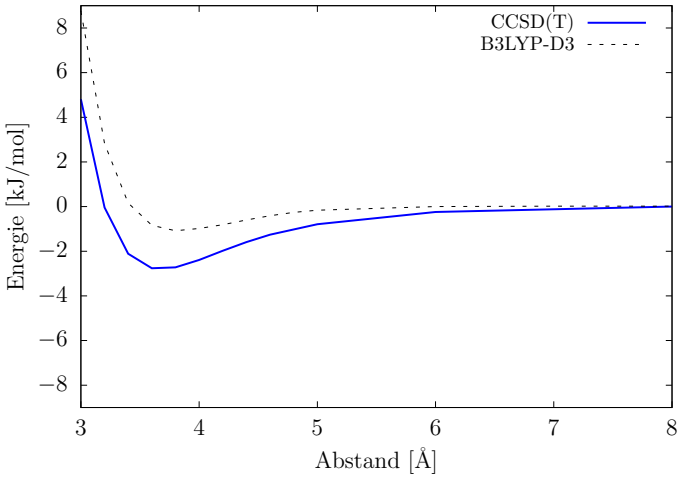


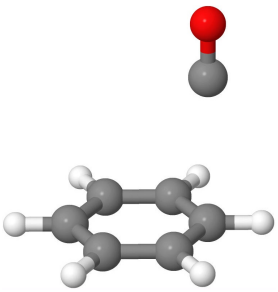
I


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

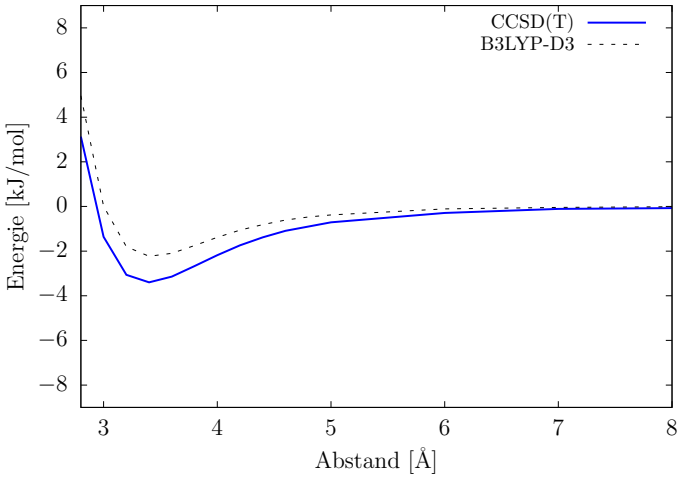


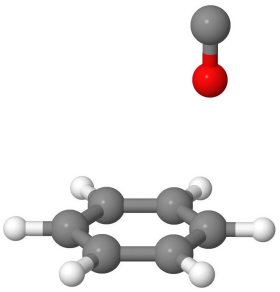
II


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

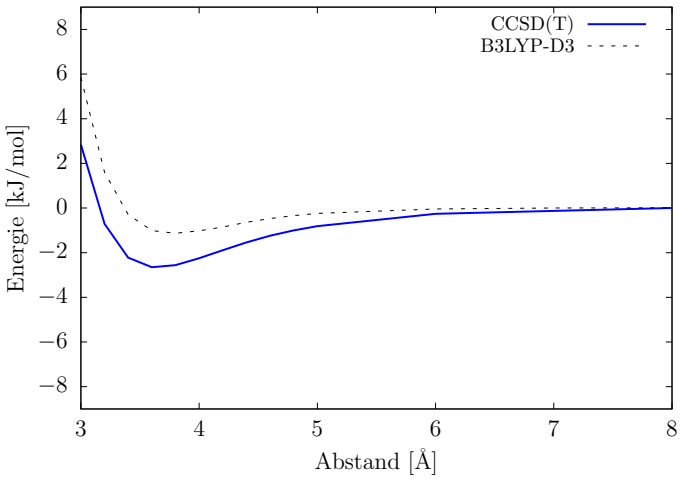


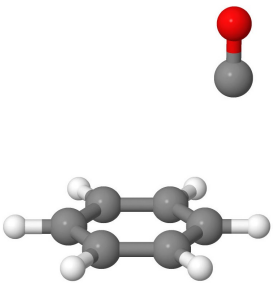
III


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

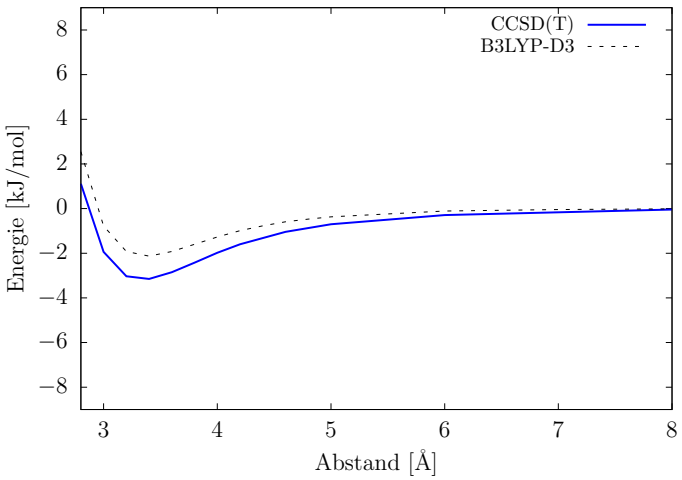


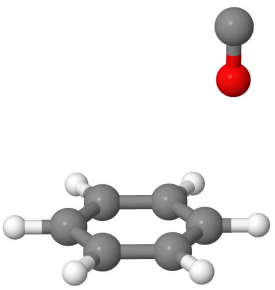
IV


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

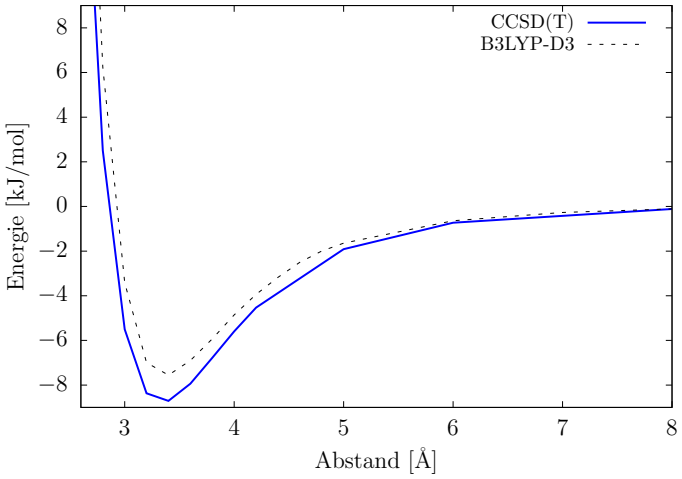


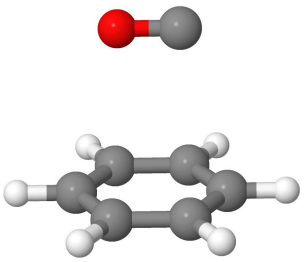
V


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

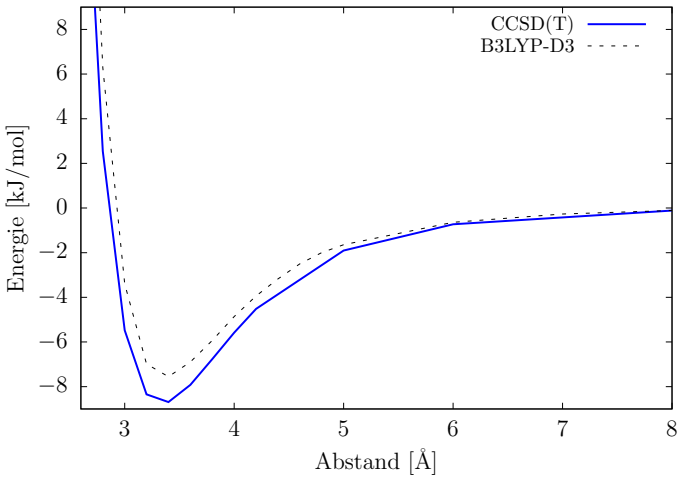


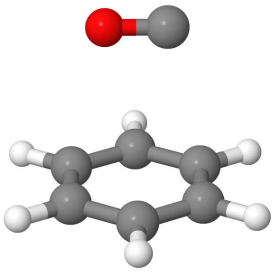
VI


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

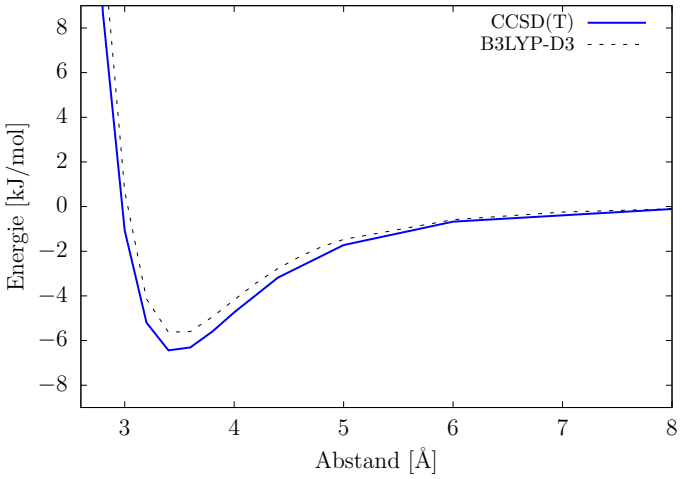


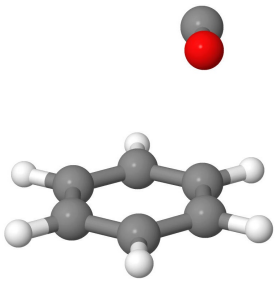
XIII


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

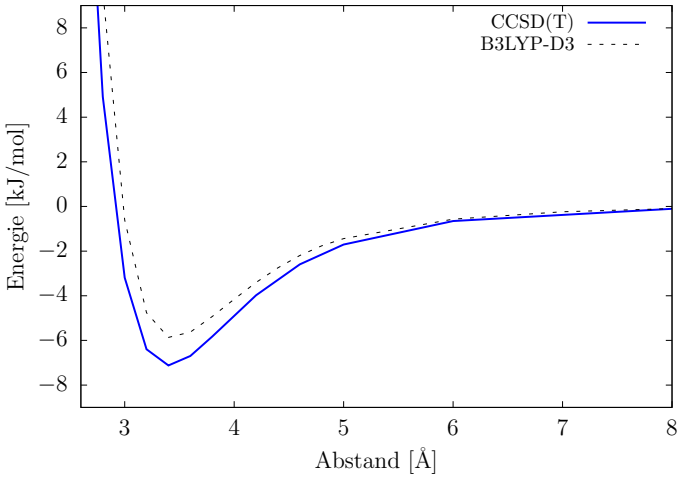


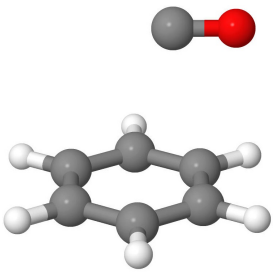
XIV


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

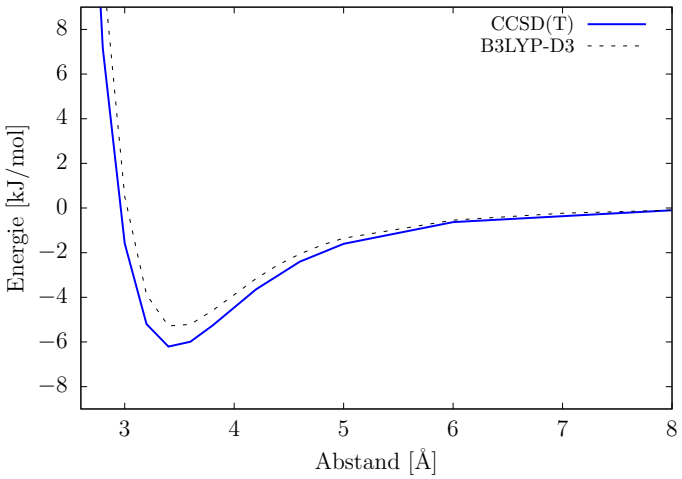


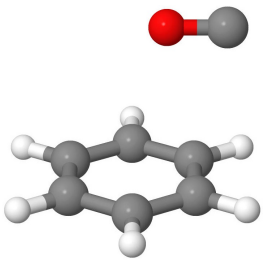
XV



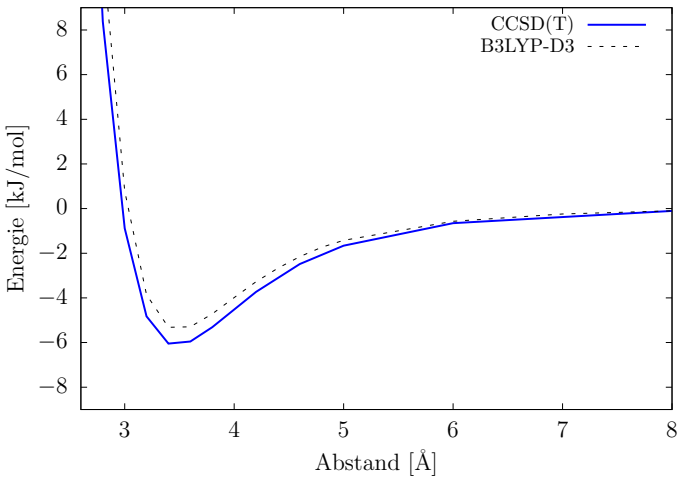


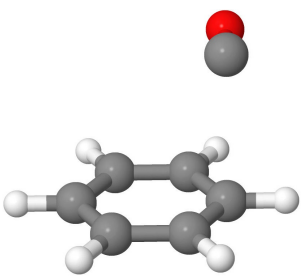
XVI





XVII

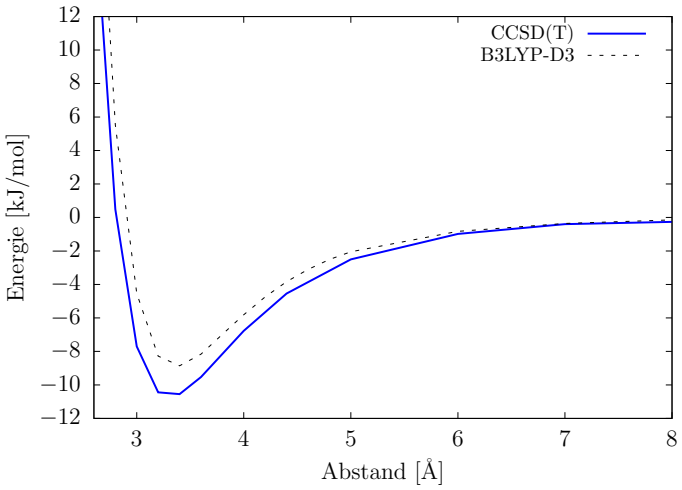


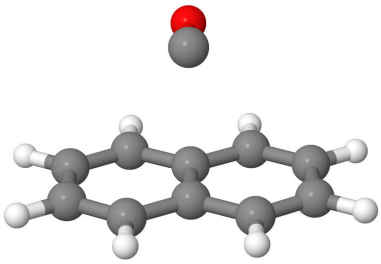


XVIII

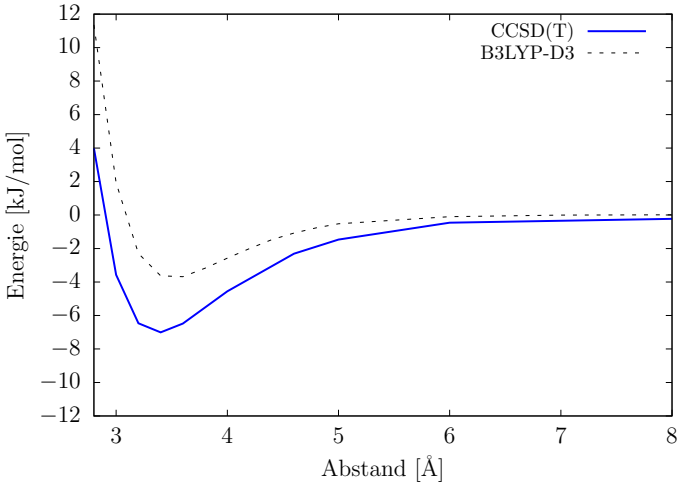
4.2 Naphthalin

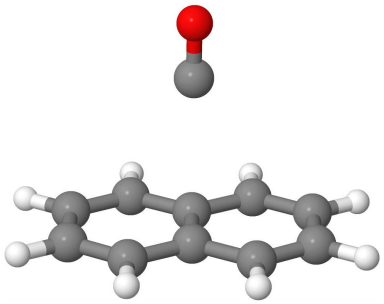
