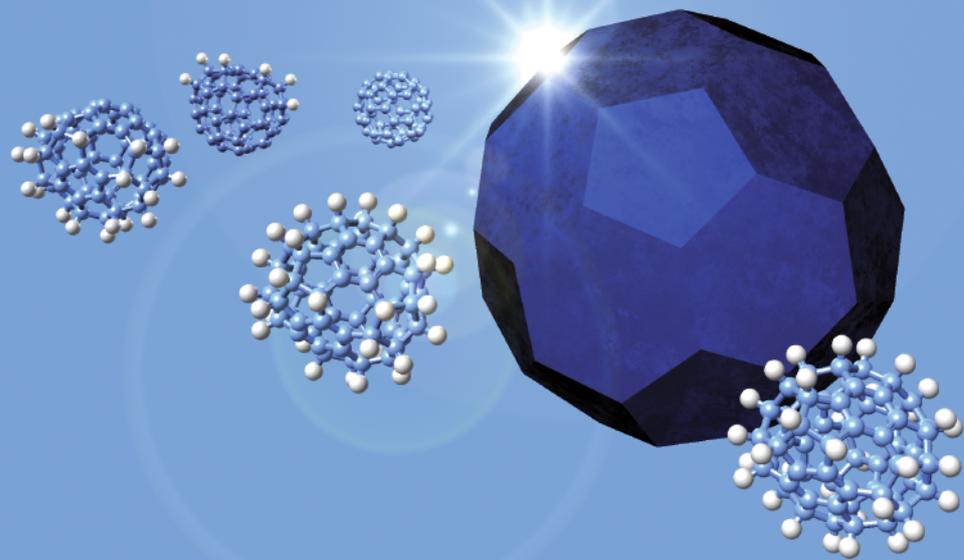


Angela Bihlmeier

Dichtefunktional- untersuchungen zur Reaktivität von non-IPR-Fullerenen



Angela Bihlmeier

**Dichtefunktionaluntersuchungen zur Reaktivität
von non-IPR-Fullerenen**

Dichtefunktionaluntersuchungen zur Reaktivität von non-IPR-Fullerenen

von
Angela Bihlmeier

Dissertation, Universität Karlsruhe (TH)
Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 2009

Impressum

Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
KIT Scientific Publishing
Straße am Forum 2
D-76131 Karlsruhe
www.uvka.de

KIT – Universität des Landes Baden-Württemberg und nationales
Forschungszentrum in der Helmholtz-Gemeinschaft



Diese Veröffentlichung ist im Internet unter folgender Creative Commons-Lizenz
publiziert: <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/>

KIT Scientific Publishing 2009
Print on Demand

ISBN: 978-3-86644-428-7

Dichtefunktionaluntersuchungen zur Reaktivität von non-IPR-Fullerenen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften
der Universität Karlsruhe (TH)

angenommene

Dissertation

von

Diplom-Chemikerin

Angela Bihlmeier

aus Schwäbisch Gmünd

Dekan:

Prof. Dr. S. Bräse

1. Gutachter:

Prof. Dr. W. Klopffer

2. Gutachter:

Prof. Dr. M. Kappes

Tag der mündlichen Prüfung: 21. April 2009

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung	1
2. Fullerene	5
2.1. Strukturprinzipien und Stabilität	5
2.2. Schlegel-Diagramme	9
2.3. Systematische Nummerierung von Fullerenen	10
2.4. Darstellung und Isolierung	11
3. Methoden	13
3.1. Die molekulare Schrödinger-Gleichung	13
3.2. Dichtefunktionalmethoden	14
3.2.1. Theoretische Grundlagen	15
3.2.2. Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional	17
3.2.3. Technische Aspekte	20
3.2.4. Dispersionskorrektur	25
3.2.5. DFTB-Methode	26
3.3. Wellenfunktionsmethoden	28
3.3.1. Hartree-Fock-Verfahren und Elektronenkorrelation	28
3.3.2. Møller-Plesset-Störungstheorie	29
3.3.3. Coupled-Cluster-Verfahren	30
3.3.4. Basissatzkonvergenz und R12-Methoden	32
3.3.5. Technische Aspekte	34
4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin	37
4.1. Methoden	37
4.2. Relative Energien	39
4.3. Hydrierungsenergien	46
5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride	51
5.1. Empirische Regeln	52
5.2. Systematische Hydrierung von Fullerenen	52
5.3. Test an C ₆₀	56

6. Hydrierung von C₅₈	63
6.1. Relevante C ₅₈ -Isomere: C ₅₈ -C _s und C ₅₈ -C _{3v}	63
6.2. Hydrierung von C ₅₈ -C _s	65
6.2.1. Additionsmuster in Reaktionsweg 1	67
6.2.2. Additionsmuster in Reaktionsweg 2	68
6.2.3. Vergleich mit experimentell isoliertem C ₅₈ F ₁₈	72
6.3. Hydrierung von C ₅₈ -C _{3v}	72
6.3.1. Additionsmuster in Reaktionsweg 1	74
6.3.2. Additionsmuster in Reaktionsweg 2	75
6.4. Ergebnisse	78
7. Hydrierung von C₅₀	79
7.1. Relevante C ₅₀ -Isomere: C ₅₀ -D _{5h} und C ₅₀ -D ₃	79
7.2. Hydrierung von C ₅₀ -D _{5h}	81
7.3. Hydrierung von C ₅₀ -D ₃	84
7.4. Ergebnisse	88
8. C₆₀-C_{2v} – das stabilste non-IPR-Isomer von C₆₀	91
8.1. Stone-Wales-Umlagerung von C ₆₀ -I _h	92
8.2. Hydrierung von C ₆₀ -C _{2v}	93
8.2.1. Additionsmuster	95
8.2.2. Vergleich mit experimentell isoliertem C ₆₀ Cl ₈	96
8.3. Aggregation von C ₆₀ -C _{2v}	96
8.3.1. Strukturen und Bindungsenergien	97
8.3.2. Photoelektronenspektren	101
8.4. Ergebnisse	103
9. Zusammenfassung	105
A. Basissätze	107
B. Tabellen zu Kapitel 4	109
C. Schlegel-Diagramme	115

1. Einleitung und Zielsetzung

Fullerene und Fullerenderivate stehen seit der Entdeckung des fußballförmigen C_{60} -Moleküls [1] im Mittelpunkt vielfältigen und fortwährenden Forschungsinteresses. Die auf Kohlenstoff basierenden Käfigverbindungen zeigen einzigartige strukturelle, elektronische, mechanische und optische Eigenschaften und besitzen daher ein breites Spektrum an potentiellen Anwendungen, beispielsweise im Bereich der Optik und Elektronik, der Materialwissenschaften und nicht zuletzt der Nanotechnologie [2].

C_{60} und C_{70} sind dabei hinsichtlich ihrer Eigenschaften und möglichen Derivatisierungen die am häufigsten und deswegen auch am besten untersuchten Fullerenmoleküle, was letztendlich eine Konsequenz davon ist, dass sie einerseits problemlos in großen Mengen produziert werden können und dass andererseits eine große Anzahl quantenchemischer Studien zur unterstützenden Interpretation experimenteller Ergebnisse zur Verfügung steht. Abgesehen von diesen beiden Molekülen wurden noch einige weitere der relativ leicht zugänglichen höheren Fullerene, wie beispielsweise C_{76} und C_{78} , isoliert und umfassend charakterisiert.

In den letzten Jahren hat sich zunehmend ein neues Forschungsgebiet etabliert, das sich mit der Untersuchung von Fullerenen befasst, die im Gegensatz zu den bis dahin bekannten Molekülen nicht konform zur Regel der isolierten Fünfringe sind (IPR, *isolated pentagon rule* [3]). In den als non-IPR-Fullerenen bezeichneten Strukturen liegen miteinander verknüpfte Fünfringe vor, welche sterische Spannungen in der Käfigstruktur verursachen und zu einer Schwächung des π -Elektronensystems führen. Die daraus resultierende höhere Reaktivität ist der Grund dafür, dass eine Isolierung über das konventionelle Herstellungsverfahren nicht möglich ist. Alle Fullerenmoleküle mit weniger als 60 Kohlenstoffatomen haben non-IPR-Strukturen. Diese sogenannten kleinen Fullerene sind insofern interessant, als dass die mit abnehmender Größe zunehmende Krümmung der Kohlenstoffkäfige zu ungewöhnlichen elektronischen und mechanischen Eigenschaften führt [4].

Es gibt verschiedene experimentelle Strategien, die den Zugang zu non-IPR-Isomeren ermöglichen. Eine Strategie besteht darin, die im konventionellen Herstellungsverfahren zwar gebildeten, aber instabilen non-IPR-Isomere durch Umsetzung mit geeigneten Reaktanden wie Wasserstoff oder Halogenen in Form von Derivaten zu stabilisieren. Die Ausbildung kovalenter Bindungen und die damit verbundene Änderung des Hybridisierungszustands bewirkt dabei eine Reduzierung

1. Einleitung und Zielsetzung

der sterischen Spannung. Bei den kleinen Fullerenen führte dieser Ansatz zur erfolgreichen Isolierung von $C_{50}Cl_{10}$ [5]. Eine weitere Herstellungsmöglichkeit ist durch die präparative Massenspektrometrie gegeben, bei der massenselektierte non-IPR-Fullerenkationen auf einer Graphitoberfläche abgeschieden werden. Ausgehend von C_{60} können damit Filme der kleinen Fullerene C_{58} bis C_{50} erzeugt werden [6–8].

Mittlerweile gibt es eine beträchtliche Anzahl an theoretischen Studien zu den Fullerenkäfigen mit weniger als 60 Kohlenstoffatomen. Hiervon befassen sich allerdings nur wenige mit der Bildung und der Stabilität von Fullerenderivaten wie Hydriden und Halogeniden. Quantenchemische Untersuchungen hierzu sind jedoch im Hinblick auf die wachsende Bedeutung dieses Forschungsgebiets von großer Wichtigkeit. Einerseits liefern sie einen Beitrag zum grundlegenden Verständnis der Derivatisierungsreaktionen und sind damit unverzichtbar, um die Stabilität der experimentell beobachteten Derivatstrukturen zu erklären. Andererseits können sie zur Vorhersage von weiteren besonders stabilen Zusammensetzungen verwendet werden. Eine Kenntnis der Fullerenderivate, die eine hohe Stabilität aufweisen, ist auch von experimenteller Seite wünschenswert, da dadurch gezielte Synthesen ermöglicht werden. Die Schwierigkeit einer umfassenden quantenchemischen Studie an Fullerenderivaten liegt in der enormen Anzahl an Strukturisomeren, die für jede einzelne Zusammensetzung C_nX_m ($X = H, F, Cl, \dots$) eines gegebenen Fullerenkäfigs C_n existieren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, eine Strategie zur systematischen Untersuchung der Stabilität von Fullerenderivaten C_nX_m ($X = H$) zu entwickeln, wobei der sinnvollen Einschränkung der zu untersuchenden Strukturen eine große Bedeutung zukommt. Als quantenchemische Methode sollte dabei soweit möglich die Dichtefunktionaltheorie verwendet werden, die für die betrachteten Systeme hinsichtlich gewünschter Genauigkeit und erforderlichem Rechenaufwand den besten Kompromiss darstellt. Die Validierung der entwickelten Methode sollte dann an C_{60} anhand eines Vergleichs zwischen den vorhergesagten besonders stabilen Strukturen und den experimentell beobachteten Strukturen erfolgen. Im Weiteren sollte das Verfahren zur Untersuchung der Hydridstrukturen einiger ausgewählter non-IPR-Fullerene angewendet werden.

Der Aufbau der Arbeit ist folgender. Kapitel 2 befasst sich mit den Strukturprinzipien und der Stabilität von Fullerenen sowie der Erklärung der in der Arbeit verwendeten Begriffe und Darstellungen. In Kapitel 3 werden dann die Grundlagen aller verwendeten quantenchemischen Methoden erläutert, wobei der Schwerpunkt bei den Dichtefunktionalmethoden liegt. Kapitel 4 enthält die Benchmark-Rechnungen, anhand derer die Wahl der für die Aufgabenstellung am besten geeigneten Dichtefunktionale und Basissätze getroffen wird. In Kapitel 5 wird schließlich die beabsichtigte Strategie für die Hydrierung von Fullerenen vorgestellt und an C_{60} validiert. Die Ergebnisse, die sich bei der Anwendung der entwickelten Methode

auf verschiedene non-IPR-Fullerenkäfige von C_{58} , C_{50} und C_{60} ergeben, werden in den Kapiteln 6–8 ausführlich beschrieben und diskutiert. Eine abschließende Zusammenfassung der Arbeit ist in Kapitel 9 gegeben.

2. Fullere

In diesem Kapitel werden einige grundlegende Begriffe und Konzepte erläutert, die im Zusammenhang mit den untersuchten Fullerenen von Bedeutung sind.

2.1. Strukturprinzipien und Stabilität

Fullerene sind sphärische Kohlenstoffcluster, in denen jedes Kohlenstoffatom an drei benachbarte Atome kovalent gebunden ist. Die vierte Valenz des formal sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffs wird für π -Bindungen verwendet. Um eine geschlossene Käfigstruktur zu erreichen, ist eine gerade Anzahl an Kohlenstoffatomen erforderlich.

Mathematisch lässt sich ein Fullerenkäfig als konvexes Polyeder beschreiben. Der Zusammenhang zwischen der Anzahl der Ecken (e), Kanten (k) und Flächen (f) ist durch den Eulerschen Polyedersatz gegeben als

$$e + f = k + 2 . \quad (2.1)$$

Für ein Fulleren, das aus n Kohlenstoffatomen besteht, gelten die Beziehungen

$$e = n , \quad (2.2)$$

$$k = 3e/2 \quad (2.3)$$

$$\text{und } f = e/2 + 2 . \quad (2.4)$$

Im Folgenden wird angenommen, dass die Fullerenkäfige ausschließlich aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind. Unter Verwendung der Anzahl der vorhandenen Fünfecke (p) und Sechsecke (h) in der Struktur kann die Gesamtzahl der Ecken beziehungsweise der Flächen dann auch folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$e = \frac{6h + 5p}{3} , \quad (2.5)$$

$$f = h + p . \quad (2.6)$$

Mit Hilfe von Beziehung (2.5) lässt sich Gleichung (2.4) umformen und durch Gleichsetzen der beiden Ausdrücke für f ergibt sich schließlich

$$p = 12 . \quad (2.7)$$

2. Fullerene

Alle Fullerene, die den obigen Anforderungen genügen, enthalten somit genau 12 Fünfringe bei variabler Anzahl an Sechsringen. Das kleinste Fulleren, das auf diese Weise konstruiert werden kann, ist C_{20} . Dieses ist nur aus Fünfringen aufgebaut. Um größere Fullerene zu erhalten, werden zusätzlich Sechsringe eingebaut. Damit ist zwar festgelegt, aus wie vielen und welchen Ringen das Fulleren besteht, jedoch sind verschiedene strukturelle Isomere möglich, da die Ringe unterschiedlich angeordnet sein können. Mit dem Spiralalgorithmus kann systematisch nach diesen Isomeren gesucht werden [9].

Sterische Spannung und π -System

Die Stabilität der verschiedenen Isomere hängt hauptsächlich davon ab, wie die Fünfringe im Fullerenkäfig verteilt sind. Benachbarte Fünfringe führen zu sterischen Spannungen in der Käfigstruktur und stören das π -Elektronensystem zum Teil erheblich. Darauf soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Für eine qualitative Diskussion der Effekte, die mit der Verknüpfung von Fünfringen einhergehen, werden die beiden Grenzfälle Graphit und C_{20} betrachtet. Graphit enthält nur Sechsringe und die Bindungswinkel in der planaren Struktur betragen 120° . In C_{20} liegen dagegen ausschließlich Fünfringe vor und die Bindungswinkel in der stark gekrümmten Käfigstruktur sind mit 108° deutlich kleiner. Um die Auswirkung der Krümmung auf die elektronische Struktur zu verstehen, wird für die Hybridisierung der Valenzorbitale jedes Kohlenstoffatoms angenommen, dass die resultierenden drei σ -Orbitale entlang den Bindungen zu benachbarten Atomen orientiert sind. Die Richtung des verbleibenden π -Orbitals sowie die s- und p-Anteile aller vier Hybridorbitale sind durch Orthogonalitätsbedingungen festgelegt [10]. Die Ergebnisse, die sich damit für die Hybridisierung der Kohlenstoffatome in Graphit beziehungsweise in C_{20} ergeben, sind in Abbildung 2.1 zusammengefasst [9].

Die σ -Orbitale in Graphit entsprechen sp^2 -Hybriden und das π -Orbital ist ein reines p-Orbital. Bei C_{20} findet im Vergleich dazu eine Rehybridisierung der Orbitale statt, so dass die σ -Orbitale mehr p-Charakter haben und das π -Orbital eine Mischung zwischen einem sp^2 - und einem sp^3 -Hybrid darstellt. Unter der Annahme, dass jedes Hybridorbital einfach besetzt ist, bleibt der energetische Schwerpunkt bei der Rehybridisierung erhalten. Die Auswirkungen zeigen sich erst bei der Bindungsbildung zwischen den Atomen. Während die π -Orbitale in Graphit perfekt ausgerichtet sind und gut überlappen können, ist die Orientierung der entsprechenden Orbitale in C_{20} ungünstig und die Überlappung daher gering (siehe Abbildung 2.1). Dies hat eine Schwächung der π -Bindungen und damit des π -Systems zur Folge. In Fullerenen können benachbarte Atome zudem unterschiedlich hybridisiert sein, was ebenfalls zu schwächeren Bindungen führt, da die beteiligten Orbitale dann nicht mehr die gleiche Energie haben.

2.1. Strukturprinzipien und Stabilität

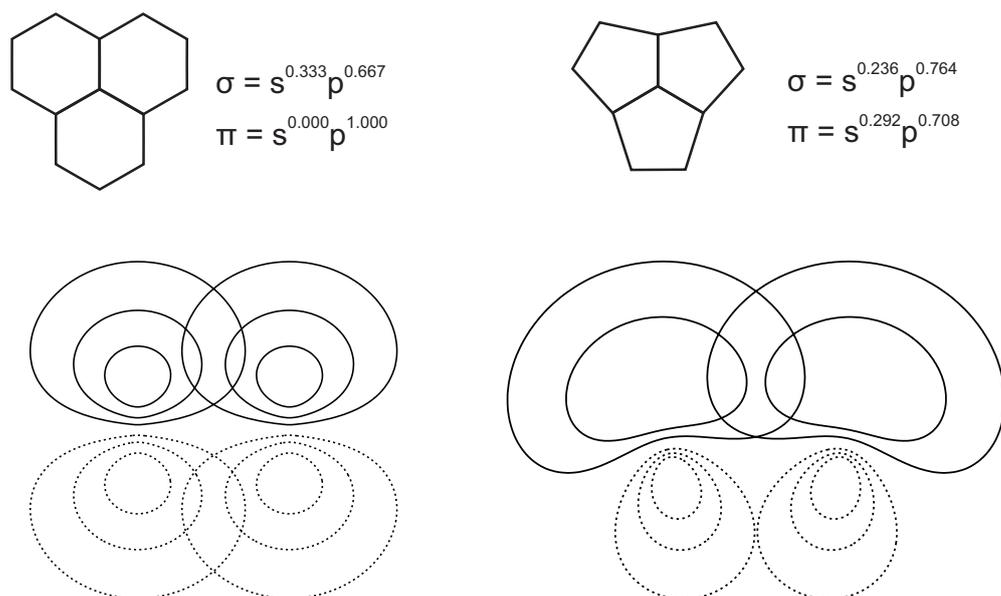


Abbildung 2.1.: Hybridisierung der Kohlenstoffatome in Graphit (oben links) und in C_{20} (oben rechts). Im unteren Teil der Abbildung ist die Überlappung der resultierenden π -Orbitale entlang einer C–C-Bindung dargestellt (Konturdiagramm).