Die für Naphthalin und Kohlenmonoxid erhaltenden Adsorptionskurven sowie die entsprechenden Anordnungen sind in **XXX-XXXII** aufgeführt. Dabei kann wie im Falle des Benzols zwischen einer zur Bindungsachse parallen oder senkrechten Ausrichtung des Kohlenmonoxids unterschieden werden. Aus zeitlichen Gründen war es jedoch nicht mehr möglich eine vergleichbare Anzahl von Anordnungen zu betrachten. Demnach wurde nur die Wechselwirkung über die Positionen 9 und 10 des Naphthalins betrachtet, da hier die größten Veränderungen im Vergleich zu Benzol zu erwarten sind. Bei **XXX** wurde eine Bindungsenergie von 11 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.4 Å erhalten. Die Bindungsenergie ist damit im Vergleich zu **XV** um etwa 5 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ größer. Bei **XXXI** und **XXXII** beträgt die Bindungsenergie 7 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ bei einem Gleichgewichtsabstand von 3.4 Å und 3.2 Å. Wie auch bei den Anordnungen von Kohlenmonoxid und Benzol liegt der Gleichgewichtsabstand bei Annäherung über das Sauerstoffatom um 0.2 Å niedriger als bei der Annäherung durch das Kohlenstoffatom. Im Unterschied zu **III** und **IV** unterscheiden sich die Bindungsenergien von **XXXI** und **XXXII** jedoch kaum voneinander. Dabei ist die Bindungsenergie um etwa 4 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ größer als im Falle des Benzols. Die DFT-Rechnung mit Dispersionskorrektur konnte bei **XXXI** nicht den durch die CCSD(T)-Rechnung erhaltenden Wert für den Gleichgewichtsabstand wiedergeben. Außerdem weicht der Wert für die Bindungsenergie um 4 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$ ab. Bei **XXX** und **XXXII** lag die Abweichung von der CCSD(T)-Rechnung bei etwa 2 $\mathrm{kJ\,mol^{-1}}$.