IPR- und non-IPR-Isomere

In Abbildung 2.2 sind verschiedene Möglichkeiten für die Verknüpfung von Fünfringen in Fullerenen dargestellt. Bei Strukturmotiv (a) handelt es sich um einen isolierten Fünfring, der nur von Sechsringen umgeben ist. Strukturmotiv (b) stellt ein Paar von benachbarten Fünfringen dar und bei (c) sind drei Fünfringe kettenförmig miteinander verbunden. Die Struktur motive (d) und (e) sind Beispiele für die direkte Verknüpfung von drei beziehungsweise vier Fünfringen. Die Kohlenstoffatome können abhängig von der Größe der drei Ringe, die am jeweiligen Atom zusammentreffen, in verschiedene Gruppen eingeteilt werden. Dies ist in Abbildung 2.2 durch eine unterschiedliche Schattierung der Kohlenstoffatome verdeutlicht. Die Anzahl der Atome, an denen zwei oder drei Fünfringe aufeinander treffen, nimmt in den Struktur motiven von (a) nach (e) zu. Entsprechend dieser Reihenfolge nimmt auch die Reaktivität zu. Fullerenstrukturen, in denen alle Fünfringe isoliert voneinander vorliegen, sind daher stabiler als solche, in denen Fünfringe benachbart sind. Dieser Sachverhalt wird auch als Regel der isolierten Fünfringe (IPR, *isolated pentagon rule*) bezeichnet [3].

Für C_{60} sind beispielsweise 1812 verschiedene Isomere möglich [11]. Bei der Herstellung findet man jedoch nur die bekannte Struktur mit I_h -Symmetrie. Dieses

2. Fullerene

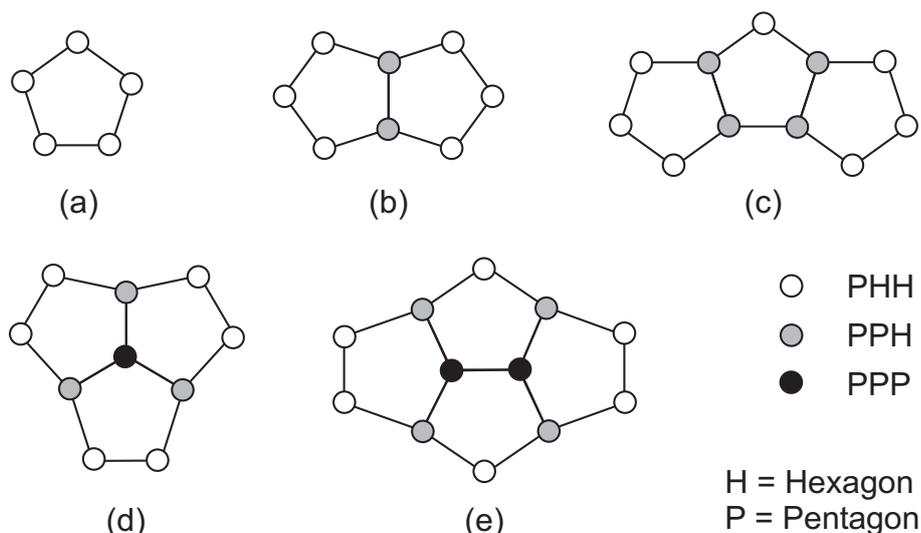


Abbildung 2.2.: Auswahl an möglichen Strukturmotiven, die bei der Verknüpfung von Fünfringen in Fullerenen auftreten können.

Isomer unterscheidet sich von den restlichen dadurch, dass es konform zur IP-Regel und damit stabiler ist. In Tabelle 2.1 sind die IPR-Isomere der Fullerene C_{60} bis C_{80} aufgeführt.

Bei bestimmten Fullerenengrößen sind IPR-konforme Strukturen aus topologischen Gründen nicht möglich. Dies ist bei C_{62} bis C_{68} sowie bei allen Fullerenen mit weniger als 60 Kohlenstoffatomen der Fall. Um sie von den IPR-Fullerenen zu unterscheiden, wird die Bezeichnung non-IPR-Fullerene verwendet. Für die Stabilität verschiedener non-IPR-Isomere gilt eine erweiterte IP-Regel. Nach dieser sind diejenigen Strukturen am stabilsten, die die kleinstmögliche Anzahl an benachbarten Fünfringen enthalten (PAPR, *pentagon adjacency penalty rule*) [12, 13]. Eine Ausnahme von dieser Regel findet sich bei C_{50} (siehe Kapitel 7).

Klassische und nichtklassische Fullerene

Fullerene, die wie bisher beschrieben ausschließlich aus Fünf- und Sechsringen aufgebaut sind, werden auch als klassische Fullerene bezeichnet. Nichtklassische Fullerenkäfige können dagegen auch andere Ringgrößen, wie zum Beispiel Vierringe oder Siebenringe, enthalten. Die Anzahl der Fünfringe ist dann ebenfalls variabel und nicht mehr auf 12 festgelegt. Im Allgemeinen sind die klassischen Strukturen stabiler als die nichtklassischen. Bei einigen Fullerenengrößen liegen nichtklassische Isomere mit einem Siebenring jedoch durchaus im energetisch gleichen Bereich wie die stabilsten klassischen Isomere [14]. Ein Beispiel hierfür ist unter anderem C_{58} (siehe Kapitel 6).

Tabelle 2.1.: Übersicht über die IPR-Isomere im Bereich von C_{60} bis C_{80} , die mit Hilfe des Spiralalgorithmus bestimmt wurden [9]. Die angegebene Symmetrie bezieht sich auf die geometrische Gestalt. Bei offenschaligen elektronischen Zuständen kann es durch Jahn-Teller-Verzerrung zu einer Erniedrigung der Symmetrie kommen.

Fulleren	IPR-Isomere	Symmetrie
C_{60}	1	I_h
C_{70}	1	D_{5h}
C_{72}	1	D_{6d}
C_{74}	1	D_{3h}
C_{76}	2	D_2, T_d
C_{78}	5	$D_3, C_{2v}, C_{2v}, D_{3h}, D_{3h}$
C_{80}	7	$D_{5d}, D_2, C_{2v}, D_3, C_{2v}, D_{5h}, I_h$

2.2. Schlegel-Diagramme

Für die Veranschaulichung der geometrischen Gestalt von Fullerenen sind dreidimensionale Darstellungen aus verschiedenen Perspektiven unverzichtbar. Ist man jedoch daran interessiert, wie das Fulleren im Detail aufgebaut ist, welche Ringe miteinander verknüpft sind oder an welchen Kohlenstoffatomen sich ein Substituent befindet, ist die Darstellung als Schlegel-Diagramm vorzuziehen.

Aus einem Schlegel-Diagramm ist das Gefüge der Ecken, Kanten und Flächen eines Polyeders unmittelbar ersichtlich. Bildlich kann man sich die Erstellung eines solchen Diagramms folgendermaßen vorstellen. Man nimmt an, dass die Kanten des Polyeders aus dehnbarem Material bestehen. Dann wird eine Fläche ausgewählt und die zugehörigen Kanten werden soweit gedehnt bis das Polyeder flach vor einem liegt und eine zweidimensionale Projektion erhalten wird. Übertragen auf einen Fullerenkäfig entsprechen die Kanten den C–C-Bindungen und damit besitzt die zweidimensionale Projektion hinsichtlich der Bindungsverhältnisse den gleichen Informationsgehalt wie die dreidimensionale Darstellung. In Abbildung 2.3 ist die Erstellung eines Schlegel-Diagramms für einen C_{20} -Fullerenkäfig schematisch dargestellt. Für dieses hochsymmetrische Fulleren (I_h -Symmetrie) wird unabhängig von der ausgewählten Projektionsfläche immer dasselbe Schlegel-Diagramm erhalten. Bei anderen Fullerenkäfigen ist das nicht der Fall, das heißt die Darstellung als Schlegel-Diagramm ist nicht eindeutig.

Oftmals wird für die zentrale Fläche des Diagramms diejenige ausgewählt, durch die die höchste Symmetrieachse zeigt. Dies ist jedoch nicht immer möglich, da die

2. Fullerene

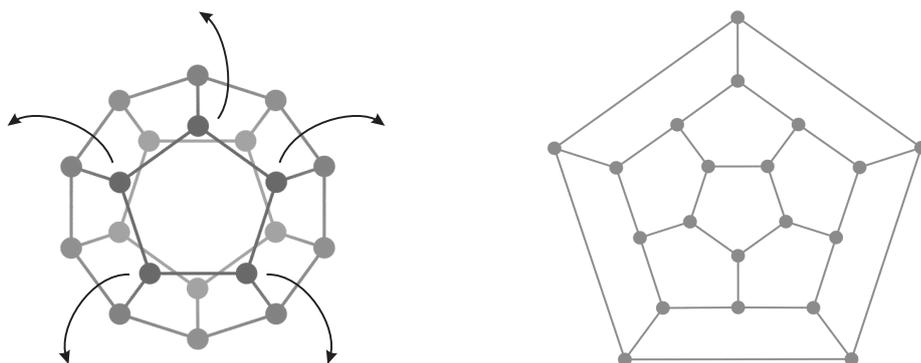


Abbildung 2.3.: Dreidimensionale Geometrie von C_{20} (links) und resultierendes Schlegel-Diagramm (rechts). Der Umriss des Diagramms entspricht den Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen, die in der linken Darstellung nach außen bewegt werden.

Symmetrieachsen auch durch Bindungen oder Atome verlaufen können und zudem nicht bei allen Fullerenen eine Symmetrieachse vorhanden ist. Daher wurden in dieser Arbeit andere Kriterien für die Darstellung der betrachteten Fullerene verwendet. Beispielsweise wurden alle Schlegel-Diagramme so erstellt, dass die äußere Fläche durch einen Sechsring gegeben ist. Mit dieser Vorgabe ist für das IPR-Isomer von C_{60} nur eine Darstellung möglich, da alle Sechsringe äquivalent sind. Ausgehend von diesem Schlegel-Diagramm wurden die Diagramme für $C_{60}-C_{2v}$, $C_{58}-C_s$ und $C_{58}-C_{3v}$ durch Rotation von Bindungen oder C_2 -Verlust abgeleitet. Dabei wurde darauf geachtet, dass die Symmetrien der einzelnen Käfige möglichst gut erkennbar sind. Für die Fullerene $C_{50}-D_{5h}$ und $C_{50}-D_3$ wurden zwei Darstellungen ausgewählt, bei denen die strukturellen Gemeinsamkeiten beziehungsweise die Unterschiede der beiden Fullerenkäfige am deutlichsten zu sehen sind. Die Schlegel-Diagramme aller angesprochenen Fullerenisomere sind im Anhang abgebildet.

2.3. Systematische Nummerierung von Fullerenen

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride. Um die Additionsstellen eindeutig unterscheiden beziehungsweise kennzeichnen zu können, ist es sinnvoll, die einzelnen Kohlenstoffatome eines Fullerenkäfigs durchzunummerieren. Hierfür liegen von der IUPAC entsprechende Empfehlungen vor [15].

Die aufgestellten Regeln ermöglichen die wohldefinierte Nummerierung einer Vielzahl von Fullerenen unterschiedlicher Größe mit unterschiedlichen Ringgrößen sowie unterschiedlicher Symmetrie. Das Ziel dabei ist die Bestimmung eines

eindeutigen und vorzugsweise zusammenhängenden spiralförmigen Pfads, entlang welchem die Nummerierung vorgenommen wird. Ein Pfad beginnt immer mit der Nummerierung eines vollständigen Rings im Fullerenkäfig und verläuft dann spiralförmig über alle weiteren Atome, wobei immer die gleiche Richtung beibehalten wird, also Uhrzeigersinn oder Gegenuhrzeigersinn. Der Startpunkt des Pfads wird durch eine Reihe von Kriterien festgelegt, die unter anderem mit der Punktgruppensymmetrie des Fulleren und der Rangfolge von Symmetrieachsen, Ringen, Bindungen und Atomen zusammenhängen. Die Regeln zur Nummerierung sind in Fließdiagrammen zusammengefasst, so dass der Nummerierungspfad für einen gegebenen Fullerenkäfig auf systematische Weise bestimmt werden kann.

2.4. Darstellung und Isolierung

Nach der Entdeckung von C_{60} durch Curl, Kroto und Smalley [1] wurden Fullerene Anfang der 90er Jahre durch das von Krätschmer und Huffman entwickelte Verfahren [16] erstmals in Gramm-Mengen zugänglich. Bei der Herstellung wird Graphit durch Bogenentladung bei niedrigem Druck in einer Heliumatmosphäre verdampft. Der hierbei anfallende Ruß enthält etwa 15 % extrahierbare Fullerene, wobei der Hauptteil aus C_{60} (ca. 80 %) und C_{70} (ca. 15 %) besteht. Der Rest setzt sich aus höheren Fullerenen zusammen. Die Abtrennung des löslichen Anteils erfolgt durch Soxhlet-Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln wie Toluol, Schwefelkohlenstoff oder chlorierten Benzolen. Mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatografie (HPLC, *high performance liquid chromatography*) werden die unterschiedlichen Fullerengrößen dann voneinander getrennt. Wenn mehrere Isomere eines Fulleren nebeneinander vorliegen, können in manchen Fällen durch weitere Trennschritte sogar isomerenreine Proben erhalten werden.

Auf die beschriebene Weise lassen sich jedoch nur IPR-Isomere von C_{60} , C_{70} und einigen höheren Fullerenen isolieren. Non-IPR-Fullerene entstehen bei der Bogenentladung zwar auch in Spuren, konnten aber nicht extrahiert werden. Es wird vermutet, dass sie so reaktiv sind, dass sie zu Oligomeren oder anderen Produkten reagieren und dann unlöslich sind. Die Strategie zur Isolierung dieser Fullerene besteht deshalb unter anderem darin, sie durch teilweise Absättigung zu stabilisieren. Mit diesem Ansatz gelang in den letzten Jahren die Synthese und Isolierung einiger non-IPR-Fullerenderivate im Milligrammbereich.

Ein wichtiger Erfolg war dabei die Darstellung, Isolierung und vollständige Charakterisierung von $C_{50}Cl_{10}$ [5]. Für die Synthese dieses Moleküls wurde das Krätschmer-Huffman-Verfahren dahingehend modifiziert, dass der Heliumatmosphäre eine kleine Menge Tetrachlormethan beigemischt wurde. Auf ähnliche Weise gelang vor kurzem die Synthese der zwei non-IPR- C_{60} -Derivate $C_{60}Cl_8$ und $C_{60}Cl_{12}$ [17]. Durch die Zudosierung von Methan bei der Bogenentladung war es

2. Fullerene

möglich, ein Fullerenhydrid mit der Zusammensetzung $C_{64}H_4$ aus dem anfallenden Ruß zu isolieren [18]. Ein weiterer Erfolg war die Isolierung und Charakterisierung der C_{58} -Derivate $C_{58}F_{17}CF_3$ und $C_{58}F_{18}$ [19]. Ihre Herstellung gelang über die Fluorierung von C_{60} mit Oxyfluoriden.

Ein anderer Zugang zu non-IPR-Fullerenen ist durch die Deposition von masseselektierten Fullerenkationen auf Oberflächen gegeben. Durch die Ionisierung und Fragmentierung von C_{60} können auf diese Weise zum Beispiel Filme aus reinem C_{58} hergestellt werden [20, 21]. Auf der Oberfläche sind zudem Reaktionen mit Alkalimetallen oder Wasserstoff möglich [22, 23].

3. Methoden

In diesem Kapitel werden die quantenchemischen Methoden vorgestellt, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Dabei wird zunächst auf die Schrödinger-Gleichung zur Beschreibung von Molekülen eingegangen und im Anschluss daran werden verschiedene Lösungsansätze aufgezeigt.

Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden vorwiegend mit Methoden der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt, deren Grundlagen in Abschnitt 3.2 erläutert werden. Dichtefunktionalmethoden stellen für die zu untersuchenden Fullerene und Fullerenderivate den besten Kompromiss zwischen aufzubringender Rechenleistung beziehungsweise Rechenzeit und der Genauigkeit der Ergebnisse dar. Da die Untersuchung einer großen Anzahl an Strukturen mit diesen Methoden jedoch zu aufwendig ist, wurde eine Vorauswahl mit Hilfe eines auf DFT basierenden Tight-Binding-Ansatzes (DFTB) getroffen. Die Bestimmung der Dichtefunktionale und der Basissätze, die für die gegebene Aufgabenstellung am besten geeignet sind, erfolgte über eine Benchmark-Studie an kleinen Modellsystemen. Die hierzu benötigten wellenfunktionsbasierten Methoden sind in Abschnitt 3.3 beschrieben.

3.1. Die molekulare Schrödinger-Gleichung

Stationäre Zustände eines Moleküls werden quantenchemisch durch die zeitunabhängige nichtrelativistische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}_{\text{mol}}\Psi_{\text{mol}} = E_{\text{mol}}\Psi_{\text{mol}} \quad (3.1)$$

beschrieben. Hierbei ist \hat{H}_{mol} der molekulare Hamilton-Operator, Ψ_{mol} die Wellenfunktion und E_{mol} die zugehörige Energie.

Im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung kann aufgrund des großen Massenunterschieds die Bewegung der Kerne von der Bewegung der Elektronen getrennt werden. Dazu wird die Wellenfunktion Ψ_{mol} als Produkt der elektronischen Wellenfunktion Ψ und einer Kern-Wellenfunktion formuliert, wodurch schließlich die elektronische Schrödinger-Gleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.2)$$

erhalten wird. Weiterhin resultiert eine Schrödinger-Gleichung für die Kerne, auf die hier jedoch nicht näher eingegangen wird.

3. Methoden

Der elektronische Hamilton-Operator \hat{H} enthält Terme zur Beschreibung der kinetischen Energie der Elektronen (\hat{T}) sowie Terme zur Beschreibung der Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen ($\hat{V}_{ne}, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{nn}$). In atomaren Einheiten ist \hat{H} gegeben als

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{nn} \quad (3.3)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_{I < J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (3.4)$$

wobei die Ortskoordinaten der Kerne und Elektronen mit \mathbf{R}_I beziehungsweise \mathbf{r}_i bezeichnet sind. Z_I ist die entsprechende Kernladungszahl. Der letzte Term stellt für eine gegebene Kernkonfiguration lediglich eine additive Konstante zur Energie dar. Da seine Berechnung unproblematisch ist, wird er bei den weiteren Betrachtungen nicht mehr explizit berücksichtigt. Aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung ist eine exakte Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung für Systeme mit mehr als einem Elektron nicht möglich. Ziel der im Folgenden diskutierten Methoden ist es daher, Näherungslösungen für Gleichung (3.2) zu erhalten.

3.2. Dichtefunktionalmethoden

In der Dichtefunktionaltheorie ist nicht die von den Orts- und Spinkoordinaten $\mathbf{x}_i = (\mathbf{r}_i, s_i)$ abhängige Wellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ sondern die Einteilchen-elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ die zentrale Größe zur Beschreibung von Molekülen. Für ein System von N Elektronen ist sie definiert als

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N. \quad (3.5)$$

$\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}$ gibt die Wahrscheinlichkeit an, eines der N Elektronen mit beliebigem Spin im Volumenelement $d\mathbf{r}$ zu finden, während die Position der anderen Elektronen beliebig ist. Die Elektronendichte ist eine nichtnegative Funktion, die im Unendlichen verschwindet und deren Integration die Anzahl der Elektronen ergibt,

$$\int \rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N. \quad (3.6)$$

Zudem besitzt $\rho(\mathbf{r})$ an den Kernpositionen ein endliches Maximum, wobei die erste Ableitung an diesen Stellen eine Unstetigkeit aufweist. Der Grenzwert hängt von der Kernladung Z ab. In großer Entfernung von den Kernen fällt die Elektronendichte asymptotisch exponentiell ab.

3.2.1. Theoretische Grundlagen

Das theoretische Fundament für die Verwendung der Elektronendichte als zentraler Größe wurde von Hohenberg und Kohn geliefert [24]. Sie konnten für (nicht entartete) Grundzustände beweisen, dass $\rho(\mathbf{r})$ das externe Potential eindeutig bestimmt (Hohenberg-Kohn-Theorem 1). Durch die Elektronendichte sind damit der Hamilton-Operator, die Wellenfunktion, die Energie und alle weiteren Eigenschaften festgelegt. Die Grundzustandsenergie kann daher als Funktional der Elektronendichte formuliert und in Analogie zu Gleichung (3.3) in verschiedene Beiträge aufgeteilt werden,

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] . \quad (3.7)$$

Des Weiteren wurde die Gültigkeit des Variationsprinzips für Grundzustände nachgewiesen (Hohenberg-Kohn-Theorem 2). Damit stellt die Energie, die mit einer beliebigen Dichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ erhalten wird, eine obere Grenze für die exakte Grundzustandsenergie E_0 dar. $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ muss dabei Gleichung (3.6) genügen und mit einem externen Potential verknüpft sein.

In einer späteren Formulierung von Levy [25] wurde die Beschränkung auf nicht entartete Grundzustände aufgehoben. Bei dieser alternativen Betrachtungsweise des Minimierungsproblems wird zuerst eine eingeschränkte Suche unter allen antisymmetrischen Wellenfunktionen vorgenommen, die unter Berücksichtigung von Gleichung (3.6) eine bestimmte Dichte ergeben (*Levy constrained search*). Davon wird diejenige ausgewählt, die die niedrigste Energie liefert. Im zweiten Schritt wird die Suche auf alle Dichten ausgeweitet. Die Grundzustandsenergie wird dann anhand der Wellenfunktion identifiziert, welche von den ausgewählten die niedrigste Energie ergibt:

$$E_0 = \min_{\rho \rightarrow N} \left(\min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} + \hat{V}_{\text{ne}} | \Psi \rangle \right) \quad (3.8)$$

$$= \min_{\rho \rightarrow N} (F[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho]) \quad \text{mit} \quad F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi \rangle . \quad (3.9)$$

Diese Formulierung der Dichtefunktionaltheorie ist zwar exakt, aber nur von theoretischer Bedeutung, da die explizite Form von Gleichung (3.7) nicht bekannt ist. Insbesondere der Ausdruck für die kinetische Energie stellt ein Problem dar, da $T[\rho]$ nur für das homogene Elektronengas exakt berechnet werden kann (Thomas-Fermi-Modell [26,27]). Bei inhomogenen Dichten, wie sie für Atome und Moleküle typisch sind, resultieren damit jedoch große Fehler. Lediglich das Funktional der Kern-Elektron-Wechselwirkung und der klassische Coulomb-Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung sind bekannt:

$$V_{\text{ne}}[\rho] = \int v(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} , \quad (3.10)$$

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (3.11)$$

3. Methoden

Die praktische Anwendung der Dichtefunktionaltheorie wurde durch den Ansatz von Kohn und Sham [28] möglich. Im Mittelpunkt steht dabei die Betrachtung eines Referenzsystems von N nichtwechselwirkenden Elektronen. Dieses wird durch eine Slater-Determinante beschrieben und soll die gleiche Dichte besitzen wie das wechselwirkende System. Die kinetische Energie $T[\rho]$ kann dann in guter Näherung durch die kinetische Energie $T_s[\rho]$ des Referenzsystems ausgedrückt werden, wobei im *closed-shell*-Formalismus

$$T_s[\rho] = 2 \sum_i^{N/2} \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle \quad (3.12)$$

gilt. Damit kann die Gesamtenergie (3.7) unter Verwendung der bekannten Ausdrücke (3.10)–(3.12) auf folgende Weise geschrieben werden:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{\text{ee}}[\rho] - J[\rho]) \quad (3.13)$$

$$= T_s[\rho] + V_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] . \quad (3.14)$$

Die Terme, deren Form nicht bekannt ist, wurden dabei im Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{xc}}[\rho]$ zusammengefasst. Dazu gehören der Anteil der kinetischen Energie, der durch $T_s[\rho]$ nicht erfasst wird, sowie der nichtklassische Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung, der Beiträge zur Austausch- und Coulomb-Korrelation und zur Selbstwechselwirkungskorrektur enthält. Die Minimierung von $E[\rho]$ bezüglich Variationen der Orbitale ϕ_i führt unter der Nebenbedingung $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ auf die Kohn-Sham-Gleichungen

$$\hat{f}^{\text{KS}} \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (3.15)$$

$$\text{mit } \hat{f}^{\text{KS}} = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) \right] . \quad (3.16)$$

Es handelt sich dabei um N Einelektronengleichungen, die iterativ bis zur Selbstkonsistenz (SCF, *self-consistent field*) gelöst werden müssen, da die Dichte gemäß

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (3.17)$$

von den Orbitalen abhängt. Das Austausch-Korrelations-Potential $v_{\text{xc}}(\mathbf{r})$ in Gleichung (3.16) ist als Funktionalableitung der Austausch-Korrelations-Energie $E_{\text{xc}}[\rho]$ definiert:

$$v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} . \quad (3.18)$$

3.2.2. Näherungen für das Austausch-Korrelations-Funktional

Die exakte mathematische Form des Austausch-Korrelations-Funktional ist nicht bekannt. Daher müssen in der Praxis Näherungen für $E_{xc}[\rho]$ verwendet werden. Im Folgenden werden die wichtigsten Ansätze skizziert und ihre Qualität beurteilt.

Lokale Dichtenäherung

Die lokale Dichtenäherung (LDA, *local density approximation*) geht vom Modellsystem des homogenen Elektronengases aus. E_{xc}^{LDA} ist ausschließlich ein Funktional der Dichte und wird in einen Austausch- und einen Korrelationsbeitrag aufgeteilt. Für $E_x^{\text{LDA}}[\rho]$ kann ein exakter Ausdruck hergeleitet werden (Dirac [29]):

$$E_x^{\text{LDA}}[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} . \quad (3.19)$$

Für den entsprechenden Korrelationsanteil ist kein expliziter Ausdruck bekannt. Es existieren jedoch sehr genaue Monte-Carlo-Simulationen des homogenen Elektronengases von Ceperley und Alder [30]. Darauf aufbauend wurden verschiedene analytische Ausdrücke für $E_c^{\text{LDA}}[\rho]$ aufgestellt. Die am häufigsten verwendete Form wurde von Vosko, Wilk und Nusair entwickelt (VWN) [31]. Eine neuere Darstellung stammt von Perdew und Wang (PW) [32].

Die Bedeutung der lokalen Dichtenäherung liegt darin, dass das homogene Elektronengas das einzige System ist, für das E_x und E_c exakt oder mit hoher Genauigkeit bekannt sind. Das Modell liefert eine gute Beschreibung von Metallen wie Natrium, ist aber für die meisten Anwendungen in der Chemie ungeeignet. So werden beispielsweise Bindungsabstände unterschätzt und Bindungsenergien stark überschätzt. Der Grund dafür ist, dass die Elektronendichte in Molekülen keineswegs homogen ist, sondern stark variiert.

Gradientenkorierte Funktionale

Um eine Verbesserung des LDA-Ansatzes zu erreichen, ist es notwendig, Informationen über den Gradienten der Dichte einzubeziehen. Dies wird durch eine Taylorentwicklung der Dichte erreicht, die nach dem zweiten Term abgebrochen wird. Damit erhält man gradientenkorierte Funktionale (GGA, *generalized gradient approximation*) des Typs

$$E_{xc}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})) d\mathbf{r} . \quad (3.20)$$

Die Form von E_{xc}^{GGA} , welches als Summe des Austausch- und Korrelations-Funktional geschrieben wird, lässt sich gewöhnlich nicht durch physikalische Überlegungen motivieren, sondern ist hauptsächlich durch die Qualität der Resultate festgelegt.

3. Methoden

Im Fall von E_x^{GGA} wird häufig eine Kombination des LDA-Austauschs zusammen mit einer Korrektur verwendet. Die bekannteste hiervon stammt von Becke (B88) [33] und ist wie Gleichung (3.19) proportional zu $\rho(\mathbf{r})^{4/3}$:

$$E_x^{\text{B88}} = - \int \frac{\beta x^2}{1 + 6\beta x^2 \sinh^{-1} x} \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r} \quad \text{mit} \quad x = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho(\mathbf{r})^{4/3}} . \quad (3.21)$$

Der (dimensionslose) reduzierte Dichtegradient x ist ein lokaler Inhomogenitätsparameter. Die Form des Funktionals resultiert aus der Vorgabe, das richtige asymptotische Verhalten der Austausch-Energie zu beschreiben. Der empirische Parameter β wurde so gewählt, dass die Summe $E_x^{\text{LDA}} + E_x^{\text{B88}}$ die exakt bekannten Austauschenergien der sechs Edelgasatome wiedergibt ($\beta = 0.0042$).

Für die zugehörigen Korrelations-Funktionale E_c^{GGA} existiert eine Reihe verschiedener Ausdrücke, deren analytische Form sehr kompliziert ist und daher nicht weiter diskutiert wird. Die Verwendung des von Perdew [34] aus den Eigenschaften des Elektronengases abgeleiteten Funktionals (P86) ist weit verbreitet. E_c^{P86} enthält einen empirischen Parameter, der an die Korrelationsenergie des Neonatoms angepasst wurde. Ein weiteres beliebtes Funktional stammt von Lee, Yang und Parr (LYP) [35]. Dieses basiert nicht auf dem homogenen Elektronengas sondern wurde aus einem Ausdruck für die Korrelationsenergie des Heliumatoms hergeleitet. E_c^{LYP} enthält ebenfalls einen empirischen Parameter.

Grundsätzlich kann jedes Austausch-Funktional mit jedem Korrelations-Funktional kombiniert werden. In der Praxis haben sich jedoch nur wenige Kombinationen durchgesetzt. Ein Beispiel ist das BP86-Funktional, welches in dieser Arbeit verwendet wurde und folgendermaßen aufgebaut ist:

$$E_{\text{xc}}^{\text{BP86}} = E_x^{\text{LDA}} + E_x^{\text{B88}} + E_c^{\text{VWN}} + E_c^{\text{P86}} . \quad (3.22)$$

GGA-Funktionale stellen grundsätzlich eine Verbesserung gegenüber LDA-Funktionalen dar. Bindungslängen werden nur leicht überschätzt und energetische Größen wie Bindungsenergien und Atomisierungsenergien werden deutlich besser wiedergegeben. Der Vergleich mit den Molekülen des G2-Testsatzes [36] ergibt durchschnittliche Abweichungen von 2.2 pm und 20–30 kJ mol⁻¹.

Meta-gradientenkorigierte Funktionale

Der nächste Schritt zur Verbesserung der Funktionale besteht in der Berücksichtigung höherer Ableitungen, wie der zweiten Ableitung der Dichte $\nabla^2\rho(\mathbf{r})$, und/oder der kinetischen Energiedichte τ , wobei

$$\tau(\mathbf{r}) = \sum_i |\nabla\phi_i(\mathbf{r})|^2 . \quad (3.23)$$

Diese Funktionale stellen eine Erweiterung der gradientenkorrigierten Funktionale dar und werden als meta-gradientenkorrigierte Funktionale bezeichnet (meta-GGA). Ein relativ neues Funktional dieses Typs wurde von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria entwickelt (TPSS) [37–39]. Es enthält keine empirischen Parameter und ist gegeben als

$$E_{\text{xc}}^{\text{TPSS}} = E_{\text{x}}^{\text{LDA}} + E_{\text{x}}^{\text{TPSS}} + E_{\text{c}}^{\text{PW}} + E_{\text{c}}^{\text{TPSS}} . \quad (3.24)$$

Die mit meta-GGA-Funktionalen berechneten Strukturparameter sind häufig von ähnlicher Qualität wie diejenigen, die mit GGA-Rechnungen erhalten werden. Bei energetischen Daten wird jedoch oftmals eine Verbesserung beobachtet [38].

Hybrid-Funktionale

Die weitergehende Entwicklung von Dichtefunktionalen geht von einer Betrachtung des nichtwechselwirkenden Referenzsystems aus. Dieses kann mit dem realen wechselwirkenden System verbunden werden, indem der Kopplungsstärkeparameter λ für die Elektron-Elektron-Wechselwirkung ($\lambda\hat{V}_{\text{ee}}$) schrittweise von 0 auf 1 erhöht wird (*adiabatic connection*). Damit lässt sich folgender Ausdruck für die Austausch-Korrelations-Energie herleiten:

$$E_{\text{xc}}[\rho] = \int_0^1 W_{\lambda} d\lambda = \int_0^1 \langle \Psi_{\lambda} | \hat{V}_{\text{ee}} | \Psi_{\lambda} \rangle d\lambda - J[\rho] . \quad (3.25)$$

Für das nichtwechselwirkende System ($\lambda = 0$) ergibt sich als Lösung der exakt berechenbare Austausch der Slater-Determinante. Da dies analog zum Hartree-Fock-Verfahren ist, wird auch die Bezeichnung Hartree-Fock-Austausch verwendet. Diese Überlegungen verdeutlichen, dass es notwendig ist, E_{x}^{HF} bei der Beschreibung von $E_{\text{xc}}[\rho]$ zu berücksichtigen. Funktionale, die teilweise exakten Austausch beinhalten, werden als Hybrid-Funktionale bezeichnet. Das bekannteste Funktional dieses Typs ist das B3LYP-Funktional,

$$E_{\text{xc}}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_{\text{x}}^{\text{LDA}} + aE_{\text{x}}^{\text{HF}} + bE_{\text{x}}^{\text{B88}} + (1 - c)E_{\text{c}}^{\text{VWN}} + cE_{\text{c}}^{\text{LYP}} . \quad (3.26)$$

Die Parameter a , b und c wurden dabei so gewählt, dass die Atomisierungs- und Ionisierungsenergien sowie die Protonenaffinitäten der Moleküle des G2-Testsatzes [36] optimal wiedergegeben werden ($a = 0.20$, $b = 0.72$ und $c = 0.81$ [40]).

Die Entwicklung von Hybrid-Funktionalen war maßgeblich am Erfolg der Dichtefunktionalmethoden in der Chemie beteiligt. Sie stellen eine weitere Verbesserung im Hinblick auf Bindungsabstände und Atomisierungsenergien dar. Die Abweichungen betragen nur noch 1.3 pm und 8–13 kJ mol⁻¹. Auch für Hauptgruppenmoleküle, die nicht im G2-Testsatz enthalten sind, liefern Hybridfunktionale sehr gute Ergebnisse.

3.2.3. Technische Aspekte

Im Folgenden wird auf einige technische Details eingegangen, die für die praktische Anwendung des Kohn-Sham-Formalismus von Bedeutung sind.

LCAO-Näherung und Basissätze

Die Kohn-Sham-Gleichungen (3.15) stellen ein System gekoppelter Integro-Differentialgleichungen dar, welches schwierig zu lösen ist. Eine deutliche Vereinfachung wird erhalten, wenn die Orbitale ϕ_i als Linearkombination von Atomorbitalen oder Basisfunktionen χ ausgedrückt werden (LCAO, *linear combination of atomic orbitals*),

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} c_{\mu i} \chi_{\mu}(\mathbf{r}) . \quad (3.27)$$

Dadurch wird das komplizierte nichtlineare Problem in die Matrixeigenwertgleichung $\mathbf{F}^{\text{KS}}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon}$ überführt, die mit Standardverfahren der linearen Algebra iterativ gelöst werden kann. \mathbf{S} ist die Überlappungsmatrix der Basisfunktionen, die üblicherweise nicht orthogonal zueinander sind. \mathbf{C} enthält die Linearkoeffizienten und $\boldsymbol{\varepsilon}$ ist die Diagonalmatrix der Orbitalenergien. Die Kohn-Sham-Matrixelemente haben bei GGA- und meta-GGA-Funktionalen die Form

$$F_{\mu\nu}^{\text{KS}} = h_{\mu\nu} + J_{\mu\nu} + V_{\mu\nu}^{\text{xc}} . \quad (3.28)$$

Der Einelektronenterm $h_{\mu\nu}$ umfasst dabei die kinetische Energie sowie die Kern-Elektron-Wechselwirkung und ist vergleichsweise einfach zu berechnen. Die Auswertung der Coulomb- und Austausch-Korrelations-Beiträge ist aufwendiger, wobei die Berechnung von $J_{\mu\nu}$ typischerweise der zeitintensivste Schritt ist. Methoden und Näherungen zur Berechnung dieser beiden Terme werden weiter unten vorgestellt. Zunächst soll genauer auf die mathematische Form der Basisfunktionen eingegangen werden.

Um die Berechnung der erforderlichen Matrixelemente möglichst effizient zu gestalten, werden atomzentrierte kartesische Gauß-Funktionen (GTO, *Gaussian-type orbital*) als Basisfunktionen verwendet:

$$\chi^{\text{GTO}} = N(x - A_x)^{l_x} (y - A_y)^{l_y} (z - A_z)^{l_z} e^{-\alpha(r-\mathbf{A})^2} . \quad (3.29)$$

Hierbei ist N der Normierungsfaktor, \mathbf{A} das Zentrum und α der Orbitalexponent. Letzterer legt fest, wie kompakt oder diffus die Funktion ist. l_x , l_y und l_z sind nichtnegative ganze Zahlen, deren Summe l den Orbitaltyp bestimmt ($l = 0$ ist eine s-Funktion, $l = 1$ eine p-Funktion, usw.). Zur verbesserten Beschreibung der Atomorbitale werden mehrere Gauß-Funktionen gleicher l -Quantenzahl mit festen

Koeffizienten d zu einer kontrahierten Gauß-Funktion (CGTO, *contracted Gaussian-type orbital*) zusammengefasst,

$$\chi_{\tau}^{\text{CGTO}} = \sum_a d_{a\tau} \chi_a^{\text{GTO}} . \quad (3.30)$$

Basissätze, bei denen nur die besetzten Orbitale durch Basisfunktionen berücksichtigt werden, sind für genaue Berechnungen unzureichend. Atome sind polarisierbar, wodurch es in Molekülen zu Ladungsverschiebungen kommen kann. Eine Beschreibung dieses Effekts wird erreicht, indem Funktionen hinzugefügt werden, deren l -Quantenzahl größer ist als die der höchsten besetzten Atomorbitale (Polarisationsfunktionen). Da die Orbitale bei Dichtefunktionalmethoden dazu dienen, die Elektronendichte zu beschreiben und nicht die Wellenfunktion, sind die Anforderungen an den Basissatz im Allgemeinen nicht so hoch wie bei Wellenfunktionsmethoden. Die Notwendigkeit zur Berücksichtigung von Funktionen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen ist daher nicht so groß, und es genügt häufig, eine einzige Polarisationsfunktion hinzuzufügen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Standardbasissätze [41] des Programmpakets TURBOMOLE [42] verwendet (siehe hierzu auch die Übersicht in Tabelle A.1 im Anhang):

- def2-SV(P) (*split valence plus polarization*)
Die Anzahl der (kontrahierten) Basisfunktionen beträgt bei diesem Basissatz 2s für Wasserstoff und 3s2p1d für Kohlenstoff. Die Fehler bei Atomisierungsenergien belaufen sich auf durchschnittlich 10 kJ mol⁻¹ und Bindungsabstände sind 1–2 pm zu groß.
- def2-TZVP (*triple zeta valence plus polarization*)
Hier werden für Wasserstoff und Kohlenstoff (kontrahierte) Basisfunktionen des Typs 3s1p beziehungsweise 5s3p2d1f verwendet. Für Atomisierungsenergien ergibt sich ein mittlerer Fehler von 5 kJ mol⁻¹. Die Fehler für Bindungsabstände und Bindungswinkel sind kleiner als 1 pm beziehungsweise kleiner als 1°.

def2-Basissätze bieten eine ausgewogene Beschreibung innerhalb des gesamten Periodensystems, das heißt ein gegebener Basissatz liefert für verschiedene Elemente eine vergleichbare Qualität. Zudem wird mit zunehmender Basissatzgröße eine zunehmende Qualität der Ergebnisse beobachtet. Unter Verwendung des def2-SV(P)-Basissatzes werden qualitativ korrekte Ergebnisse erhalten, während die Ergebnisse in einer def2-TZVP-Basis bereits nahe am Basissatzlimit sind [41].