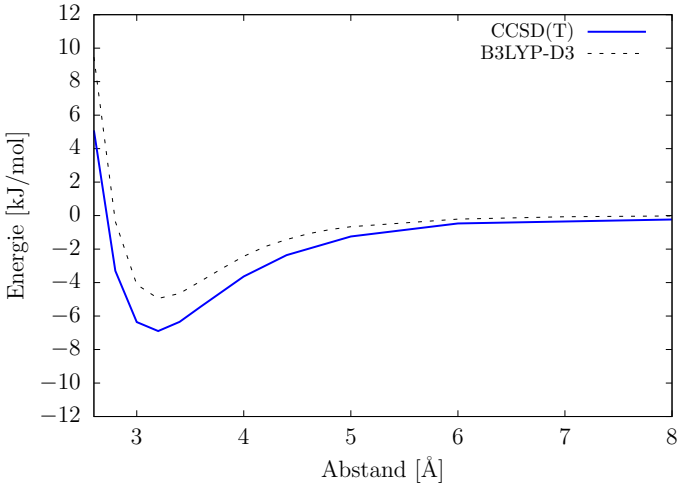


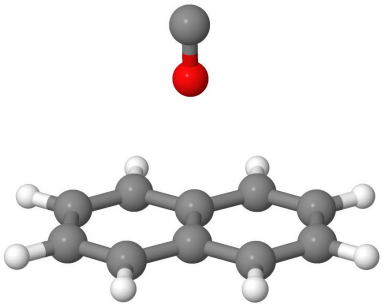
XXX





XXXI





XXXII

4.3 Paarkorrelationsenergien

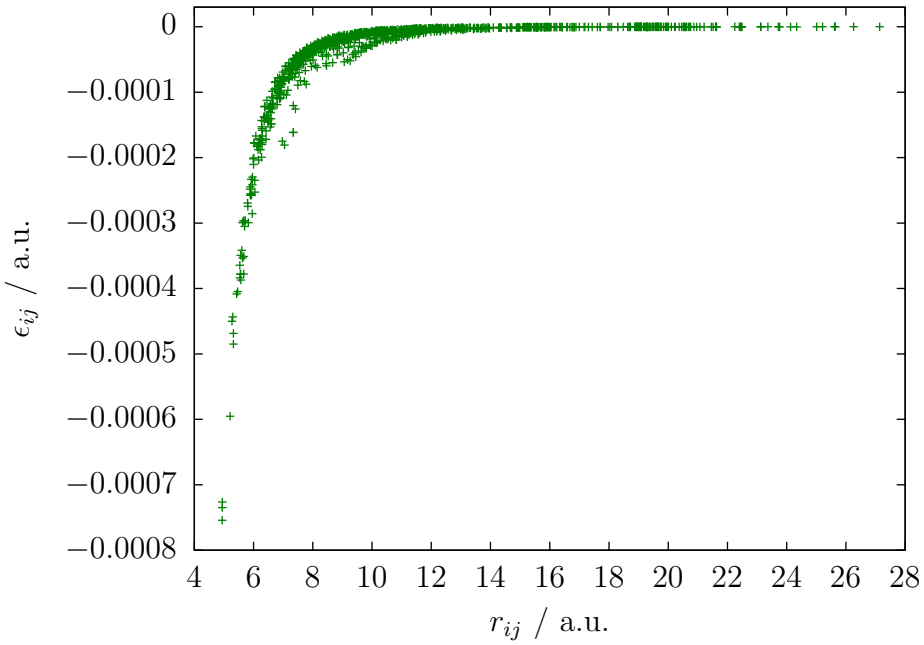


Abbildung 4.1: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Einfachbindungen des Benzols mit der CO-Bindung des Kohlenmonoxids

Die aus den Rechnungen von Benzol und Kohlenmonoxid hervorgegangenen interorbitalen Paarkorrelationsenergien sind in **Abbildung 4.1** sowie in **Abbildung 6.1-6.8** im Anhang dargestellt. Dabei wurden die Paarkorrelationsenergien gegen den Abstand der Ladungszentren der jeweiligen lokalisierten Molekülorbitale aufgetragen. Es wurden nur die interorbitalen Paarkorrelationsenergien zwischen dem Benzol und dem Kohlenmonoxid betrachtet. Für das Benzol kommen die C-C-Einfach- und Doppelbindungen, sowie die C-H-Bindungen in Frage. Beim Kohlenmonoxid ist nur die CO-Bindung und das freie Elektronenpaar zu betrachten. In allen Fällen wurden ähnliche Verläufe wie in Götte's Masterarbeit [10] erhalten, nur dass die Paarkorrelationsenergien hier kleiner ausgefallen sind. So lagen die Paarkorrelationsenergien nicht unter -0.0008 a.u., im Falle der C-C-Einfachbindung mit dem freien Elektronenpaar des CO (**Abbildung 6.3**) wurden sogar nur -0.0002 a.u. erhalten. Die Paare bei der C-C-Doppelbindung mit der CO-Bindung weisen eine vergleichsweise hohe Streuung auf, die auch bei der C-C-Doppelbindung mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs erkennbar ist. Die vermeintliche Streuung könnte auch auf eine weitere Abhängigkeit der Paarkorrelationsenergien hindeuten, beispielsweise auf eine Winkelabhängigkeit wie sie in den Fit-Funktionen vorkommen. So sind bei den anderen Fällen, besonders bei der C-C-Einfachbindung mit dem freien Elektronenpaar des CO (**Abbildung 6.3**), Ansätze für mehrere Verläufe sichtbar.

Anhand der interorbitalen Paarkorrelationsenergien der C-C-Einfachbindung mit der CO-Bindung (**Abbildung 4.1**) wurde eine Parametrisierung gemäß Götte[10] durchgeführt. Dafür wurde folgende Fit-Funktion verwendet

$$\tilde{\epsilon}_{ij} = c_1 + c_2 \cdot \left[-\frac{24.255}{r_{ij}^6} \right] + \tag{4.1}$$
$$c_3 \cdot \left[-\frac{8.26875}{r_{ij}^6} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2} \right) - \frac{8.26875}{r_{ij}^6} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2} \right) \right.$$
$$+ \frac{10.5678}{r_{ij}^6} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2}\chi^2 - \frac{1}{2} \right) + \frac{10.5678}{r_{ij}^6} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2}\chi^2 - \frac{1}{2} \right)$$
$$\left. - \frac{20.7554}{r_{ij}^6} \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_1 - \frac{1}{2} \right) \left(\frac{3}{2}\cos^2\theta_2 - \frac{1}{2} \right) + 37.9534 e^{-2.02036 \cdot r_{ij}} \right]$$

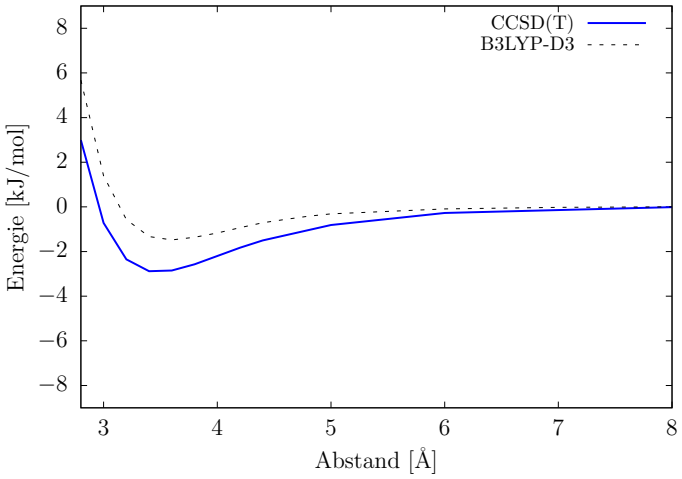
In der Masterarbeit von Götte diente diese Fit-Funktion zur Abschätzung von Paarkorrelationsenergien in großen Abständen. Die Verwendung dieser Fit-Funktion erschien hier sinnvoll, da es sich bei der Wechselwirkung um eine langreichweitige Dispersion handelt. Der Fit wurde für alle Paarkorrelationsenergien durchgeführt. Durch den Fit wurden die Parameter $c_1 = 0.000000459618$, $c_2 = 0.43213$ und $c_3 = -0.00152372$ erhalten. Damit konnten die Paarkorrelationsenergien im Mittel mit einer Genauigkeit von 0.00570723 a.u. abgeschätzt werden.