3. Methoden

RI-J-Näherung des Coulomb-Beitrags

Für die Berechnung des Coulomb-Beitrags ist das Lösen von Vierzentren-Zweielektronen-Integralen erforderlich:

$$J_{\mu\nu} = 2 \sum_{\kappa\lambda} \sum_i c_{\kappa i} c_{\lambda i} \iint \mu(\mathbf{r}_1) \nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \kappa(\mathbf{r}_2) \lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 . \quad (3.31)$$

Diese Integrale werden gewöhnlich mit $(\mu\nu|\kappa\lambda)$ abgekürzt, wobei für die Basisfunktionen die vereinfachte Notation $\chi_\mu = \mu$ gilt und der Zweielektronen-Operator nicht explizit aufgeführt ist. Die Berechnung von Vierzentren-Zweielektronen-Integralen skaliert formal mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^4)$. N_{bf} bezeichnet hierbei die Anzahl der Basisfunktionen.

Eine effiziente Näherung der Integrale wird dadurch erreicht, dass die Dichte $\rho(\mathbf{r}_2)$ mit Hilfe eines atomzentrierten Auxiliärbasisatzes ausgedrückt wird [43], so dass

$$\rho(\mathbf{r}) \approx \tilde{\rho}(\mathbf{r}) = \sum_P c_P P(\mathbf{r}) . \quad (3.32)$$

Die Koeffizienten c_P werden durch Minimierung der Differenz zwischen $\rho(\mathbf{r})$ und der genäherten Dichte $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ unter Verwendung der Coulomb-Metrik bestimmt [44, 45], was auf die Bedingung

$$\iint \frac{[\rho(\mathbf{r}_1) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_1)][\rho(\mathbf{r}_2) - \tilde{\rho}(\mathbf{r}_2)]}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \min \quad (3.33)$$

führt. Als Folge dieser Formulierung stellt die exakte Coulomb-Energie J eine obere Schranke für die genäherte Energie \tilde{J} dar. Die Minimierungsbedingung ist mathematisch äquivalent zu

$$(\mu\nu|\kappa\lambda) \approx \sum_{PQ} (\mu\nu|P)(P|Q)^{-1}(Q|\kappa\lambda) , \quad (3.34)$$

wobei $(P|Q)^{-1}$ Matrixelemente der inversen Matrix sind [46]. Formal handelt es sich um den Einschub der sogenannten Einheitsoperation (*resolution of the identity*) für $P(\mathbf{r})$, welche für einen vollständigen Auxiliärbasisatz exakt wäre. Daher wird die Methode als RI-J-Näherung bezeichnet. Die Vierzentren-Zweielektronen-Integrale wurden in Gleichung (3.34) durch Dreizentren-Zweielektronen- und Zweizentren-Zweielektronen-Integrale ersetzt. Die Berechnung dieser Integrale skaliert formal mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^2 N_{\text{aux}})$ und $\mathcal{O}(N_{\text{aux}}^2)$, wobei N_{aux} die Anzahl der Auxiliärbasisfunktionen ist. Es werden atomzentrierte kontrahierte Gauß-Funktionen für die Auxiliärbasis verwendet, deren Anzahl typischerweise das doppelte bis dreifache der Orbitalbasisfunktionen beträgt, um eine genügend hohe Genauigkeit zu erreichen. Die Optimierung der Auxiliärbasisfunktionen erfolgt über die Minimierung der Differenz zwischen J und \tilde{J} .

Mit der RI-J-Näherung wird somit die formale Skalierung von $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^4)$ auf $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^3)$ verringert. Allerdings ist zu berücksichtigen, dass im Grenzfall großer Systeme sowohl die konventionelle Berechnung als auch die Näherung asymptotisch mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^2)$ skalieren. Dies liegt daran, dass viele Integrale aufgrund der geringen Überlappung der Basisfunktionen nahe null sind und vernachlässigt werden können. Die Berechnung des Coulomb-Beitrags ist mit der RI-J-Näherung dennoch 10- bis 100-mal schneller, je nachdem ob Integrale zwischengespeichert werden oder nicht, was auf einen kleineren Vorfaktor zurückzuführen ist [47].

Der Fehler, der durch die Näherung gemacht wird, liegt bei weniger als $10^{-4} E_{\text{h}}$ pro Atom und ist damit mehr als eine Größenordnung kleiner als der Basissatzfehler, der sich üblicherweise auf mehr als $10^{-3} E_{\text{h}}$ pro Atom beläuft. Die Auswirkungen auf berechnete Strukturparameter betragen 0.1 pm für Bindungslängen und 0.1° für Bindungswinkel [48].

In dieser Arbeit wurden def2-Auxiliarbasissätze verwendet [49]. Diese sind so konzipiert, dass unabhängig von der Orbitalbasis für jedes Element nur ein Auxiliarbasissatz benötigt wird. Berechnungen mit einer def2-SV(P)-Orbitalbasis sind dann 8-mal schneller als das konventionelle Verfahren, bei einer def2-TZVP-Orbitalbasis verringert sich die Rechenzeit um den Faktor 25.

Numerische Integration des Austausch-Korrelations-Beitrags

Die Berechnung des Austausch-Korrelations-Beitrags besteht in der Auswertung von Einelektronen-Integralen mit dem Austausch-Korrelations-Potential v_{xc} ,

$$V_{\mu\nu}^{\text{xc}} = \int \mu(\mathbf{r}_1) v_{\text{xc}}(\mathbf{r}_1) \nu(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1 = \int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} . \quad (3.35)$$

Da es sich in der Regel bereits bei v_{xc} um einen mathematisch sehr komplizierten Ausdruck handelt, ist es nicht möglich, die Integrale analytisch zu lösen. Stattdessen müssen numerische Integrationsmethoden verwendet werden, die auf einem Gitter basieren. Die Wahl des Gitters muss dabei an die zu beschreibende Situation angepasst sein. An jedem Punkt werden dann die Dichte ρ sowie die zugehörigen Ableitungen berechnet, um den Wert von v_{xc} zu bestimmen. Multiplikation mit den Basisfunktionen und einem Gewichtungsfaktor ergibt dann den Beitrag dieses Punktes. Der Wert des Integrals wird als Summe über alle Gitterpunkte angenähert.

Bei der Beschreibung von E_{xc} spielen die Eigenschaften der Elektronendichte eine entscheidende Rolle. Daher wurde von Becke [50] die folgende Vorgehensweise für die Auswertung der Integrale vorgeschlagen. Zunächst wird die molekulare Integration in einzelne, aber überlappende atomare Beiträge aufgeteilt,

$$\int f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int \sum_a w_a(\mathbf{r}) f(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_a \int f_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} , \quad (3.36)$$

3. Methoden

wobei die Gewichtungsfunktion $w_a(\mathbf{r})$ so gewählt wird, dass sie in der Nähe des Kerns a einen Wert nahe eins annimmt und in der Nähe anderer Kerne verschwindet. Der Übergang muss einerseits gleichmäßig erfolgen, um numerische Instabilitäten zu vermeiden und andererseits steil genug sein, damit keine Dichtemaxima zwischen den Kernen auftreten. Nachdem die Atombeiträge f_a bestimmt sind, werden die einzelnen Integrale nacheinander auf Gittern berechnet. Diese bestehen aus Punkten, die auf konzentrischen Kugeln um jedes Atom liegen. Die radiale und winkelabhängige Integration werden gewöhnlich getrennt behandelt:

$$\int f_a(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^\infty f_a(r, \theta, \phi) r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (3.37)$$

$$\approx \sum_p w_p^{\text{rad}} \sum_q w_q^{\text{ang}} f_a(r, \theta, \phi) . \quad (3.38)$$

w_p^{rad} und w_q^{ang} sind dabei die Gewichtungsfaktoren (*quadrature weights*) für den radialen und winkelabhängigen Teil. Das Programmpaket TURBOMOLE verwendet für die radiale Integration ein Gauß-Chebyshev-Quadratschema und für die Integration des winkelabhängigen Teils typischerweise oktaedrische Lebedev-Grids [51]. Es besteht die Möglichkeit zwischen sieben unterschiedlich genauen Gittern zu wählen, die von grobmaschig (1) bis engmaschig (7) reichen. Für Strukturoptimierungen hat es sich bewährt, eine Kombination mehrerer Gitter (*multiple grid*) zu verwenden. Bei Wahl einer der drei Optionen $m3$ bis $m5$ werden die selbstkonsistenten Iterationen mit einem kleinen Gitter (1 bis 3) durchgeführt, während die endgültige Energie und der Gradient mit einem größeren Gitter (3 bis 5) berechnet werden.

Im Folgenden werden zwei Probleme angesprochen, die mit der Verwendung von Gittern zusammenhängen. Da nur eine endliche Anzahl von Gitterpunkten berücksichtigt werden kann, sind die Gitter unvollständig. Im Fall des winkelabhängigen Gitters hat dies zur Folge, dass die Gesamtenergie eines Moleküls nicht invariant bezüglich von Rotationen ist und deswegen von der Orientierung abhängt. Dies macht sich vor allem bei einer kleinen Anzahl von Punkten bemerkbar. Der Fehler wird aber meist durch Wahl eines größeren Gitters vernachlässigbar klein. Das Gitter beeinflusst auch die Berechnung von Ableitungen der genäherten Austausch-Korrelations-Energie \tilde{E}_{xc} . Allgemein lässt sich diese Energie als Summe der Produkte $w_g f_g$ schreiben, wobei w_g die atomaren Gewichtungsfaktoren sowie w_p^{rad} und w_q^{ang} enthält. Der Gradient ist dann beispielsweise gegeben als

$$\frac{d}{dR} \tilde{E}_{\text{xc}} = \sum_g \left(f_g \frac{d}{dR} w_g + w_g \frac{d}{dR} f_g \right) . \quad (3.39)$$

Der linke Term beinhaltet die Ableitung der Gewichtungsfunktion w_g (*weight derivatives*). Dieser Beitrag verschwindet für ein vollständiges Gitter, hat aber sonst

einen endlichen Beitrag. Trotzdem wird er standardmäßig oft weggelassen. Dies kann zur Folge haben, dass der Gradient für die energetisch niedrigste Konformation nicht null ist und umgekehrt die Struktur mit dem kleinsten Gradient nicht der energetisch günstigsten entspricht. Bei der Berechnung von höheren Ableitungen, wie beispielsweise bei Schwingungsfrequenzen wirkt sich dies noch stärker aus. Im Programm TURBOMOLE besteht die Option, die (standardmäßig weggelassene) Ableitung der Gewichtungsfunktion zu berücksichtigen.

3.2.4. Dispersionskorrektur

Die bisher diskutierten Dichtefunktionalmethoden berücksichtigen Elektronenkorrelationseffekte auf approximative Weise. Da jedoch alle gradientenkorrigierten Funktionale lokal sind, sind sie nicht in der Lage, die nichtlokale Elektronenkorrelation mit langer Reichweite zu erfassen. Diese Art der Korrelation ist aber die Ursache für dispersive Wechselwirkungen, die bei vielen chemischen Systemen eine wichtige Rolle spielen. Um diese Effekte im Rahmen von Dichtefunktionalberechnungen miteinbeziehen zu können, werden empirische Korrekturen gemacht.

Der im Programmpaket TURBOMOLE verwendete Ansatz zur Beschreibung von Dispersionswechselwirkungen geht auf Arbeiten von Grimme [52, 53] zurück. Die korrigierte Gesamtenergie setzt sich dabei aus der konventionellen DFT-Energie und einer empirischen Dispersionskorrektur zusammen,

$$E_{\text{DFT-D}} = E_{\text{DFT}} + E_{\text{disp}} . \quad (3.40)$$

E_{disp} summiert über die dispersiven Wechselwirkungen der einzelnen Atompaa-re und besitzt keine unmittelbare physikalische Bedeutung. Die Berechnung der Korrektur erfolgt gemäß

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i < j} \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{dmp}}(R_{ij}) . \quad (3.41)$$

Hierbei stellt s_6 einen globalen Skalierungsfaktor dar, R_{ij} ist der Abstand der Atome und C_6^{ij} bezeichnet den Dispersionskoeffizient des Atompaars ij . f_{dmp} ist eine Dämpfungsfunktion der Form

$$f_{\text{dmp}}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-\alpha(R_{ij}/R_0)}} , \quad (3.42)$$

die das richtige Verhalten für kleine Abstände gewährleistet (R_0 ist die Summe der van-der-Waals-Radien).

Die Koeffizienten C_6^{ij} werden aus den atomaren C_6 -Koeffizienten berechnet. Die Mittelwertbildung kann dabei auf unterschiedliche Weise erfolgen. In einer ersten

3. Methoden

Implementierung [52] wurde das harmonische Mittel (i) verwendet. Später konnte jedoch gezeigt werden [53], dass das geometrische Mittel (ii) insbesondere bei Molekülen mit leichten und schweren Elementen deutlich bessere Ergebnisse liefert:

$$(i) C_6^{ij} = 2 \frac{C_6^i C_6^j}{C_6^i + C_6^j} ; \quad (ii) C_6^{ij} = \sqrt{C_6^i C_6^j} . \quad (3.43)$$

Der Skalierungsfaktor s_6 ist funktionalabhängig und wurde an die Wechselwirkungsenergien eines Testsatzes schwach gebundener Systeme angepasst.

3.2.5. DFTB-Methode

Mit den beschriebenen DFT-Methoden ist es möglich, Moleküle mit mehreren hundert Atomen bei vertretbarem Rechenaufwand zu untersuchen. Die Berechnung größerer Systeme oder die Untersuchung einer Vielzahl von Isomeren ist jedoch zu aufwendig und erfordert das Zurückzugreifen auf semiempirische Ansätze.

In dieser Arbeit wurde eine von Frauenheim und Seifert [54, 55] entwickelte Tight-Binding-Methode verwendet, die auf DFT basiert (DFTB, *density functional based tight binding*). Die Kohn-Sham-Orbitale werden dabei als Linearkombination von atomzentrierten Slater-Funktionen (STO, *Slater-type orbital*) angesetzt,

$$\phi_i = \sum_{\mu} c_{\mu i} \varphi_{\mu} , \quad (3.44)$$

die das Ergebnis von LDA-Rechnungen an Atomen sind. Die (nicht iterative) Lösung der Kohn-Sham-Gleichungen führt dann auf das Säkularproblem

$$\sum_{\mu} c_{\mu i} (H_{\mu\nu}^0 - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0 . \quad (3.45)$$

Die benötigten Matrixelemente sind gegeben als

$$H_{\mu\nu}^0 = \langle \varphi_{\mu} | \hat{H}^0 | \varphi_{\nu} \rangle \quad (3.46)$$

$$\text{und } S_{\mu\nu} = \langle \varphi_{\mu} | \varphi_{\nu} \rangle , \quad (3.47)$$

wobei $\hat{H}^0 = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}}$ gilt. Das effektive Potential wird als Superposition der LDA-Potentiale neutraler Atome A und B angenähert, so dass

$$H_{\mu\nu}^0 = \begin{cases} \varepsilon_{\mu}^{\text{free atom}} & \text{für } A = B \text{ und } \mu = \nu , \\ \langle \varphi_{\mu}^A | \hat{T} + \hat{V}^A + \hat{V}^B | \varphi_{\nu}^B \rangle & \text{für } A \neq B , \\ 0 & \text{sonst .} \end{cases} \quad (3.48)$$

Es zeigt sich, dass deutlich bessere Ergebnisse resultieren, wenn Basisfunktionen und Potentiale von leicht komprimierten anstatt von freien Atomen verwendet

werden. Diese Komprimierung wird durch ein zusätzliches repulsives Potential der Form $(r/r_0)^n$ in den Berechnungen an den Atomen erreicht. In Gleichung (3.48) werden nur Zweizentren-Matrixelemente berücksichtigt, die allerdings explizit mit LDA berechnet werden. Die Diagonalelemente sind die Energieeigenwerte der freien Atome. Da $S_{\mu\nu}$ und $H_{\mu\nu}^0$ nur vom Abstand abhängen, werden die Matrixelemente für die relevanten Bereiche in Schritten von $0.1 a_0$ berechnet und für die verschiedenen Atompaare tabelliert.

Die Gesamtenergie ergibt sich aus der Summe der Orbitalenergien der besetzten Orbitale und einem repulsiven Beitrag:

$$E_{\text{DFTB}} = \sum_i^{\text{occ}} \varepsilon_i + E_{\text{rep}} \quad (3.49)$$

$$= \sum_i^{\text{occ}} \langle \phi_i | \hat{H}^0 | \phi_i \rangle + \sum_{A < B} U_{AB} . \quad (3.50)$$

Das repulsive Potential U_{AB} wird als Differenz von LDA-Rechnungen und der Summe der Orbitalenergien berechnet und als Polynom ausgedrückt. Zu diesem Zweck werden meist zweiatomige Moleküle verwendet. Da es sich um eine Funktion handelt, die nur vom Abstand abhängt, werden die Werte bereits vorher für die unterschiedlichen Atompaare ermittelt und tabelliert. Während einer DFTB-Rechnung müssen daher keine Integralberechnungen ausgeführt werden und die Rechenzeit wird hauptsächlich durch die Effizienz der Diagonalisierung bestimmt, die zur Berechnung der ε_i benötigt wird.

Die DFTB-Methode eignet sich sehr gut zur Beschreibung von Systemen, bei denen kein oder nur ein kleiner Ladungstransfer zwischen den Atomen auftritt. Die berechneten Bindungslängen des Fullerenes C_{60} betragen beispielsweise 139.7 pm und 144.8 pm [55], verglichen mit 140.1 pm und 145.8 pm aus Elektronenbeugungsexperimenten in der Gasphase [56]. C–H-Bindungslängen werden generell um etwa 2 % überschätzt, wobei der Trend für verschiedene Hybridisierungszustände richtig wiedergegeben wird [55].