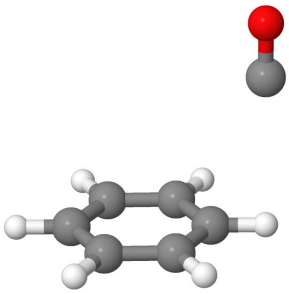
5 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es das Adsorptionsverhalten von Kohlenmonoxid auf polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu untersuchen. Hierfür wurden sehr genaue quantenchemische Berechnungen durchgeführt indem Benzol und Naphthalin als Modellsystem für PAH dienten. Dabei wurden verschiedene Anordnungen betrachtet, unter denen sich das Kohlenmonoxid dem aromatischen System annähern und in Wechselwirkung treten kann. Die erhaltenden Adsorptionskurven geben dabei Auskunft über die Stärke sowie die Abstandsabhängigkeit der Wechselwirkung. So wurden größere Bindungsenergien erhalten, wenn das Kohlenmonoxid senkrecht zur Bindungsachse angenähert wurde als parallel. Im Falle des Benzols war es dabei entscheidend, wie weit sich das Kohlenmonoxid vom π-System entfernt befand. Die größte Bindungsenergie wurde hier durch direkte Annäherung an das π-System des Benzols erhalten. Wurde das Kohlenmonoxid dem Benzol parallel zur Bindungsachse angenähert, so fiel die Wechselwirkung vergleichsweise schwach aus. Bei Naphthalin wurden deutlich höhere Bindungsenergien als im Vergleich zu Benzol erhalten. Ferner wurden die interorbitalen Paarkorrelationsenergien zwischen Benzol und Kohlenmonoxid berechnet. Im Falle der C-C-Einfachbindung mit der CO-Bindung war es möglich die Funktion so zu parametrisieren, dass die Paarkorrelationsenergien in hinreichender Genauigkeit eingeschätzt werden konnten.

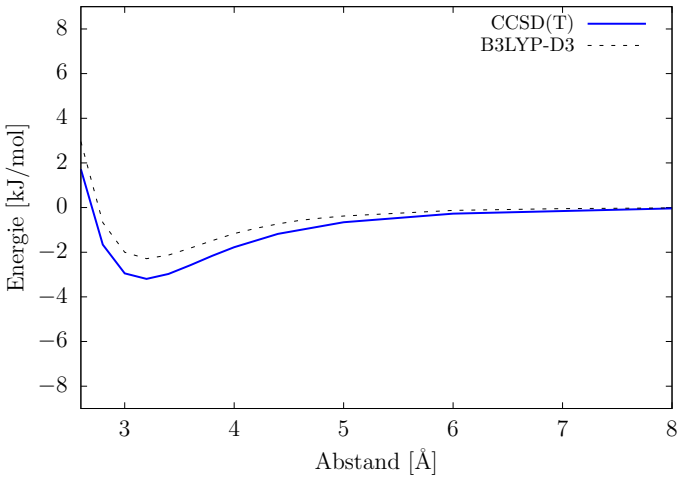
Die Wechselwirkung von Kohlenmonoxid mit größeren PAH konnte aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr untersucht werden. Die erhaltenden Adsorptionskurven können dennoch als Ausgangspunkt für Molekulardynamik-Simulationen dienen, die dabei helfen sollen die Prozesse im Oxyfuel-Verfahren auf molekularer Ebene zu verstehen. Neben Kohlenmonoxid und PAH sind zahlreiche andere Wechselwirkungen im Oxyfuel-Prozess von Bedeutung, die über quantenchemische Berechnungen untersucht werden können. Ausgehend von diesen Berechnungen könnten Fit-Funktionen für weitere funktionelle Gruppen parametrisiert und vorhandene Parameter verbessert werden, um die Ergebnisse zu optimieren und das Anwendungsspektrum zu erweitern. Sind ausreichend Parameter bekannt, so kann die Methode beispielsweise Anwendung in der Industrie finden, wo genaue thermodynamische Daten häufig nicht verfügbar sind.

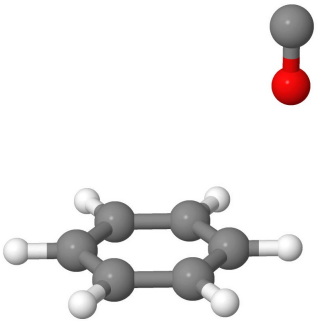
6 Anhang



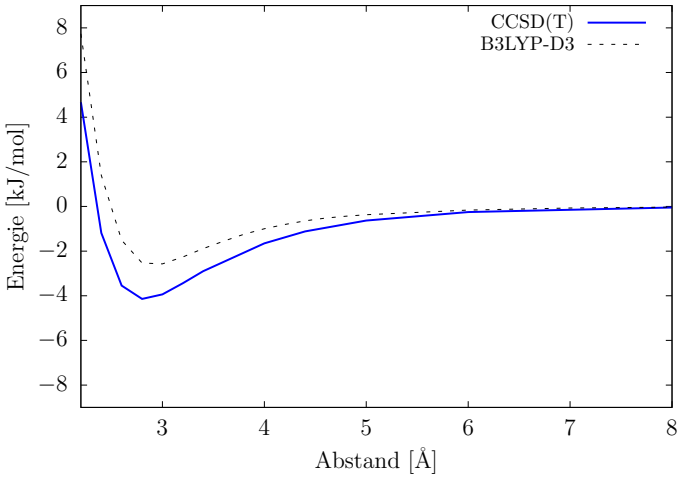


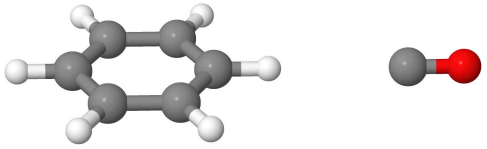
VII



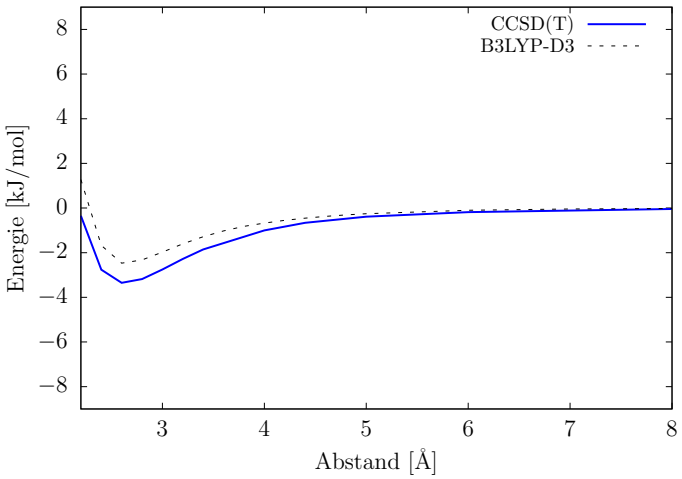


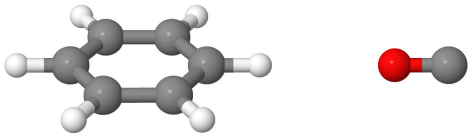
VIII


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]
8
6
4
2
0
−2
−4
−6
−8
3
4
5
6
7
8

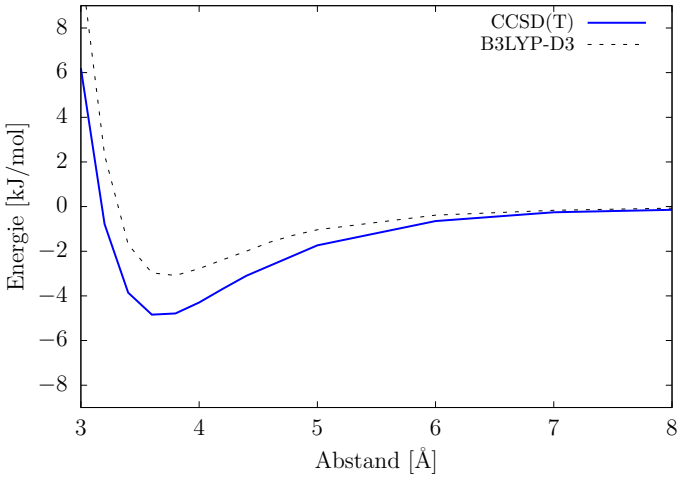


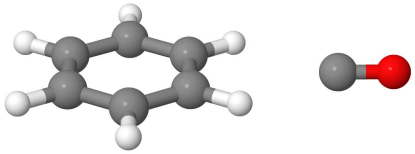
IX


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]
8
6
4
2
0
−2
−4
−6
−8
3
4
5
6
7
8

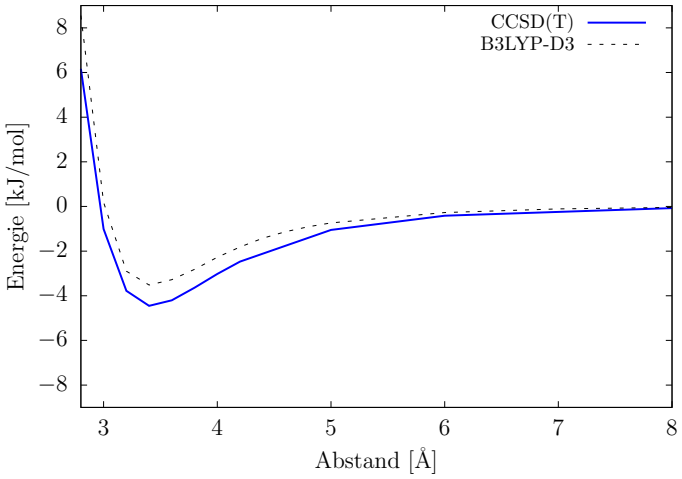


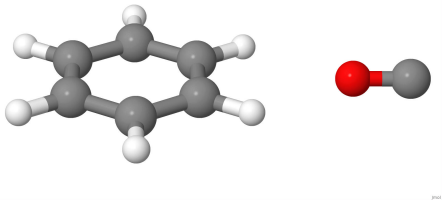
X


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]
8
6
4
2
0
−2
−4
−6
−8
3
4
5
6
7
8

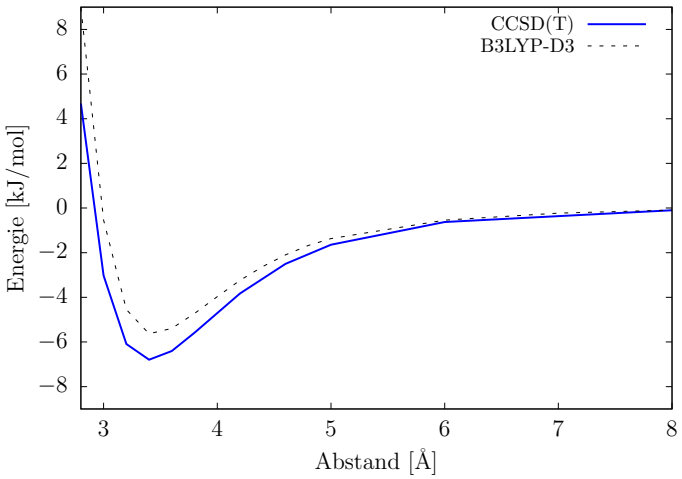


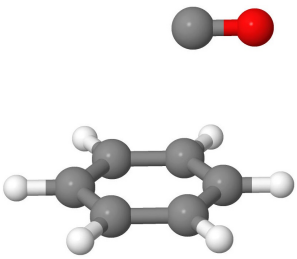
XI


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

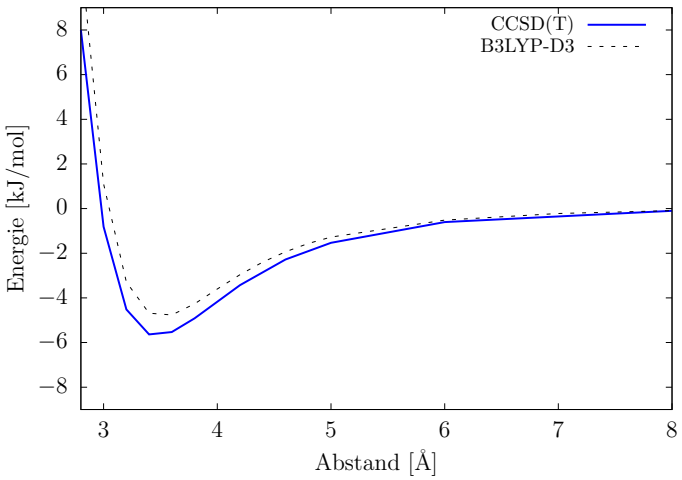


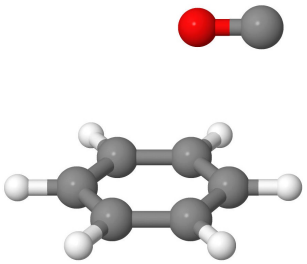
XII


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

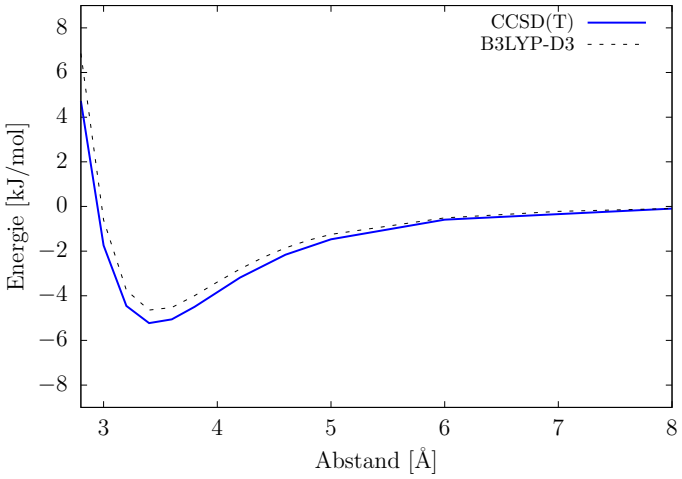


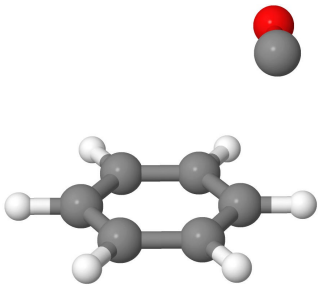
XIX


CCSD(T)
B3LYP-D3
Energie [kJ/mol]
Abstand [Å]