Um die bisher beschriebene Methode von einer späteren Modifizierung [57] zu unterscheiden, die Ladungsfluktuationen berücksichtigt (SCC, *self-consistent charge*), wird sie auch als non-SCC-DFTB-Methode bezeichnet. Formal sind die beiden Methoden dadurch verknüpft, dass es sich um die Entwicklung nullter (non-SCC) und zweiter Ordnung (SCC) der DFT-Energie bezüglich Ladungsdichtefluktuationen handelt. Im Rahmen des SCC-Ansatzes wird ein zusätzlicher Term betrachtet, der Ladungsverschiebungen zwischen Atomen berücksichtigt. Da die Ladungen von den Orbitalen ϕ_i abhängen, müssen die Gleichungen iterativ bis zur Selbstkonsistenz gelöst werden. Dadurch ist die SCC-DFTB-Methode aufwendiger als das Standardverfahren, liefert aber für Systeme mit nicht vernachlässigbarem Ladungstransfer deutlich bessere Ergebnisse.

3.3. Wellenfunktionsmethoden

In diesem Abschnitt werden die wellenfunktionsbasierten Methoden beschrieben, die für die Benchmark-Rechnungen in Kapitel 4 verwendet werden.

3.3.1. Hartree-Fock-Verfahren und Elektronenkorrelation

Das Hartree-Fock-Verfahren ist der einfachste Ansatz zur Lösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung. Die Wellenfunktion Ψ wird dabei als antisymmetrisiertes Produkt von orthonormierten Orbitalen ϕ_i angesetzt (Slater-Determinante). Die Minimierung der Energie bezüglich Variationen dieser Orbitale führt auf die Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{f}_i \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (3.51)$$

$$\text{mit } \hat{f}_i = \hat{h}_i + \hat{J}_i - \hat{K}_i . \quad (3.52)$$

Dabei handelt es sich um effektive Einteilchengleichungen des Fock-Operators \hat{f}_i . Dieser enthält einen Operator für die kinetische Energie und die Kern-Elektron-Wechselwirkung sowie zwei Operatoren, die die gemittelte Wechselwirkung eines Elektrons mit den restlichen Elektronen beschreiben. Die exakte Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird damit durch die Bewegung eines Elektrons im mittleren Feld aller anderen Elektronen angenähert.

Mit der Hartree-Fock-Methode können bei Verwendung eines ausreichend großen Basissatzes 99 % der Gesamtenergie erfasst werden. Die verbleibenden 1 % sind jedoch oftmals relevant für die genaue Beschreibung von Strukturparametern, Bindungsenergien und relativen Energien. Die Differenz zwischen der exakten nicht-relativistischen Energie und der Hartree-Fock-Energie ist als Korrelationsenergie definiert. Sie resultiert aus der korrelierten Bewegung der Elektronen. Man unterscheidet zwei Arten der Elektronenkorrelation, auf die im Weiteren näher eingegangen wird.

Fermi-Korrelation

Elektronen sind nicht voneinander unterscheidbare Fermionen. Die Wellenfunktion muss daher antisymmetrisch bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sein. Dies führt dazu, dass die Wahrscheinlichkeit, die Elektronen an einem bestimmten Ort zu finden, nicht als einfaches Produkt der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der einzelnen Elektronen formuliert werden kann. Die Bewegung eines Elektrons ist somit nicht unabhängig von den anderen Elektronen. Diese Art der Korrelation wird als Austausch- oder Fermi-Korrelation bezeichnet und tritt nur bei Elektronen mit gleichem Spin auf. Sie steht nicht in Zusammenhang mit der Coulomb-Abstoßung

der Teilchen, sondern ist letztlich eine Konsequenz der Quantennatur der Elektronen. Durch die Verwendung einer Slater-Determinante wird die Fermi-Korrelation bereits im Hartree-Fock-Verfahren berücksichtigt.

Coulomb-Korrelation

Die Coulomb-Korrelation geht aus der Coulomb-Abstoßung der Elektronen hervor. Sie kann in dynamische und statische Korrelation unterteilt werden. Unter dynamischer Korrelation versteht man die unmittelbare Reaktion eines Elektrons auf die Bewegung anderer Elektronen. Beispielsweise nimmt die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ab, wenn der Abstand zwischen den Elektronen verringert wird. Die Wellenfunktion spiegelt dieses Verhalten wider und besitzt eine Spitze, wenn sich zwei Elektronen am selben Ort befinden. Die Hartree-Fock-Wellenfunktion berücksichtigt diesen Umstand nicht, da sie nur die gemittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung betrachtet. Dynamische Korrelation lässt sich mit Störungstheorie, Methoden der Konfigurationswechselwirkung sowie mit Coupled-Cluster-Verfahren beschreiben. Statische Korrelation wird dadurch verursacht, dass elektronische Konfigurationen entartet oder nahezu entartet sind und deshalb stark wechselwirken. Dieser Effekt kann mit Hilfe von Multikonfigurationsmethoden (MCSCF, *multiconfigurational self-consistent field*) beschrieben werden.

3.3.2. Møller-Plesset-Störungstheorie

Die einfachste Möglichkeit zur Berücksichtigung der dynamischen Coulomb-Korrelation besteht in einer störungstheoretischen Beschreibung. Im Rahmen der Møller-Plesset-Störungstheorie wird der elektronische Hamilton-Operator in einen ungestörten Operator und einen Störoperator aufgeteilt. Der ungestörte Operator ist dabei als Summe der Fock-Operatoren (3.52) definiert und der Störoperator ist die Differenz zwischen dem exakten Elektron-Elektron-Wechselwirkungsoperator und der gemittelten Elektron-Elektron-Wechselwirkung des Fock-Operators.

$$\hat{H} = \sum_i \hat{f}_i + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i) \quad (3.53)$$

$$= \hat{F} + \lambda \hat{W} . \quad (3.54)$$

λ ist ein Entwicklungsparameter, der letztendlich auf eins gesetzt wird. Die Wellenfunktion Ψ und die Energie E können dann als Taylorreihe in Potenzen des Störparameters entwickelt werden:

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda \Psi^{(1)} + \lambda^2 \Psi^{(2)} + \dots , \quad (3.55)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots . \quad (3.56)$$

3. Methoden

Durch Einsetzen in die Schrödinger-Gleichung und Zusammenfassen der Terme, die die gleiche Ordnung in λ besitzen, werden die Gleichungen der Møller-Plesset-Störungstheorie erhalten. Diese sind im Folgenden bis zur zweiten Ordnung aufgeführt.

$$\hat{F}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(0)} , \quad (3.57)$$

$$\hat{F}\Psi^{(1)} + \hat{W}\Psi^{(0)} = E^{(0)}\Psi^{(1)} + E^{(1)}\Psi^{(0)} , \quad (3.58)$$

$$\hat{F}\Psi^{(2)} + \hat{W}\Psi^{(1)} = E^{(0)}\Psi^{(2)} + E^{(1)}\Psi^{(1)} + E^{(2)}\Psi^{(0)} . \quad (3.59)$$

Die Korrekturterme zur Wellenfunktion werden als Linearkombination der Lösungen $\Psi_i^{(0)}$ des ungestörten Problems geschrieben. Die Korrekturen zur Energie können dann durch Projektion auf $\Psi^{(0)}$ erhalten werden. Für die Energie nullter Ordnung (ungestörtes Problem) ergibt sich die Summe der Orbitalenergien ε_i . Die Energiekorrektur erster Ordnung subtrahiert die doppelt gezählte gemittelte Elektron-Elektron-Wechselwirkung, so dass die Summe aus $E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ die Hartree-Fock-Energie darstellt. Eine Korrektur hinsichtlich der Korrelationsenergie erfordert also mindestens die Behandlung mit der Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2). Die Energiekorrektur zweiter Ordnung $E^{(2)}$ wird auch als MP2-Korrelationsenergie oder Δ MP2 bezeichnet und ist gegeben als

$$\Delta\text{MP2} = \sum_{ijab} \frac{(ia|jb)[2(ia|jb) - (ib|ja)]}{\varepsilon_i + \varepsilon_j - \varepsilon_a - \varepsilon_b} . \quad (3.60)$$

Die Indizes i und j bezeichnen dabei besetzte Orbitale, a und b stehen stellvertretend für virtuelle Orbitale.

Mit der Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung können etwa 80–90 % der Korrelationsenergie erfasst werden. Die Methode skaliert formal mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^5)$ und erfordert die Verwendung großer Basissätze. Dennoch handelt es sich um das effizienteste Verfahren zur Beschreibung der Elektronenkorrelation. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der MP2-Methode ist, dass die Hartree-Fock-Wellenfunktion bereits eine gute Näherung für die exakte Wellenfunktion darstellt. Damit ist sie vorwiegend für die Hauptgruppenchemie und für Übergangsmetalle mit d^0 - und d^{10} -Konfigurationen geeignet.

3.3.3. Coupled-Cluster-Verfahren

Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung der dynamischen Korrelation ist durch die Verwendung von Coupled-Cluster-Methoden gegeben. Diese basieren auf einem exponentiellen Ansatz für die Wellenfunktion,

$$\Psi_{\text{CC}} = e^{\hat{T}}\Psi_0 . \quad (3.61)$$

3.3. Wellenfunktionsmethoden

Dabei bezeichnet Ψ_0 die Referenzwellenfunktion, für die üblicherweise die Determinante des entsprechenden Hartree-Fock-Grundzustands verwendet wird. Der Exponent enthält im Fall eines N -Elektronensystems einen Anregungsoperator der Form

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots + \hat{T}_N \quad (3.62)$$

$$= \sum_i \sum_{\mu_i} t_{\mu_i} \hat{t}_{\mu_i} . \quad (3.63)$$

Dieser erzeugt bei Anwendung auf Ψ_0 alle i -fach angeregten Wellenfunktionen mit den Amplituden t_{μ_i} . Beispielsweise bewirkt der Operator für Einfachanregungen die Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Orbital in ein virtuelles Orbital und erzeugt damit alle einfach angeregten Determinanten μ_1 gemäß

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_{\mu_1} t_{\mu_1} \hat{t}_{\mu_1} \Psi_0 = \sum_{\mu_1} t_{\mu_1} \mu_1 . \quad (3.64)$$

Die Lösung der aus dem Coupled-Cluster-Ansatz resultierenden Schrödinger-Gleichung erfolgt auf effiziente Weise unter Verwendung der Projektionstechnik. Die Projektion auf i -fach angeregte Determinanten μ_i führt auf die Coupled-Cluster-Gleichungen

$$\langle \mu_i | e^{-\hat{T}} \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0 , \quad (3.65)$$

mit denen die erforderlichen Amplituden auf iterativem Weg berechnet werden können. Die Coupled-Cluster-Energie kann dann durch die Projektion auf die Referenzwellenfunktion erhalten werden.

$$E_{\text{CC}} = \langle \Psi_0 | \hat{H} e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle \quad (3.66)$$

$$= E_0 + \Delta_{\text{CC}} . \quad (3.67)$$

E_0 stellt dabei die Energie des Hartree-Fock-Grundzustands dar.

Wenn der vollständige Anregungsoperator (3.62) verwendet wird, erhält man die exakte Lösung innerhalb der verwendeten Orbitalbasis. Dies ist jedoch nur für sehr kleine Systeme möglich. Um die Coupled-Cluster-Methode für ein breiteres Spektrum von Molekülen zugänglich zu machen, wird der Anregungsoperator dahingehend beschränkt, dass die Summe nach wenigen Termen abgebrochen wird. Der Abbruch nach Zweifach- oder Dreifachanregungen führt auf die Coupled-Cluster-Modelle CCSD und CCSDT, die mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^6)$ und $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^8)$ skalieren. Während das CCSDT-Modell damit bereits zu aufwendig ist, erreichen die mit dem CCSD-Modell berechneten Energien noch keine chemische Genauigkeit (4 kJ mol⁻¹). Dieses Problem wird dadurch umgangen, dass eine störungstheoretische Korrektur der CCSD-Energie vorgenommen wird, um die relevanten Beiträge

3. Methoden

der Dreifachanregungen zu berücksichtigen. Hierzu werden die entsprechenden Terme der Energiekorrekturen vierter und fünfter Ordnung ausgewertet, wodurch das CCSD(T)-Modell erhalten wird.

$$E_{\text{CCSD(T)}} = E_0 + \Delta\text{CCSD} + \Delta(\text{T}) . \quad (3.68)$$

Dieses skaliert mit $\mathcal{O}(N_{\text{bf}}^7)$ und erfasst mehr als 98 % der Korrelationsenergie. Für die Berechnung sehr genauer Energien stellt das CCSD(T)-Modell damit den besten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand dar, wobei die Anwendung allerdings auf kleine Systeme beschränkt ist.

3.3.4. Basissatzkonvergenz und R12-Methoden

Die Wellenfunktionen der beschriebenen Methoden HF, MP2 und CCSD(T) sind aus einer oder mehreren Slater-Determinanten aufgebaut. Zur Beschreibung der entsprechenden Orbitale ϕ_i werden atomzentrierte Gauß-Funktionen verwendet. Während das Hartree-Fock-Limit bereits unter Verwendung einer kleinen Anzahl von Polarisationsfunktionen erreicht wird, sind für die Beschreibung der Wellenfunktion korrelierter Methoden größere Basissätze und Basisfunktionen mit hohen l -Quantenzahlen erforderlich.

Die Notwendigkeit zur Berücksichtigung von Funktionen mit hohen Drehimpulsquantenzahlen wird anhand des Konvergenzverhaltens der Gesamtenergie deutlich. Die asymptotische Konvergenz unter Verwendung eines Basissatzes, der bis zur Quantenzahl l vollständig ist, ist für das Hartree-Fock-Verfahren proportional zu e^{-l} und für korrelierte Verfahren proportional zu $(l + 1)^{-3}$, also bedeutend langsamer [58]. Um die gewünschte Genauigkeit zu erzielen, müssen daher sehr große Basissätze verwendet werden, wodurch der Rechenaufwand drastisch ansteigt oder die Rechnung praktisch nicht mehr durchführbar ist.

Die Ursache für die langsame Konvergenz der Korrelationsenergie liegt in der Natur der eingesetzten Basisfunktionen. Die Einelektronenfunktionen sind am Atomkern zentriert und daher nicht gut geeignet, um die erwähnte Spitze der Elektron-Elektron-Wechselwirkung zu beschreiben, die für die Elektronenkorrelation relevant ist. Eine deutlich bessere Beschreibung gelingt durch die Verwendung von Wellenfunktionen, die explizit vom interelektronischen Abstand r_{12} abhängen [59]. Je nachdem, ob dabei der Abstand r_{12} oder eine Funktion $f_{12} = f(r_{12})$ des Abstands r_{12} als Korrelationsfaktor einfließt, spricht man von R12- oder F12-Methoden. Diese Methoden zeigen nicht nur eine verbesserte asymptotische Konvergenz, die proportional zu $(l + 1)^{-7}$ ist [60], sie ermöglichen auch die Berechnung sehr genauer Energien mit vergleichsweise kleinen Basissätzen.

Dies ist in Abbildung 3.1 am Beispiel des Neonatoms veranschaulicht. Hier ist der Fehler der berechneten MP2- beziehungsweise MP2-F12-Korrelationsenergie

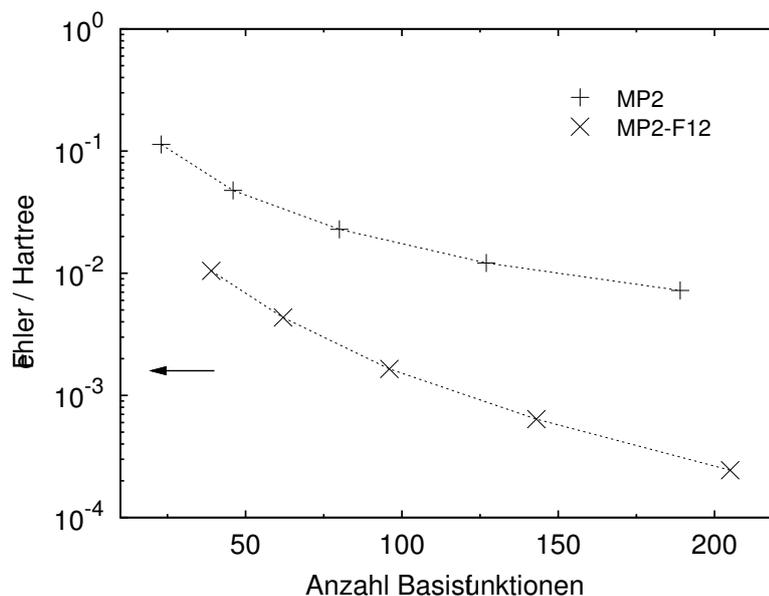


Abbildung 3.1.: Fehler in der berechneten MP2- und MP2-F12-Korrelationsenergie für das Neonatom. Der Pfeil kennzeichnet eine Genauigkeit von 4 kJ mol^{-1} (chemische Genauigkeit).

gegen die Anzahl der verwendeten Basisfunktionen aufgetragen. Die Datenpunkte entsprechen dabei den Ergebnissen, die in einer aug-cc-pVXZ-Basis erhalten wurden ($X = D, T, Q, 5, 6$). Während bei MP2 für eine Genauigkeit von $0.01 E_h$ eine aug-cc-pV6Z-Basis erforderlich ist, kann eine vergleichbare Genauigkeit unter Verwendung der MP2-F12-Methode bereits mit einem aug-cc-pVDZ-Basissatz erzielt werden. Zudem erreicht die MP2-F12-Korrelationsenergie in einer aug-cc-pVQZ-Basis chemische Genauigkeit.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die folgende, im Programmpaket TURBOMOLE implementierte MP2-F12-Methode verwendet. Die Orbitalbasis ist hier um Zweielektronenfunktionen der Form

$$\hat{Q}_{12} f_{12} \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_i \phi_j - \phi_j \phi_i) \quad (3.69)$$

erweitert, wobei \hat{Q}_{12} ein Projektionsoperator ist, der sicherstellt, dass die neuen Funktionen Doppelanregungen sind, welche nicht in der konventionellen Basis enthalten sind. \hat{Q}_{12} ist gewählt als [61]

$$\hat{Q}_{12} = (1 - \hat{O}_1)(1 - \hat{O}_2) - \hat{V}_1 \hat{V}_2, \quad (3.70)$$

3. Methoden

was als Ansatz 2 bezeichnet wird. \hat{O} und \hat{V} sind dabei Projektionsoperatoren auf den Raum der besetzten beziehungsweise virtuellen Orbitale:

$$\hat{O} = \sum_i |i\rangle\langle i| , \quad (3.71)$$

$$\hat{V} = \sum_a |a\rangle\langle a| . \quad (3.72)$$

Der verwendete Korrelationsfaktor f_{12} ist eine Linearkombination von sechs Gauß-Funktionen, die an eine Slater-Funktion mit Exponent γ angepasst wurde [62],

$$f_{12} = \sum_i^6 c_i e^{-v_i r_{12}^2} \approx e^{-\gamma r_{12}} . \quad (3.73)$$

Basierend auf der Arbeit von Tew und Klopper [62] wurde für γ ein Wert von $1.4 a_0^{-1}$ verwendet.

Die Berücksichtigung der Zweielektronenbasisfunktionen führt auf Drei- und Vierelektronen-Integrale, deren Auswertung hinsichtlich des Rechenaufwands unerschwinglich ist. Diese Integrale werden durch den Einschub der Vollständigkeitsrelation (*resolution of the identity*) in Summen von Produkten aus Zweielektronen-Integralen zerlegt, wobei die Vereinigung der Orbitalbasis mit einer komplementären Auxiliärbasis (CABS, *complementary auxiliary basis set*) eingesetzt wird [61]. Bei der Berechnung der entsprechenden Matrixelemente wird die verallgemeinerte Brillouin-Bedingung (GBC, *generalized Brillouin condition*) angenommen, was zur Vernachlässigung derjenigen Terme führt, die daherrühren, dass die besetzten Orbitale hinsichtlich der erweiterten Basis nicht konvergieren sind (Näherung B) [63].