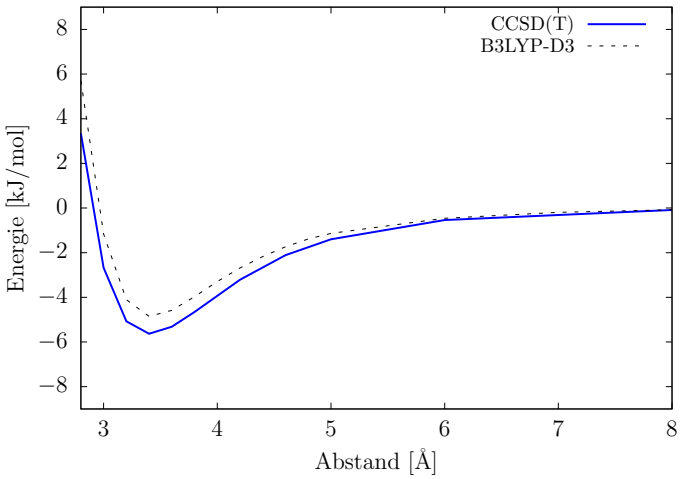


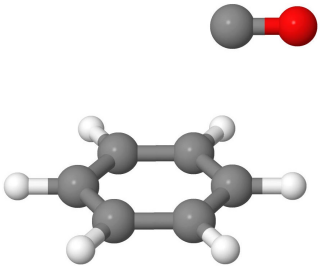
XX



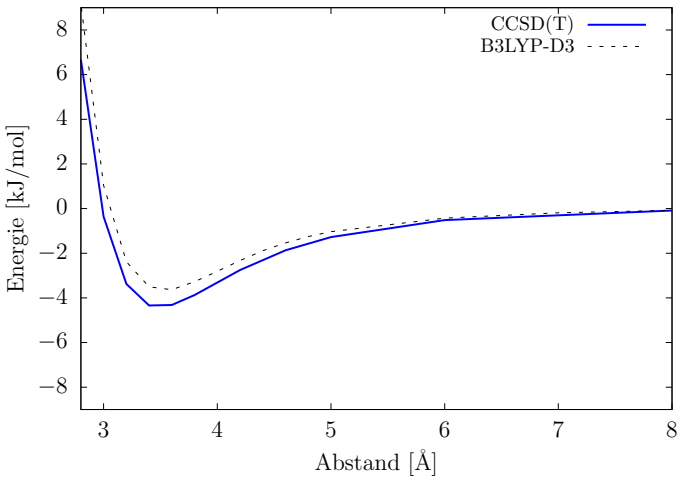


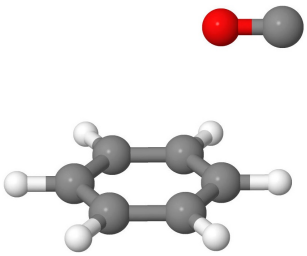
XXI



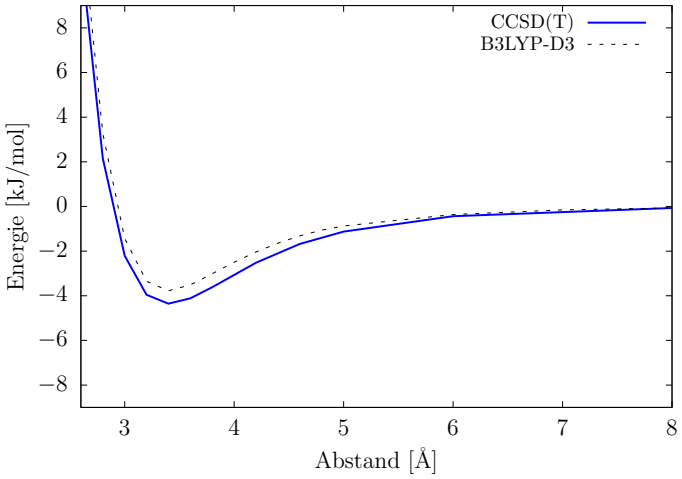


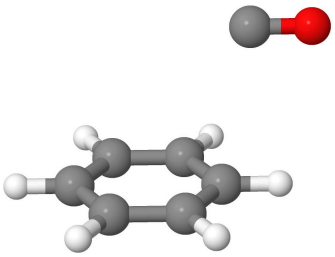
XXII



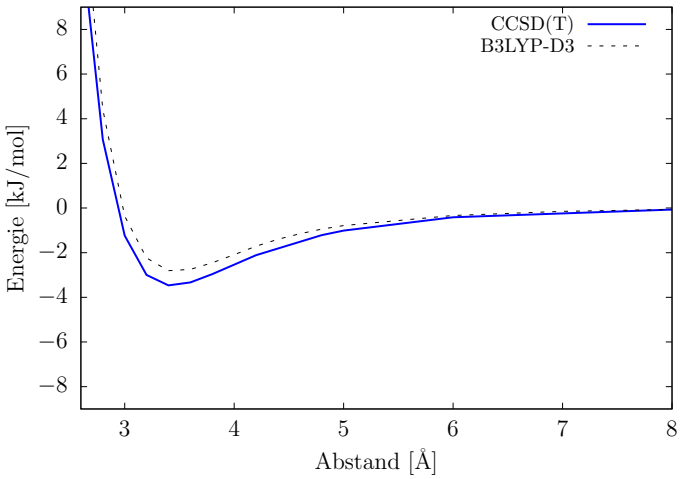


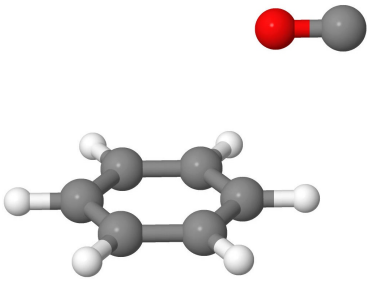
XXIII



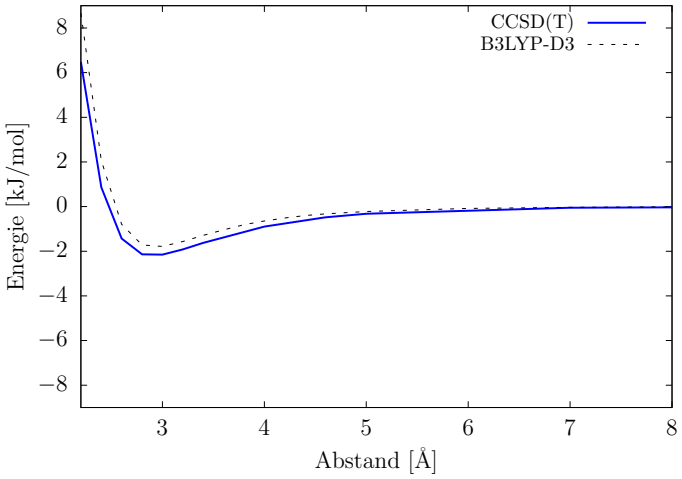


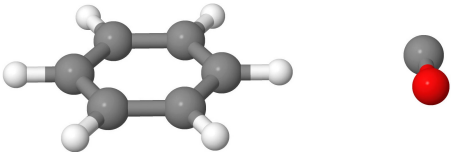
XXIV



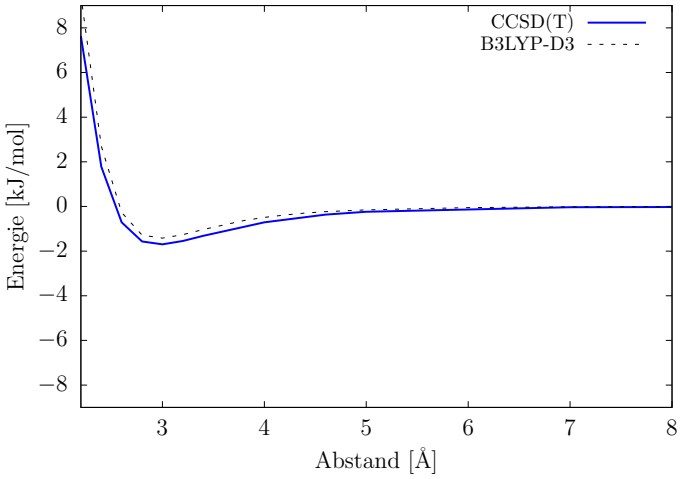


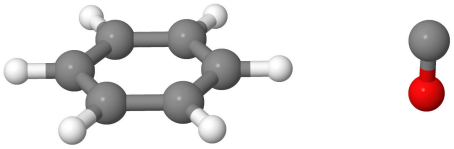
XXV



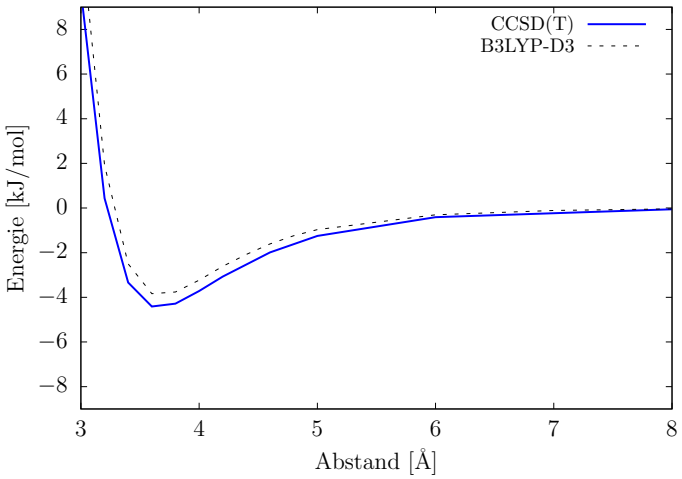


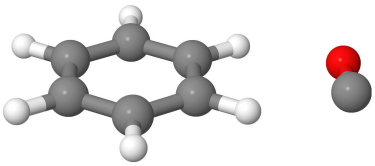
XXVI



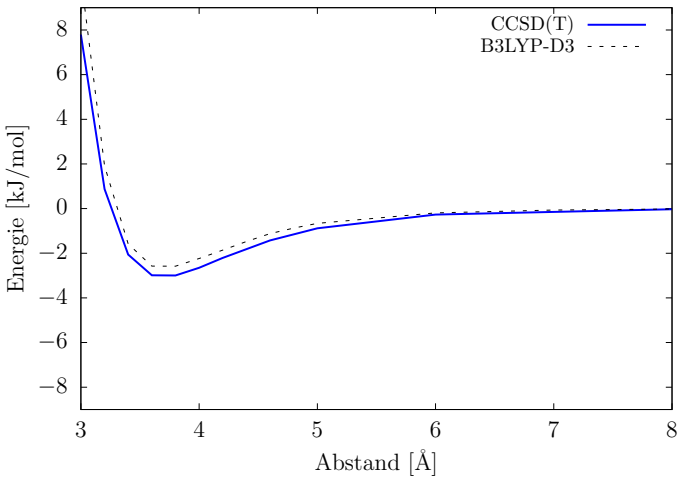


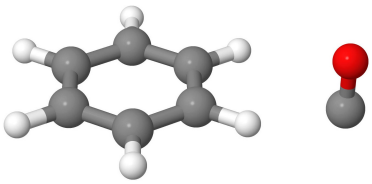
XXVII





XXVIII





XXIX

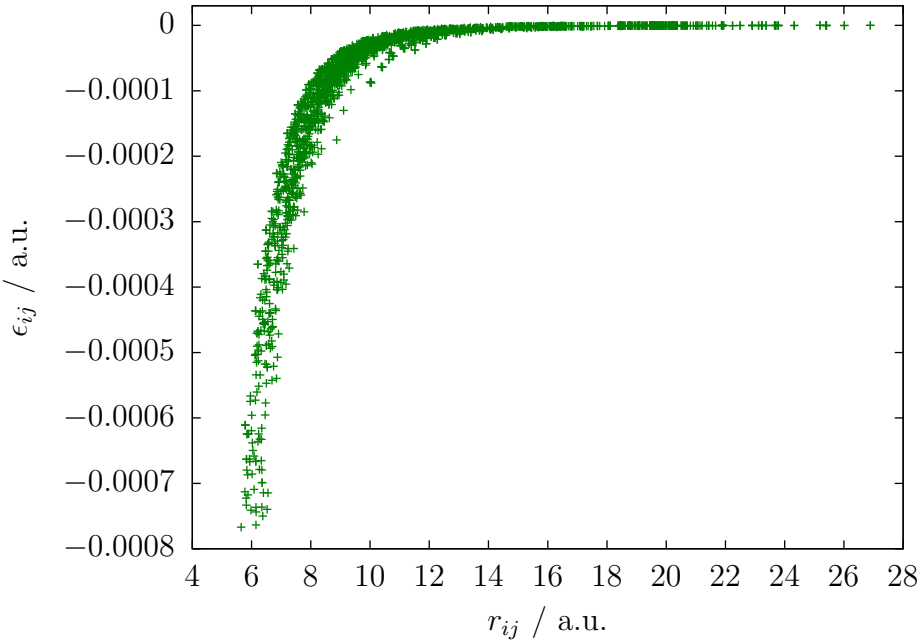