Die Wellenfunktionskoeffizienten der Zweielektronenbasisfunktionen werden im Verlauf der Rechnung nicht optimiert, sondern von vornherein so festgelegt, dass die Singulett- und Triplett-Koaleszenzbedingungen erfüllt sind (0.5 für Singulett und 0.25 für Triplett) [64]. Der sich ergebende Ausdruck für die MP2-F12-Korrelationsenergie kann gemäß

$$\Delta\text{MP2-F12} = \Delta\text{MP2} + \Delta\text{F12} \quad (3.74)$$

in die konventionelle MP2-Korrelationsenergie aus Gleichung (3.60) und einen Beitrag, der auf die Zweielektronenbasis zurückzuführen ist, aufgeteilt werden.

3.3.5. Technische Aspekte

Bei der praktischen Anwendung der vorgestellten Wellenfunktionsmethoden wurden einige Näherungen gemacht, auf die im Folgenden eingegangen wird. Eine Übersicht über die verwendeten Auxiliärbasisätze ist im Anhang in Tabelle A.1 gegeben.

Frozen-Core-Näherung

Bei allen korrelierten Methoden (CCSD(T), MP2 und MP2-F12) wurde die Frozen-Core-Näherung verwendet, das heißt es wurde nur die Korrelation der Valenzelektronen berücksichtigt. Diese Näherung ist insofern gerechtfertigt, als dass sich die wichtigen Veränderungen in den Valenzorbitalen abspielen, beispielsweise im Hinblick auf Bindungen. Die Vernachlässigung der Energie, die aus der Korrelation der Rumpfelektronen resultiert, führt zu einem Fehler in der Gesamtenergie. Da es sich jedoch im Wesentlichen um einen konstanten Beitrag handelt, erhält man bei der Betrachtung von relativen Energien eine Fehlerkompensation.

Zerlegung der Drei- und Vierelektronen-Integrale in F12-Rechnungen

Wie bereits angesprochen, werden die in F12-Methoden resultierenden Drei- und Vierelektronen-Integrale unter Zuhilfenahme eines komplementären Auxiliärbasisatzes zerlegt. Da keine Auxiliärbasisätze vorlagen, die für diesen Zweck optimiert sind, wurden Testrechnungen mit den vorhandenen RI-MP2-Auxiliärbasisätzen durchgeführt. Durch kontinuierliche Vergrößerung des Basisatzes wurde die Konvergenz der Energie überprüft und eine genügend große Basis ausgewählt.

RI-JK-Näherung der Coulomb- und Austausch-Integrale in Hartree-Fock-Rechnungen

Die RI-Näherung für den Coulomb-Beitrag wurde bereits bei den Dichtefunktionalmethoden angesprochen. Die Vierzentren-Zweielektronen-Integrale des Austauschbeitrags

$$K_{\mu\nu} = \sum_{\kappa\lambda} \sum_i c_{\kappa i} c_{\lambda i} \iint \mu(\mathbf{r}_1) \kappa(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \nu(\mathbf{r}_2) \lambda(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.75)$$

können auf ähnliche Weise vereinfacht werden [65]:

$$(\mu\kappa|\nu\lambda) \approx \sum_{PQ} (\mu\kappa|P)(P|Q)^{-1}(Q|\nu\lambda) . \quad (3.76)$$

Die formale Skalierung wird dadurch allerdings nicht beeinflusst, vielmehr hängt die Effizienz der Näherung von dem Verhältnis $N_{\text{bf}}/N_{\text{occ}}$ ab. Deshalb ist die RI-JK-Näherung bei der Berechnung von kleinen Systemen mit großen Orbitalbasissätzen von größtem Vorteil, beispielsweise dann, wenn die Hartree-Fock-Wellenfunktion als Ausgangspunkt für Korrelationsmethoden verwendet wird.

Die benötigten Auxiliärbasisätze sind so optimiert, dass der Fehler im Austausch-Beitrag minimal wird. Für die Näherung der Coulomb-Integrale werden der Einfachheit halber dieselben Auxiliärbasisätze verwendet. Diese sind mitunter größer als unbedingt nötig, aber es werden damit sehr genaue Ergebnisse erhalten

3. Methoden

und der Rechenzeitaufwand für den Coulomb-Beitrag ist immer noch kleiner als für den Austausch-Beitrag. Verglichen mit der konventionellen Methode sind RI-JK-HF-Rechnungen je nach Orbitalbasis 5- bis 45-mal schneller. Der aus der Näherung resultierende Fehler für Hartree-Fock-Energien liegt im Bereich von $10^{-5} E_h$ pro Atom und ist damit zwei Größenordnungen kleiner als der Basissatzfehler [65]. Gleiches gilt für den Fehler bei MP2-Energien, wenn eine RI-JK-HF-Wellenfunktion verwendet wird.

Im Rahmen von RI-MP2-F12-Rechnungen wird die RI-JK-Auxiliarbasis zusätzlich für die Berechnung der benötigten größeren Fock-Matrix verwendet (Orbitalbasis plus komplementäre Auxiliarbasis). Daher muss der Auxiliarbasissatz in diesem Fall entsprechend groß gewählt werden.

RI-Näherung der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale in MP2-F12-Rechnungen

Bei der Berechnung der MP2-Korrelationsenergie (siehe Gleichung (3.60)) treten Vierzentren-Zweielektronen-Integrale zwischen besetzten und virtuellen Orbitalen auf. Diese können ebenfalls unter Verwendung der Vollständigkeitsrelation genähert werden [43],

$$(ia|jb) \approx \sum_{PQ} (ia|P)(P|Q)^{-1}(Q|jb) . \quad (3.77)$$

Die Auxiliarbasissätze werden in diesem Fall nicht so optimiert, dass der Fehler in der MP2-Korrelationsenergie minimal wird, da ΔMP2 keine obere oder untere Schranke für $\Delta\text{RI-MP2}$ darstellt. Stattdessen wird nur der Teil der Energiedifferenz berücksichtigt, bei dem der Fehler quadratisch eingeht und somit immer größer null ist [66, 67].

Bei RI-MP2-F12-Rechnungen werden nicht nur die Integrale der MP2-Korrelationsenergie genähert, sondern auch die aus dem F12-Beitrag resultierenden Vierzentren-Zweielektronen-Integrale. Für beides wird der gleiche Auxiliarbasissatz verwendet, der für die Vereinigung aus Orbitalbasis und komplementärer Auxiliarbasis groß genug gewählt werden muss.

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Vorgehensweise entwickelt werden, mit der eine systematische Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride möglich ist. In diesem Zusammenhang ist es erforderlich, zuverlässige Werte für die relativen Energien von Hydridisomeren sowie für Hydrierungsenergien berechnen zu können. Die geeignetste quantenchemische Methode, die für die Berechnung von Systemen in dieser Größenordnung zur Verfügung steht, ist die Dichtefunktionaltheorie. Jedoch ist nicht von vornherein offensichtlich, welches der vielen verschiedenen Dichtefunktionale die genauesten Ergebnisse für Fullerenhydride liefern wird. In diesem Kapitel soll daher zunächst ermittelt werden, welches Funktional für diese Aufgabenstellung am besten geeignet ist.

Um die Güte verschiedener Dichtefunktionale einschätzen zu können, muss ein Vergleich mit hochgenauen Methoden vorgenommen werden. Zu diesem Zweck wurde die Hydrierung von Benzol und Naphthalin untersucht. Die Auswahl dieser beiden Moleküle erfolgte unter zwei Gesichtspunkten. Zum einen stellen sie Modellsysteme für Fullerene dar, da es sich in beiden Fällen um ausgedehnte π -Systeme handelt. Zum anderen sind sie klein genug, um mit hochkorrelierten Wellenfunktionsmethoden berechnet zu werden.

Im Folgenden wird zuerst darauf eingegangen, welcher Referenzwert verwendet und wie er berechnet wurde. Danach wird angesprochen, welche Dichtefunktionale in der Benchmark-Studie berücksichtigt wurden. Schließlich werden die Ergebnisse der Benchmark-Rechnungen für relative Isomerenergien sowie für Hydrierungsenergien vorgestellt und diskutiert.

4.1. Methoden

Moderne quantenchemische Methoden sind in der Lage, relative Energien von Isomeren sowie Reaktionsenergien mit chemischer Genauigkeit zu berechnen, sofern die Elektronenkorrelation auf einem genügend hohen Niveau behandelt wird. Das CCSD(T)-Modell ist eine solche Methode, vorausgesetzt es wird ein ausreichend großer Basissatz verwendet [68]. Die folgende Abschätzung des entsprechenden Basissatzlimits wurde als Benchmark angenommen.

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

Die CCSD(T)-Energie lässt sich als Summe von Hartree-Fock- und Coupled-Cluster-Beiträgen schreiben,

$$\text{CCSD(T)}^\infty = \text{HF}^\infty + \Delta\text{CCSD(T)}^\infty . \quad (4.1)$$

Hierbei steht ∞ für eine vollständige Orbitalbasis, das heißt das Basissatzlimit. Das Hartree-Fock-Limit HF^∞ kann unter Verwendung eines genügend großen Basissatzes näherungsweise bestimmt werden. Der Coupled-Cluster-Beitrag $\Delta\text{CCSD(T)}^\infty$ kann gemäß

$$\Delta\text{CCSD(T)}^\infty - \Delta\text{CCSD(T)}^x \approx \Delta\text{MP2}^\infty - \Delta\text{MP2}^x \quad (4.2)$$

abgeschätzt werden, wobei x eine endliche Basis bezeichnet. Die Berechnung der Energien $\Delta\text{CCSD(T)}^x$ und ΔMP2^x ist damit festgelegt. Der letzte zu berechnende Term ist das Basissatzlimit des MP2-Beitrags. Dieses kann unter Verwendung explizit korrelierter Wellenfunktionen mit hoher Genauigkeit erhalten werden. Hierzu wird die F12-Methode verwendet und ΔMP2^∞ mit $\Delta\text{MP2-F12}^y$ ersetzt, wobei y ein endlicher Basissatz ist. Durch Einsetzen von Gleichung (4.2) in Gleichung (4.1) und Ersetzen von ΔMP2^∞ wird schließlich der folgende Ausdruck für die Energie des CCSD(T)-Basissatzlimits erhalten,

$$\text{CCSD(T)}^\infty \approx \text{HF}^\infty + \Delta\text{CCSD(T)}^x + \Delta\text{MP2-F12}^y - \Delta\text{MP2}^x . \quad (4.3)$$

Die Fehler in diesem Energieausdruck sind hauptsächlich auf Interferenzeffekte [69, 70] zurückzuführen, die mit der Näherung in Gleichung (4.2) zusammenhängen. Außerdem werden im Coupled-Cluster-Beitrag nur Anregungen bis einschließlich störungstheoretisch behandelter Dreifachanregungen berücksichtigt. Im Vergleich dazu sind die Fehler, die bei der Approximierung des Hartree-Fock- und des MP2-Basissatzlimits gemacht wurden, vernachlässigbar.

Es wurden einige Testrechnungen an Benzol und den zugehörigen Hydriden vorgenommen, um die Größe des Fehlers abzuschätzen, der durch die Verwendung von Gleichung (4.2) gemacht wurde. Dazu wurde berechnet, wie sich die Größe des Ausdrucks $\Delta\text{CCSD(T)}^x - \Delta\text{MP2}^x$ verändert, wenn man den Basissatz von cc-pVTZ auf cc-pVQZ vergrößert. Für Reaktionsenergien war die Differenz in allen Fällen kleiner als 2 kJ mol^{-1} und es wird vorsichtshalber ein Wert von 4 kJ mol^{-1} als Abschätzung des entsprechenden Fehlers angenommen. Der Fehler für relative Isomerenergien ist eine Größenordnung kleiner.

Für die Hydrierung der Modellsysteme wurde die Qualität verschiedener Dichtefunktionalmethoden überprüft. Mit BP86, TPSS und B3LYP wurden dazu drei unterschiedliche Funktionaltypen ausgewählt. Diese wurden sowohl mit einem kleinen def2-SV(P)-Basissatz als auch einer größeren def2-TZVP-Basis kombiniert. Damit war es möglich, gleichzeitig den Einfluss der Orbitalbasis zu beurteilen. Die

Abschätzung des Basissatzlimits der CCSD(T)-Methode diene als Referenzwert. Die Berechnung der verschiedenen Beiträge hierzu wurde mit den folgenden Orbitalbasissätzen durchgeführt. Für HF[∞] wurde eine aug-cc-pV5Z-Basis verwendet und für ΔMP2-F12^y eine def2-QZVPP-Basis. Die Berechnung von ΔCCSD(T)^x sowie ΔMP2^x erfolgte für Benzolstrukturen in einer cc-pVQZ-Basis und für Naphthalinstrukturen in einer cc-pVTZ-Basis.

Details der Rechnungen

DFT-, HF- und MP2-F12-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [42] durchgeführt. Für CCSD(T)- und MP2-Rechnungen wurde das Programm MOLPRO [71] verwendet.

Die Geometrien aller berücksichtigten Benzol- (C₆H_{6+2x}) und Naphthalinstrukturen (C₁₀H_{8+2x}) wurden für jede Kombination von Dichtefunktional (BP86, TPSS und B3LYP) und Basissatz (def2-SV(P) und def2-TZVP) optimiert. Im Fall von BP86 und TPSS wurde dabei die RI-J-Näherung mit entsprechenden Auxiliärbasisätzen zur Berechnung des Coulomb-Beitrags verwendet. Die numerische Integration erfolgte auf engmaschigen Quadraturgittern (*m*5) und die Konvergenzkriterien für die SCF-Energie und den Gradienten wurden auf 10⁻⁸ E_h beziehungsweise 10⁻⁵ E_h a₀⁻¹ gesetzt. Bei der Berechnung des Gradienten wurden außerdem die Ableitungen der Gewichtungsfunktion berücksichtigt.

Die Singlepoint-Rechnungen für die Abschätzung des CCSD(T)-Basissatzlimits wurden an den optimierten B3LYP/def2-TZVP-Geometrien vorgenommen. Abgesehen von den oben angegebenen Orbitalbasissätzen wurden dabei folgende Auxiliärbasisätze verwendet (siehe dazu auch Tabelle A.1 im Anhang). Für HF-Rechnungen wurde eine aug-cc-pV5Z-Auxiliärbasis für die RI-JK-Näherung der Coulomb- und Austausch-Beiträge gewählt. Bei der Berechnung von ΔMP2-F12^y kamen eine aug-cc-pV5Z-Basis für die RI-JK-Näherung der Coulomb- und Austausch-Beiträge, eine def2-TZVPP-Basis zur Approximierung der Drei- und Vier-Elektronen-Integrale im F12-Teil sowie eine aug-cc-pV5Z-Basis zur Approximierung der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale im MP2- und F12-Teil zum Einsatz. Alle verwendeten Auxiliärbasisätze wurden so gewählt, dass die damit verbundenen Fehler im Vergleich zu den Fehlern der Methode beziehungsweise der Orbitalbasis vernachlässigbar klein sind.

4.2. Relative Energien

Im ersten Teil der Studie wurde ein Benchmark-Test für die relativen Energien durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden ausgewählte Hydrierungsprodukte des Naphthalinmoleküls betrachtet.

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

Grundsätzlich ist eine große Vielfalt an Produktstrukturen $C_{10}H_{8+m}$ denkbar ($m = 1, 2, \dots, 10$). Diese lassen sich unterteilen in Strukturen, die eine elektronisch abgeschlossene Schale aufweisen (*closed-shell*) und Strukturen mit ungepaarten Elektronen. Letztere umfassen Moleküle mit einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen ($m = 1, 3, 5, 7, 9$), welche üblicherweise Dublettzustände aufweisen und Moleküle, die eine gerade Anzahl an Wasserstoffatomen besitzen, aber Diradikale sind.

In den Benchmark-Test wurde nur ein Teil der möglichen Hydrierungsprodukte aufgenommen, wobei die Auswahl nach thermodynamischen Kriterien erfolgte. Strukturen mit einer ungeraden Anzahl an Wasserstoffatomen sind zum Beispiel sehr reaktiv und es kann davon ausgegangen werden, dass sie unter experimentellen Bedingungen nicht als Produkte gebildet werden. Diradikale einer gegebenen Zusammensetzung $C_{10}H_{8+m}$ (m geradzahlig) sind energetisch ungünstiger als die entsprechenden *closed-shell*-Isomere. Da in dieser Arbeit die thermodynamisch stabilen Hydrierungsprodukte im Mittelpunkt standen, wurden keine Radikalstrukturen im Benchmark-Vorgang berücksichtigt.

Ein weiterer Punkt ist, dass für ein Molekül mit gegebener Konnektivität mehrere Konformationen existieren können. In diesen Fällen wurde so verfahren, dass zunächst die Energien der verschiedenen Konformationen berechnet wurden und schließlich nur das jeweils stabilste Konformer in die Benchmark-Studie miteinbezogen wurde.

Damit waren insgesamt 57 Isomere zu untersuchen. Diese setzen sich zusammen aus 10 Isomeren von Dihydronaphthalin ($C_{10}H_{10}$), 20 Isomeren von Tetrahydronaphthalin ($C_{10}H_{12}$), 19 Isomeren von Hexahydronaphthalin ($C_{10}H_{14}$), 6 Isomeren von Octahydronaphthalin ($C_{10}H_{16}$) und 2 Isomeren von Decahydronaphthalin ($C_{10}H_{18}$). Die entsprechenden Strukturen sind in den Abbildungen 4.1–4.5 dargestellt. Die verwendete Nummerierung basiert auf der Anordnung der Isomere gemäß ihrem Namen. Sie beginnt bei 1,2-Dihydronaphthalin (1), gefolgt von 1,4-Dihydronaphthalin (2), 1,5-Dihydronaphthalin (3) und so weiter. Für alle untersuchten Strukturen wurden zudem die zweiten Ableitungen bezüglich der Kernverschiebungen berechnet, das heißt Kraftkonstanten und Schwingungsfrequenzen, um auszuschließen, dass es sich bei den optimierten Geometrien um Sattelpunkte handelt.

Die Ergebnisse der Berechnungen für $C_{10}H_{10}$, $C_{10}H_{12}$, $C_{10}H_{14}$, $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ sind in den Abbildungen 4.6–4.9 beziehungsweise im Anhang in den Tabellen B.1–B.5 zusammengefasst. Es sind jeweils die relativen Energien aufgeführt, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden. Die Isomere sind entsprechend den Benchmark-Energien angeordnet. Im Weiteren werden zunächst die Ergebnisse beschrieben, die für das abgeschätzte CCSD(T)-Basissatzlimit erhalten wurden. Danach wird ein Vergleich mit den entsprechenden DFT-Ergebnissen vorgenommen.

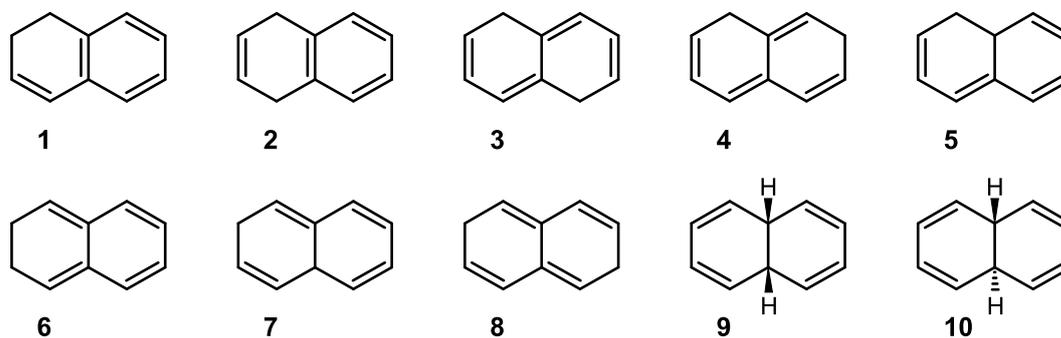


Abbildung 4.1.: Strukturen der *closed-shell*-Isomere von Dihydronaphthalin, $C_{10}H_{10}$.