Abbildung 6.1: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Doppelbindungen des Benzols mit der CO-Bindung des Kohlenmonoxids

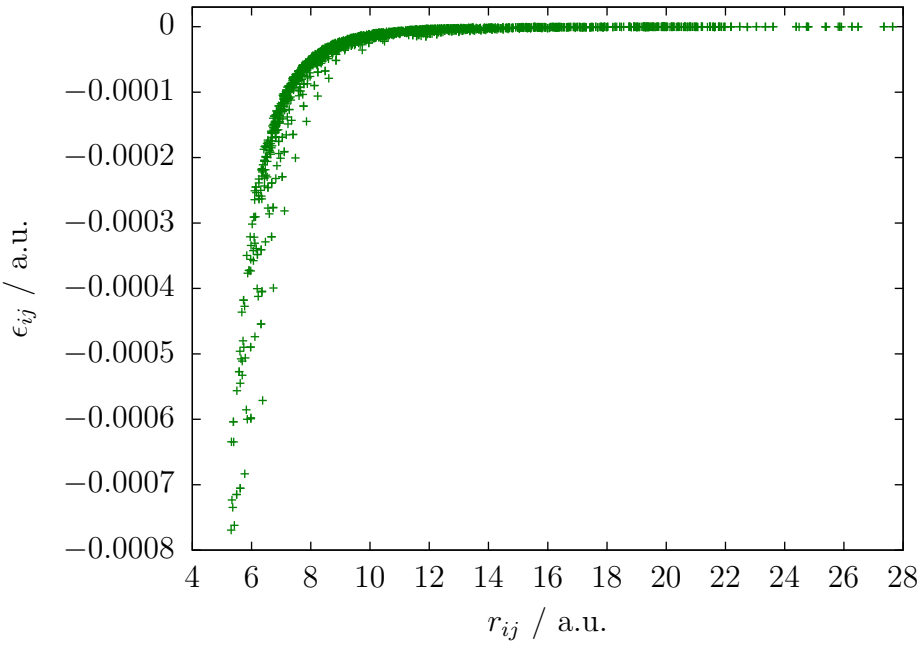


Abbildung 6.2: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-H-Bindungen des Benzols mit der CO-Bindung des Kohlenmonoxids

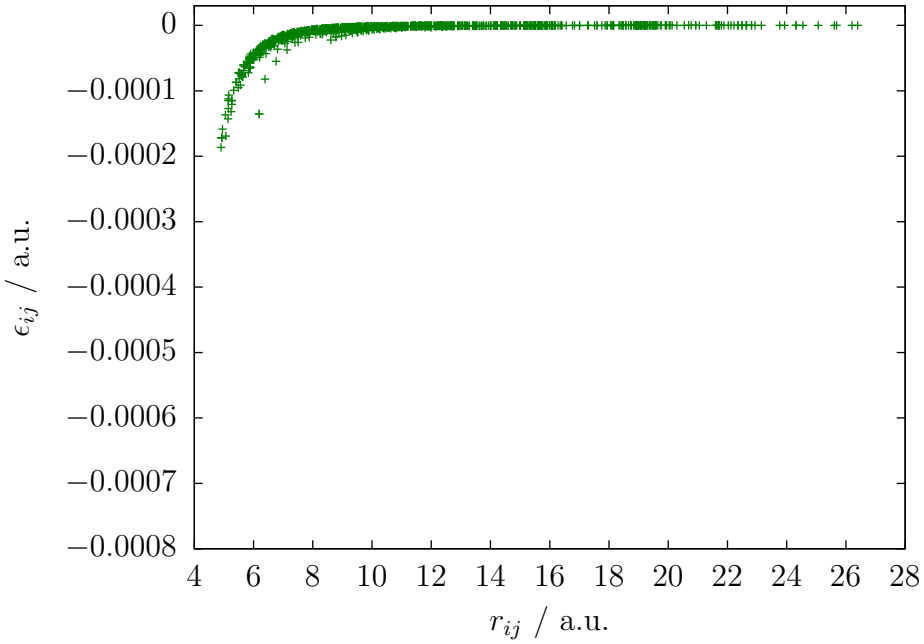


Abbildung 6.3: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Einfachbindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs des Kohlenmonoxids

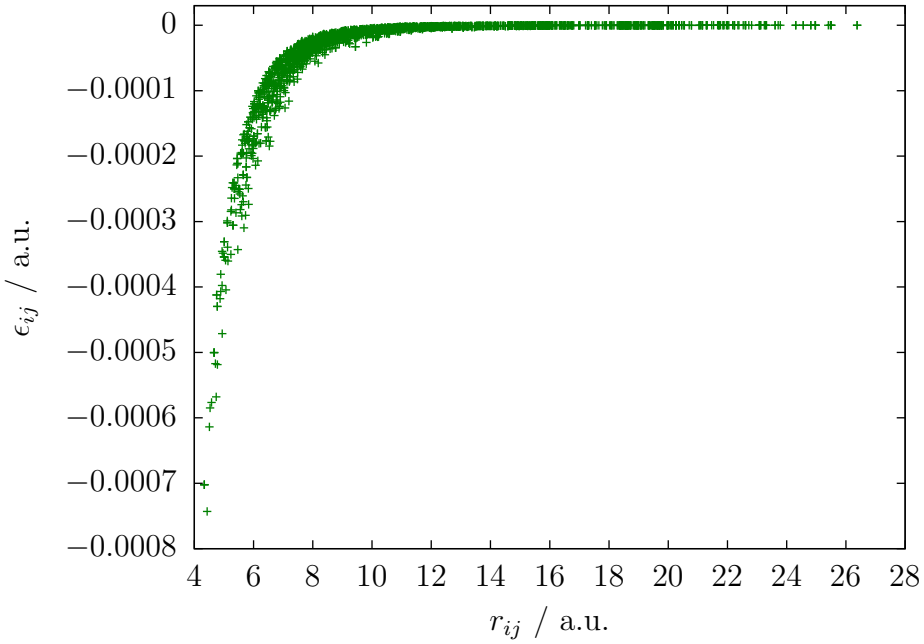


Abbildung 6.4: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Doppelbindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs des Kohlenmonoxids

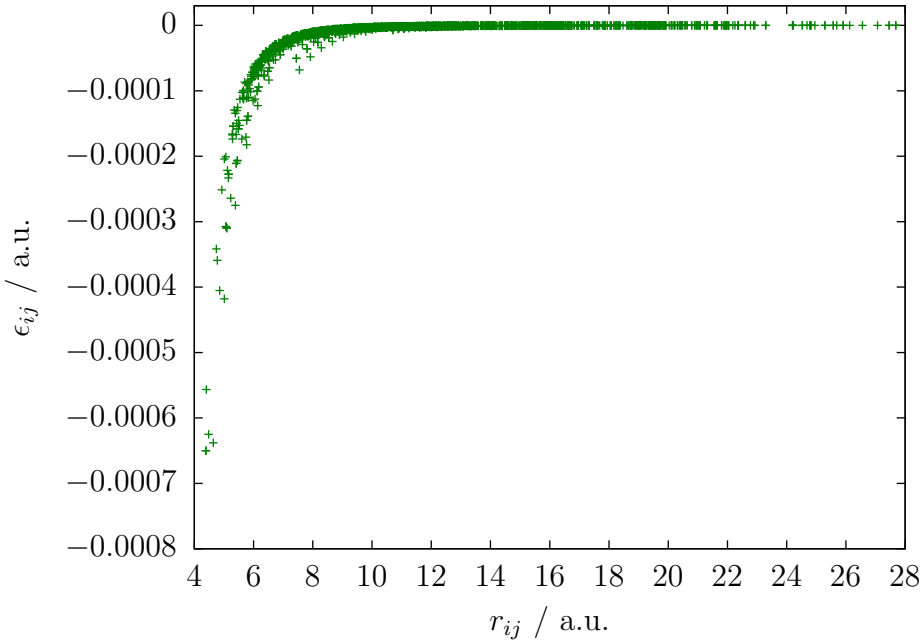


Abbildung 6.5: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-H-Bindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Sauerstoffs des Kohlenmonoxids