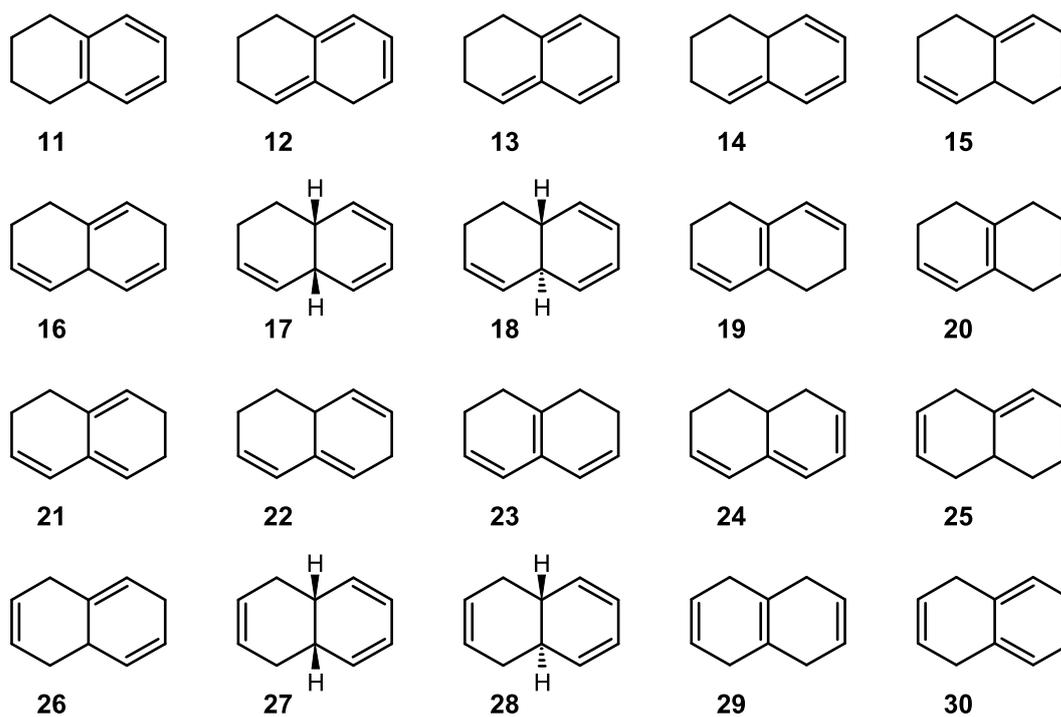


Abbildung 4.2.: Strukturen der *closed-shell*-Isomere von Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$.

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

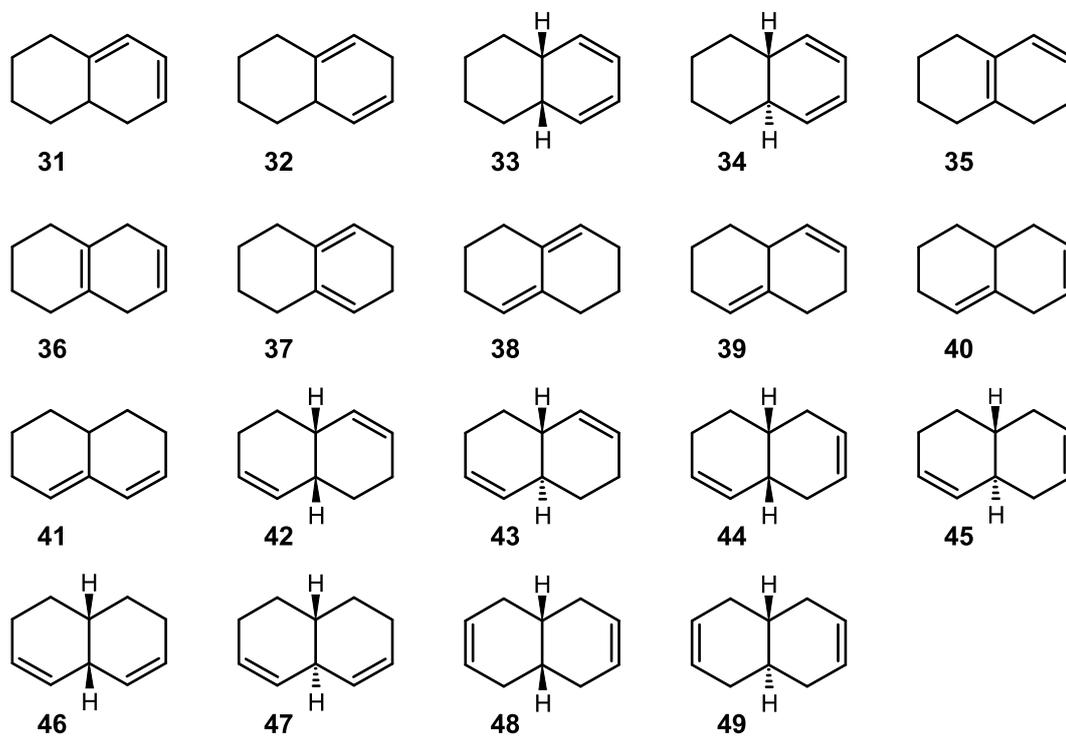


Abbildung 4.3.: Strukturen der *closed-shell*-Isomere von Hexahydronaphthalin, C₁₀H₁₄.

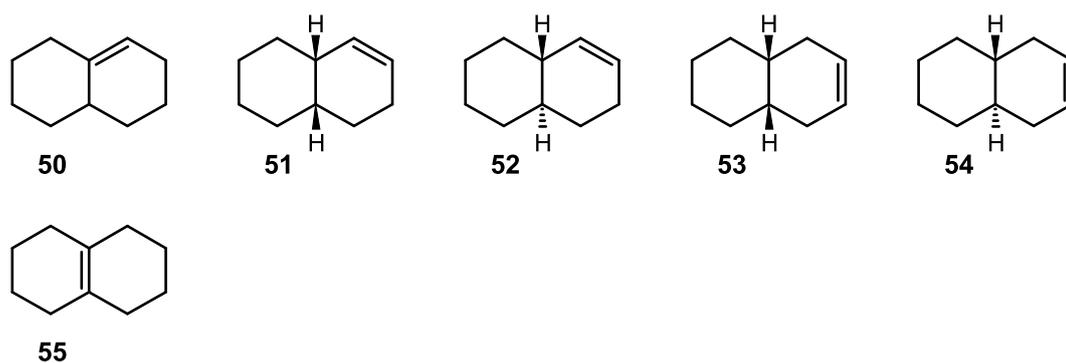


Abbildung 4.4.: Strukturen der *closed-shell*-Isomere von Octahydronaphthalin, C₁₀H₁₆.

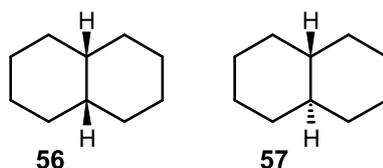


Abbildung 4.5.: Strukturen der *closed-shell*-Isomere von Decahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$.

CCSD(T)-Basissatzlimit

Die relativen Energien der untersuchten $C_{10}H_{10}$ -Moleküle erstrecken sich über einen Bereich von nahezu 200 kJ mol^{-1} , wobei die Isomere 1 und 2 deutlich stabiler sind als alle anderen. Bei diesen beiden Strukturen handelt es sich um die einzigen, die einen Benzolring aufweisen. Am energetisch ungünstigsten sind die Isomere 9 und 10. Hier sind die Wasserstoffatome so addiert, dass maximal zwei der vier Doppelbindungen miteinander konjugiert sind. Bei $C_{10}H_{12}$ wird ein ähnliches Verhalten beobachtet. Das stabilste Isomer 11 enthält als einziges einen Benzolring und ist etwa 100 kJ mol^{-1} niedriger in der Energie als die restlichen Isomere. Die relativen Energien der $C_{10}H_{14}$ - und $C_{10}H_{16}$ -Isomere sind jeweils sehr ähnlich und liegen in einem Bereich von 35 kJ mol^{-1} beziehungsweise 20 kJ mol^{-1} . Die Energien der vollständig hydrierten Moleküle, *cis*- und *trans*-Decalin (56 und 57), unterscheiden sich um etwa 10 kJ mol^{-1} .

Vergleich mit DFT

Zur einfacheren Auswertung der DFT-Ergebnisse und zum Vergleich mit den berechneten Benchmark-Werten wurden die relativen Energien für $C_{10}H_{10}$, $C_{10}H_{12}$, $C_{10}H_{14}$ und $C_{10}H_{16}$ graphisch aufgetragen. Aus den Abbildungen 4.6–4.9 ist ersichtlich, dass alle getesteten DFT-Methoden den gleichen Trend zeigen. Verglichen mit dem CCSD(T)-Basissatzlimit neigt DFT generell dazu, die relativen Isomerenergien zu überschätzen. Je größer die relativen Energien sind, desto größer ist dabei die Abweichung zum Referenzwert. Im Bereich bis 30 kJ mol^{-1} beträgt die Abweichung 10 kJ mol^{-1} und im Bereich zwischen 100 und 200 kJ mol^{-1} beträgt sie 25 kJ mol^{-1} . Die energetische Reihenfolge der Isomere kann mit einer Genauigkeit von 10 kJ mol^{-1} vorhergesagt werden. Ein Vergleich der verschiedenen DFT-Methoden zeigt, dass keines der Funktionale deutlich besser abschneidet als die anderen. Sie liefern alle ähnliche Ergebnisse innerhalb weniger kJ mol^{-1} . Die Vergrößerung des Basissatzes von def2-SV(P) nach def2-TZVP ergibt kein konsistentes Verhalten im Hinblick auf die Ergebnisse. So verbessern sich die relativen Energien im Fall von $C_{10}H_{10}$, $C_{10}H_{12}$ und $C_{10}H_{14}$, während sie sich in den anderen beiden Fällen verschlechtern.

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

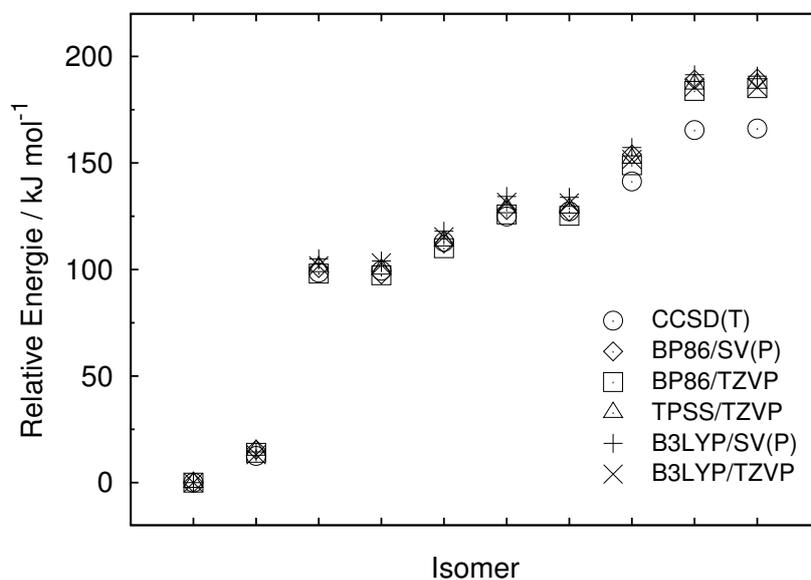


Abbildung 4.6.: Vergleich der relativen DFT-Energien mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit für C₁₀H₁₀ (zur Reihenfolge der Isomere siehe Tabelle B.1 im Anhang).

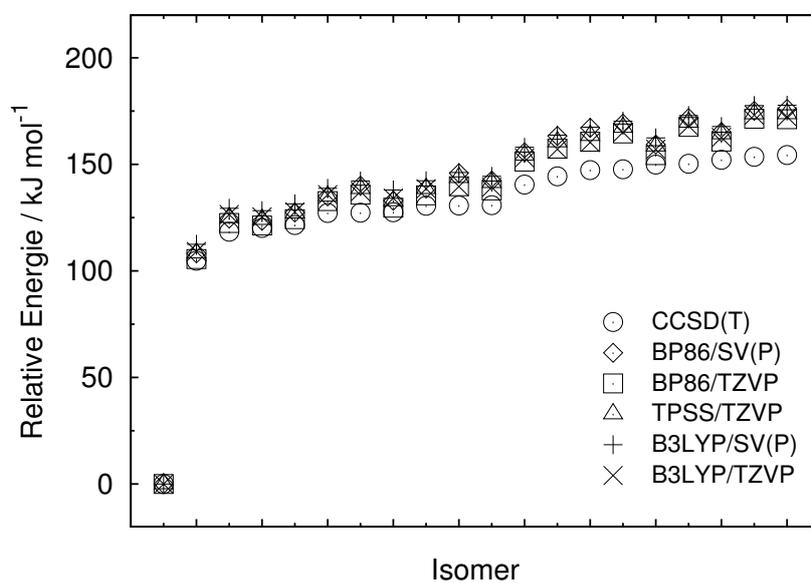


Abbildung 4.7.: Vergleich der relativen DFT-Energien mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit für C₁₀H₁₂ (zur Reihenfolge der Isomere siehe Tabelle B.2 im Anhang).

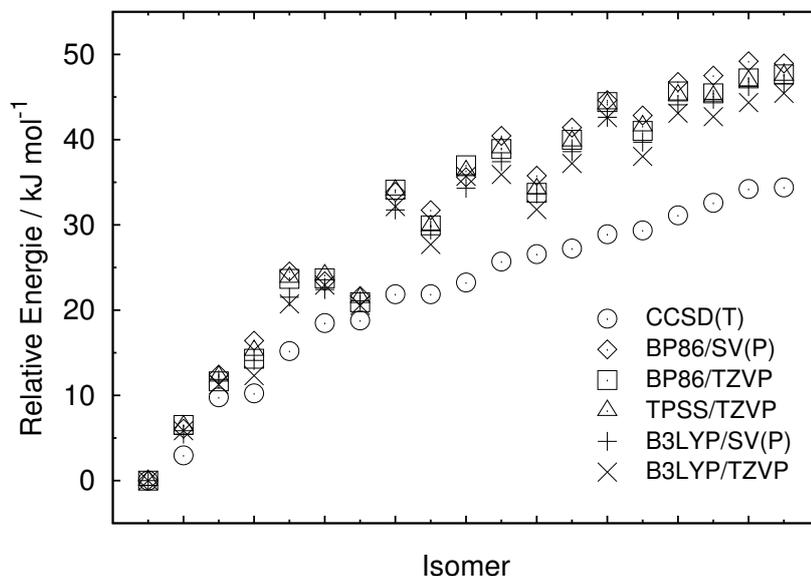


Abbildung 4.8.: Vergleich der relativen DFT-Energien mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit für $C_{10}H_{14}$ (zur Reihenfolge der Isomere siehe Tabelle B.3 im Anhang).

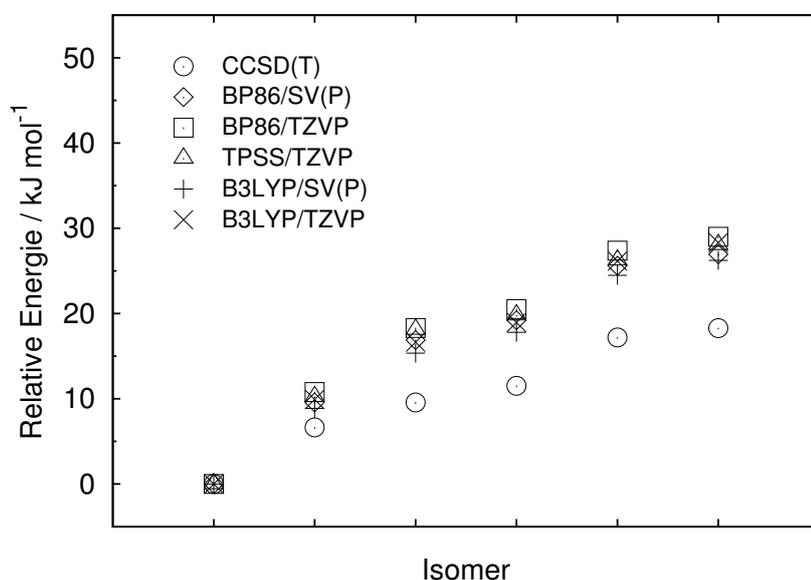


Abbildung 4.9.: Vergleich der relativen DFT-Energien mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit für $C_{10}H_{16}$ (zur Reihenfolge der Isomere siehe Tabelle B.4 im Anhang).

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

Jedoch sind die Abweichungen, die mit der Vergrößerung der Basis einhergehen, jeweils kleiner als 5 kJ mol^{-1} .

Insgesamt zeigen die durchgeführten Untersuchungen, dass alle getesteten Dichtefunktionale gleichermaßen für die Berechnung von relativen Energien geeignet sind. Im Hinblick auf die Größe der Systeme, die letztendlich berechnet werden sollen, also Fullerenhydride, bietet es sich an, das Funktional auszuwählen, welches mit dem geringsten Rechenaufwand verbunden ist. Von den getesteten Funktionalen ist das BP86-Funktional das effizienteste. Der Vergleich der Basissätze legt nahe, dass die kleinere def2-SV(P)-Basis für die Berechnung ausreicht. Um sicherzugehen, dass dies auch bei den räumlich ausgedehnten Fullerenen gewährleistet ist, wurden zusätzlich Testrechnungen an C_{60} -Hydriden durchgeführt. Diese werden in Kapitel 5.2 diskutiert.

4.3. Hydrierungsenergien

Die zweite Aufgabe bestand darin, die verschiedenen Dichtefunktionale hinsichtlich ihrer Eignung zur Berechnung von Hydrierungsenergien zu überprüfen. Dazu wurden zwei Reaktionswege näher betrachtet, jeweils einer für Benzol und einer für Naphthalin.

Bei der Auswahl der zu untersuchenden Hydrierungsprodukte von Benzol wurde wie bei Naphthalin verfahren, das heißt es wurden nur Strukturen mit einer geraden Anzahl von Wasserstoffatomen berücksichtigt, die zudem *closed-shell*-Fälle sind. Die möglichen Hydrierungswege für Benzol verlaufen damit über Cyclohexa-1,3-dien (Abbildung 4.10, Reaktion a) oder Cyclohexa-1,4-dien (Reaktion b) zu Cyclohexen und ergeben schließlich Cyclohexan (Reaktionen c–e). Für Naphthalin wurde der energetisch günstigste Reaktionsweg ausgewählt, der in *trans*-Decalin resultiert (Reaktionen f–k). Dieser verläuft über das jeweils stabilste Isomer aller Zusammensetzungen mit Ausnahme von $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Das energetisch günstigste $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ -Isomer kann nicht aus dem auffallend stabilen Isomer von $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ gebildet werden. Stattdessen ist das drittstabilste Isomer von $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ an der Reaktion beteiligt, welches allerdings nur 10 kJ mol^{-1} ungünstiger ist und damit immer noch zu den stabilsten Isomeren gehört.