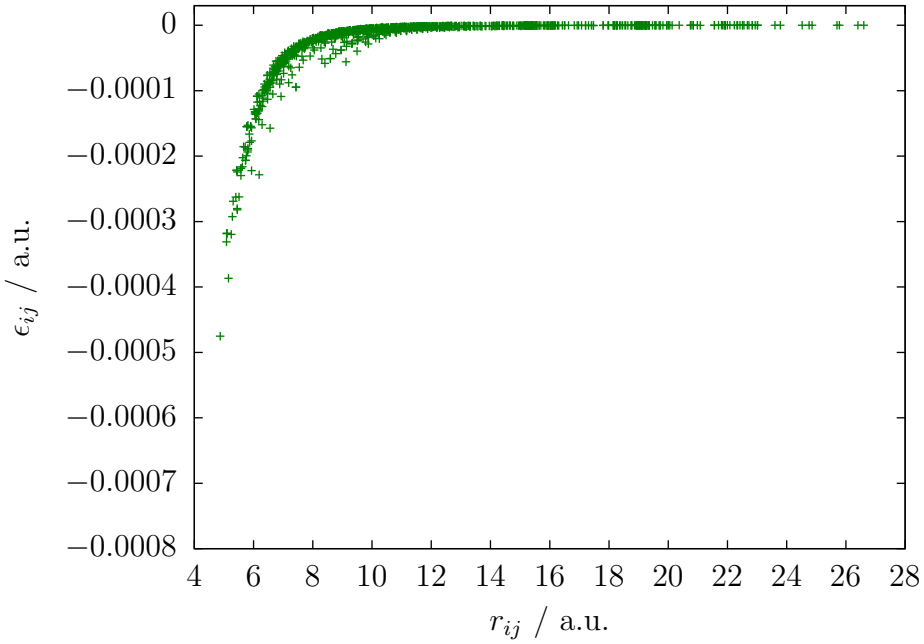


Abbildung 6.6: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Einfachbindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Kohlenstoffs des Kohlenmonoxids

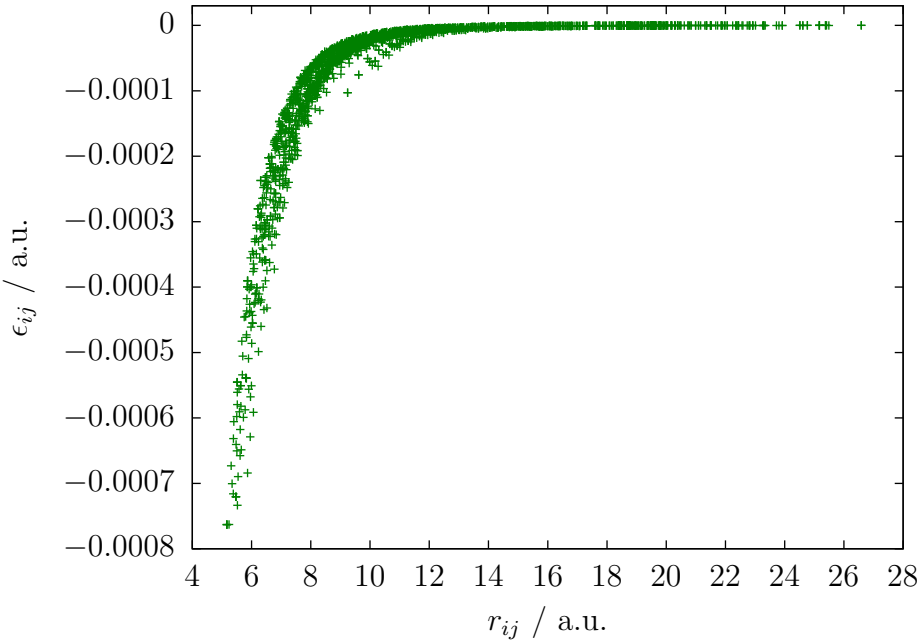


Abbildung 6.7: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-C-Doppelbindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Kohlenstoffs des Kohlenmonoxids

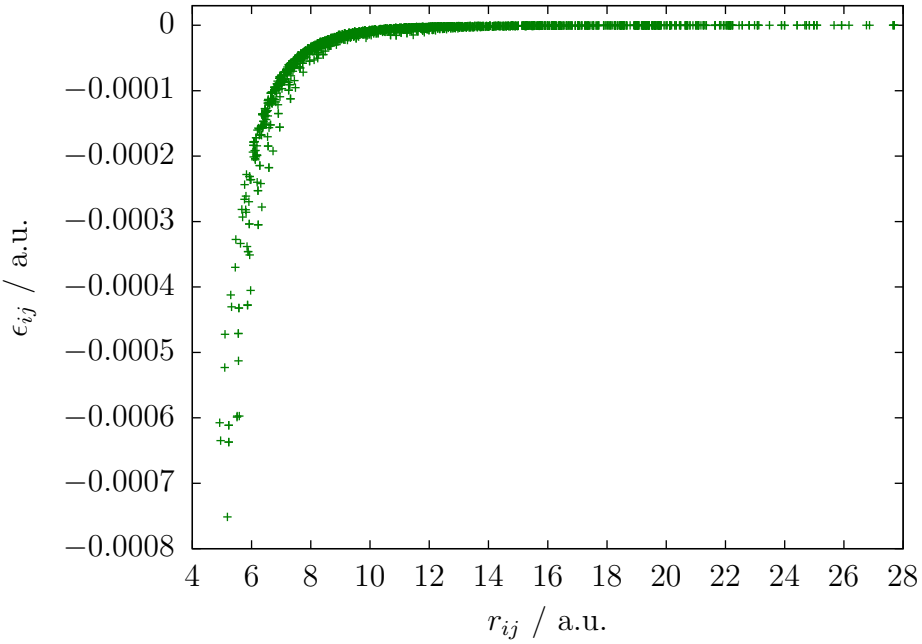


Abbildung 6.8: Interorbitale Paarkorrelationsenergien der C-H-Bindungen des Benzols mit dem freien Elektronenpaar des Kohlenstoffs des Kohlenmonoxids

Literatur

[1] *Key World Energy Statistics 2017*; International Energy Agency.

[2] Ghoniem, A. F. *Progress in Energy and Combustion Science* **2011**, *37*, 15 – 51.

[3] Horn, F. L.; Steinberg, M. *Fuel* **1982**, *61*, 415 – 422.

[4] Abraham, B.; Asbury, J.; Lynch, E.; Teotia, A. *Oil Gas J.* **1982**, *80*, 68 – 70.

[5] Keesom, W. H. *Phys. Z.* **1921**, *22*, 364.

[6] Debye, P. *Phys. Z.* **1920**, *21*, 178.

[7] London, F. *Zeitschrift für Physik* **1930**, *63*, 245–279.

[8] London, F. *Trans. Faraday Soc.* **1937**, *33*, 8b–26.

[9] Löwdin, P.-O. *Phys. Rev.* **1955**, *97*, 1474–1489.

[10] Goette, L. Heuristic estimation of the dynamic correlation energy: Research for the validation of a novel approach. Master's Thesis, Ruhr-Universität Bochum, 2017.

[11] Čížek, J. *The Journal of Chemical Physics* **1966**, *45*, 4256–4266.

[12] Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys. Rev.* **1964**, *136*, B864–B871.

[13] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. *The Journal of Chemical Physics* **2010**, *132*, 154104.

[14] TURBOMOLE V7.1 2016, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, since 2007; available from `http://www.turbomole.com`.

[15] Dunning, T. H. *The Journal of Chemical Physics* **1989**, *90*, 1007–1023.

[16] Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119–5121.

[17] Schäfer, A.; Huber, C.; Ahlrichs, R. *The Journal of Chemical Physics* **1994**, *100*, 5829–5835.

[18] Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

[19] Kendall, R. A.; Dunning, T. H.; Harrison, R. J. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, *96*, 6796–6806.

[20] Brupbacher, T.; Bauder, A. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, *99*, 9394–9399.