Bei den betrachteten Hydrierungen handelt es sich um Reaktionen, die der schrittweisen Addition von jeweils zwei Wasserstoffatomen entsprechen. Die zugehörigen Reaktionsenergien werden demzufolge berechnet als

$$E = E(\text{C}_n\text{H}_{2x+2}) - E(\text{C}_n\text{H}_{2x}) - 2 \times E(\text{H}) . \quad (4.4)$$

E entspricht auch der Bindungsenergie der zwei neu addierten Wasserstoffatome, wobei die Hälfte dieses Wertes die durchschnittliche Stärke einer der beiden C–H-Bindungen definiert. Innerhalb eines Reaktionswegs gibt die Reaktionsenergie der

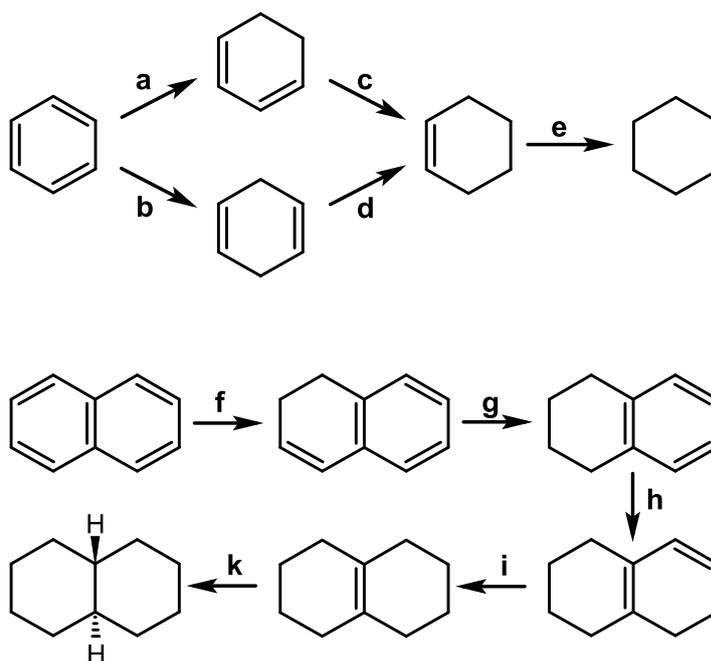


Abbildung 4.10.: Ausgewählte Reaktionswege für die schrittweise Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (Reaktionen a–e) und von Naphthalin zu *trans*-Decalin (Reaktionen f–k).

einzelnen Schritte Auskunft über die Reaktivität der beteiligten Moleküle. Zeigt ein Reaktionsschritt eine vergleichsweise niedrige Energie, dann ist damit eine niedrige Reaktivität und somit hohe Stabilität der Reaktanden verbunden. Entsprechendes gilt im umgekehrten Fall. Damit ermöglicht die Analyse der Bindungsenergien die Identifizierung besonders stabiler Strukturen im Reaktionsweg. Dieser Zusammenhang wird später bei der Hydrierung von Fullerenen von Bedeutung sein.

Die Reaktionsenergien für die zu untersuchenden Reaktionen a–e und f–k wurden gemäß Gleichung (4.4) berechnet. Die Ergebnisse, die mit den verschiedenen Methoden erhalten wurden, sind in Tabelle 4.1 für Benzol zusammengestellt. Die entsprechenden Werte für Naphthalin finden sich in Tabelle 4.2.

CCSD(T)-Basissatzlimit

Die Reaktionsenergie für die Addition des ersten Wasserstoffpaars an Benzol beträgt etwa 460 kJ mol^{-1} . Die weitere Addition bis zur vollständigen Hydrierung ergibt dagegen Bindungsenergien von jeweils etwa 600 kJ mol^{-1} . Der Unterschied besteht darin, dass im ersten Reaktionsschritt das aromatische System zerstört wird. Der Verlust an Delokalisierungsenergie zieht dann eine Verminderung der

4. Benchmark-Rechnungen an Benzol und Naphthalin

Tabelle 4.1.: Reaktionsenergien für die schrittweise Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (in kJ mol^{-1}).

Reaktion	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP	
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
a	459.65	435.13	447.65	434.52	445.69	424.77	437.76
b	459.61	433.30	446.54	432.73	444.23	424.49	438.25
c	600.54	585.77	593.90	588.59	595.42	579.38	587.42
d	600.58	587.61	595.01	590.39	596.88	579.66	586.93
e	607.00	594.78	600.73	597.72	602.45	587.68	593.41

Tabelle 4.2.: Reaktionsenergien für die schrittweise Hydrierung von Naphthalin zu *trans*-Decalin (in kJ mol^{-1}).

Reaktion	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP	
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
f	509.15	483.45	495.13	483.93	494.25	474.96	486.97
g	591.42	573.17	581.87	575.78	583.00	566.47	574.97
h	471.13	445.41	457.25	445.07	455.58	435.37	447.60
i	601.89	584.14	592.40	587.13	593.97	577.96	585.94
k	598.89	578.09	582.48	581.00	584.49	572.41	576.69

Reaktionsenergie nach sich. Ähnliches wird bei der Hydrierung von Naphthalin beobachtet. Die Addition der ersten Wasserstoffatome erfolgt mit einer Bindungsenergie von etwa 510 kJ mol^{-1} , die Addition an $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ (Isomer mit einem Benzolring) ergibt etwa 470 kJ mol^{-1} . Für die restlichen Reaktionsschritte ergeben sich ähnliche Bindungsenergien wie bei den entsprechenden Reaktionen bei Benzol (etwa 600 kJ mol^{-1}). Aus dem Verlauf der Bindungsenergien kann dann geschlossen werden, dass es sich bei 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin um eine besonders stabile Struktur im Reaktionsweg handelt.

Vergleich mit DFT

Verglichen mit dem CCSD(T)-Basissatzlimit werden die Hydrierungsenergien von allen untersuchten DFT-Methoden unterschätzt. Die größten Fehler treten dann

4.3. Hydrierungsenergien

auf, wenn die Wasserstoffaddition an ein aromatisches System erfolgt. Dies ist der Fall für die Reaktionen a und b (Addition an Benzol) und für die Reaktionen f und h (Addition an Naphthalin sowie an 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin). Für alle Funktionale wurde zudem der Einfluss der Basissatzgröße überprüft. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse deutlich besser werden, wenn anstatt der kleinen def2-SV(P)-Basis der größere def2-TZVP-Basissatz verwendet wird. Die Verwendung des großen Basissatzes ist damit zur Berechnung von zuverlässigen Hydrierungsenergien unbedingt notwendig. Die Kombinationen BP86/def2-TZVP und TPSS/def2-TZVP liefern mit einer Abweichung von 1–4 % das beste Ergebnis. Dagegen schneiden alle anderen Kombinationen mit Abweichungen von 3–8 % schlechter ab. Im Hinblick auf den Rechenaufwand ist das BP86-Funktional dem TPSS-Funktional vorzuziehen. Die Methode, die zur Berechnung der Reaktionsenergien verwendet werden soll, ist somit BP86/def2-TZVP.

5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride

Die Bestimmung der Struktur außergewöhnlich stabiler Fullenderivate ist eine große Herausforderung für die Quantenchemie. Da für jede Zusammensetzung C_nX_m ($X = H, F, Cl, \dots$ und $m = 1, 2, \dots, n$) eines gegebenen Fullerenkäfigs C_n eine Vielzahl an Isomerstrukturen gebildet werden kann, ist bereits bei kleinen Fullerenen eine vollständige Untersuchung aller Derivatstrukturen selbst mit semiempirischen Methoden oder Kraftfeldern nicht mehr durchführbar. Daher ist die sinnvolle Einschränkung der zu berechnenden Isomere eine notwendige Voraussetzung für die Behandlung dieser Systeme.

In dieser Arbeit wurde eine Strategie entwickelt, mit der die Additionsmuster besonders stabiler Fullenderivate unter Verwendung von Dichtefunktionalmethoden auf systematische Weise bestimmt werden können. Diese Strategie ist grundsätzlich sowohl für Hydride als auch Halogenide anwendbar. Der Schwerpunkt wird im Weiteren jedoch ausschließlich bei den Hydriden liegen, für die auch die Benchmark-Rechnungen gemacht wurden. Da die Additionsmuster von hydrierten und fluorierten Fullerenen energetische Parallelen aufweisen [72], sind damit zusätzlich Aussagen über Fluoride möglich.

Im Mittelpunkt der erarbeiteten Methode steht ein Additionsschema, das die systematische, schrittweise Hydrierung eines Fullerenkäfigs ermöglicht. Dieses basiert auf einem thermodynamischen Verfahren, welches die Anzahl der zu untersuchenden Isomere drastisch verringert und eine Auswahl der energetisch günstigsten Isomere für jede betrachtete Zusammensetzung ergibt. Eine weitere Reduzierung des Rechenaufwands konnte durch eine Vorauswahl der Isomere mit Hilfe eines semiempirischen Ansatzes erreicht werden. Die Leistungsfähigkeit der vorgeschlagenen Methode wurde am Beispiel der Hydrierung des C_{60} -Moleküls überprüft. In diesem Zusammenhang wurde ein energetisch günstiger Reaktionsweg zur Bildung von $C_{60}H_{36}$ bestimmt, wobei die Additionsmuster der besonders stabilen Strukturen durch den Vergleich der Reaktionsenergien entlang des Reaktionswegs identifiziert werden konnten.

Die einzelnen Schritte von der Entwicklung der Strategie bis hin zur Validierung werden in diesem Kapitel ausführlich beschrieben und diskutiert. Zuvor wird noch auf eine empirische Regel zur Vorhersage stabiler Additionsmuster von non-IPR-Fullerenen eingegangen.

5.1. Empirische Regeln

Bisher wurden zur Vorhersage der Additionsmuster besonders stabiler Fullenderivate hauptsächlich Erfahrungswerte herangezogen. Auf der Grundlage von theoretischen Untersuchungen an $C_{24}H_{2x}$ ($x = 1-12$) [73] und $C_{36}H_{2x}$ ($x = 1, 2, 3$) wurde von Fowler *et al.* eine empirische Regel für die Addition an non-IPR-Fullerene vorgeschlagen [74]. Diese beruht auf der Einteilung der Kohlenstoffatome in Gruppen mit unterschiedlicher Reaktivität, basierend auf der Größe der drei Ringe, die am jeweiligen Kohlenstoffatom zusammentreffen (Hexagon, H oder Pentagon, P). Die Addition an ein non-IPR-Fulleren ergibt demnach den größten Energiegewinn, wenn die Kohlenstoffatome in der Reihenfolge PPP > PPH > PHH > HHH abgesättigt werden.

Die Untersuchungen an C_{24} ergaben zum Beispiel, dass im stabilsten $C_{24}H_{12}$ -Isomer alle 12 vorhandenen PPP-Stellen abgesättigt sind, während die restlichen 12 PPH-Stellen frei bleiben. Anhand der Berechnung der Reaktionsenergien entlang des Reaktionswegs zu $C_{24}H_{12}$ und der Addition weiterer Wasserstoffatome konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergien für die Addition an die reaktiveren Stellen größer sind und ein Sprung zu kleineren Energien auftritt, wenn die weniger reaktiven Stellen hydriert werden. Die Bildung eines Derivats, in dem die angesprochenen 12 Kohlenstoffatome besetzt sind, sollte also energetisch günstig sein. Das vor wenigen Jahren isolierte $C_{50}Cl_{10}$ -Molekül ist ein weiteres Beispiel, welches im Einklang mit der oben genannten Regel steht. Der zugrunde liegende C_{50} -Käfig besitzt 10 PPH- sowie 40 PHH-Stellen und die Charakterisierung des Produkts ergab, dass alle PPH-Stellen mit Chloratomen abgesättigt sind.

Ein Nachteil dieser Regel ist jedoch, dass sie nur auf klassische Fullerene angewendet werden kann und daher keine Aussagen für Fullerene gemacht werden können, die zum Beispiel einen Siebenring besitzen. Zudem wird nicht berücksichtigt, dass sich die Reaktivität einzelner Kohlenstoffatome ändert, wenn bereits Addition an einigen Stellen stattgefunden hat. Bei den erwähnten Fullerenen handelt es sich außerdem um Moleküle, die eine vergleichsweise hohe Symmetrie aufweisen (C_{24} hat D_{6d} -Symmetrie und C_{50} hat D_{5h} -Symmetrie). Es ist daher fraglich, ob die Verhältnisse bei Fullerenkäfigen mit niedriger Symmetrie ähnlich einfach sind. Dies kann jedoch nur anhand umfassender Rechnungen überprüft werden.

5.2. Systematische Hydrierung von Fullerenen

Das größte Problem im Hinblick auf eine theoretische Untersuchung der Hydrierung von Fullerenen ist die immense Anzahl an Strukturisomeren, die für jede gegebene Zusammensetzung gebildet werden können. Ein Fullerenkäfig C_n kann Hydrierungsprodukte mit einer Anzahl von 1 bis n addierten Wasserstoffatomen

5.2. Systematische Hydrierung von Fullerenen

ergeben, wobei diese an der Außenseite (Exohydrierung) oder an der Innenseite (Endohydrierung) des Käfigs gebunden sein können.

Kraftfeldberechnungen von Saunders haben zum Beispiel ergeben, dass bei den energetisch günstigsten Strukturen von $C_{60}H_{60}$ einige Wasserstoffatome an der Innenseite des Käfigs gebunden sind [75]. Allerdings ist bisher nicht geklärt, ab welchem Hydrierungsgrad die Endohydrierung gegenüber der Exohydrierung begünstigt ist oder zumindest konkurrenzfähig wird. Bei niedriger bis mittlerer Wasserstoffbedeckung kann jedoch davon ausgegangen werden, dass die Reaktion an der Außenseite des Käfigs bevorzugt wird. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf genau diesen Zusammensetzungen und nicht bei den Produkten mit hohen Bedeckungsgraden. Deshalb ist es ausreichend, im Weiteren nur Exohydrierungsprodukte zu berücksichtigen. Des Weiteren handelt es sich bei Strukturen mit einer ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen um Radikale, die gewöhnlich einen Dublettzustand aufweisen. Diese Moleküle sind sehr reaktiv und es wird erwartet, dass sie unter experimentellen Bedingungen nicht als Produkte gebildet werden. Im Folgenden werden daher nur Exohydrierungsprodukte C_nH_{2x} mit einer geraden Anzahl von addierten Wasserstoffatomen betrachtet ($2x = 2, 4, \dots$).

Mit diesen Einschränkungen ist die maximale Anzahl I an möglichen Produktisomeren C_nH_{2x} eines Fullerenes C_n gegeben als

$$I = \binom{n}{2x} = \frac{n!}{(2x)!(n-2x)!} . \quad (5.1)$$

Für bestimmte Zusammensetzungen kann I demnach sehr große Werte annehmen. So liegt die Anzahl der Isomere für $C_{60}H_{18}$ im Bereich von 10^{14} . Selbst die Berücksichtigung von Symmetrie und enantiomeren Strukturen kann diese Größenordnung nicht bedeutend reduzieren. Deshalb ist die Berechnung aller Isomerstrukturen nicht durchführbar, abgesehen von den Fällen, für die $2x$ sehr klein ist oder nahe bei n liegt.

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stehen ausschließlich die energetisch günstigsten Hydrierungsprodukte. Um die Anzahl der Isomere zu reduzieren, wurde die Hydrierungsreaktion als schrittweise Addition von je zwei Wasserstoffatomen angenommen. Weiterhin wurde ein Auswahlverfahren angewendet, welches eine Population der thermodynamisch stabilsten Strukturen für jede Zusammensetzung C_nH_{2x} bestimmt. Dabei wurde zusätzlich die Annahme gemacht, dass die stabilsten Strukturen jeder Zusammensetzung C_nH_{2x} aus den stabilsten Strukturen von C_nH_{2x-2} durch Addition zweier Wasserstoffatome erhalten werden können. Dann genügt es, zunächst alle möglichen Strukturen für C_nH_2 zu berechnen und nur mit den stabilsten fortzufahren, um einen Satz an C_nH_4 -Strukturen zu erhalten. Von diesen werden wiederum nur die energetisch günstigsten berücksichtigt, um eine Auswahl an C_nH_6 -Strukturen abzuleiten. Durch dieses iterative Schema reduziert

5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride

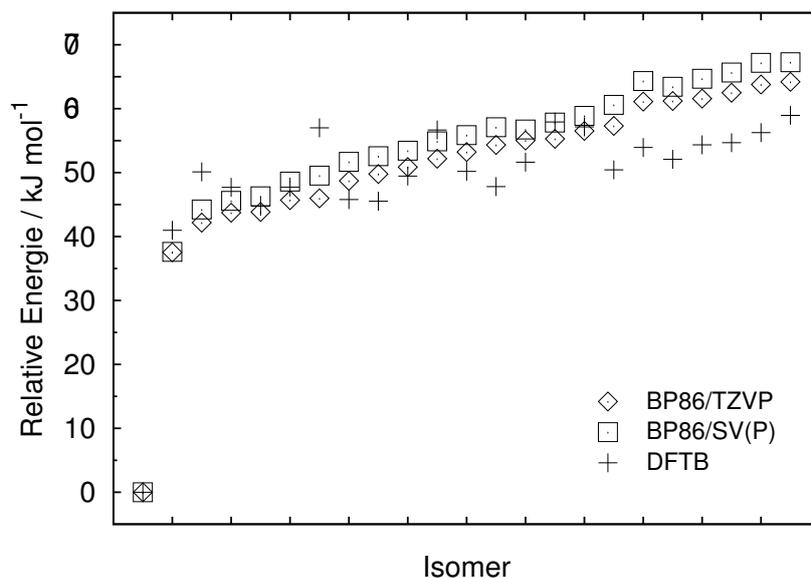


Abbildung 5.1.: Vergleich der relativen Energien ausgewählter C₆₀H₁₈-Isomere. Die Isomere sind entsprechend den mit BP86/TZVP berechneten Energien angeordnet.

sich die Anzahl der zu berechnenden Isomere enorm. Jedoch sind es immer noch zu viele Strukturen, um allein im Rahmen von Dichtefunktionaltheorie bewältigt zu werden. Daher ist es notwendig, eine Vorauswahl anhand einer einfacheren und vor allem schnelleren Methode zu treffen, um dann nur die relevanten Strukturen einer DFT-Rechnung zu unterziehen.

Für die Vorauswahl wurde die DFTB-Methode verwendet. Diese Methode wurde in der Vergangenheit bereits auf eine Vielzahl chemischer Systeme, einschließlich Fullerenen, angewendet. Für relative Isomerenergien von Fullerenen liefern beide DFTB-Ansätze (non-SCC und SCC) nahezu gleich gute Ergebnisse [76]. Es wird angenommen, dass Ladungsfluktuationen bei Fullerenhydriden zwar zunehmen, aber dennoch klein genug sind, um im Rahmen der non-SCC-Methode beschrieben werden zu können.

Die Eignung der non-SCC-DFTB-Methode wurde für verschiedene Hydrierungsgrade getestet, indem ein Vergleich der relativen Isomerenergien für C₆₀H_{2x} (2x = 4, 6, 10, 18, 28) mit den entsprechenden DFT-Energien vorgenommen wurde. Als stellvertretendes Beispiel sind in Abbildung 5.1 die Ergebnisse des Vergleichs für C₆₀H₁₈ dargestellt. Hier werden die relativen DFTB-Energien mit DFT-Energien verglichen, die mit dem BP86-Funktional in Kombination mit zwei verschiedenen Basissätzen erhalten wurden. Zunächst ist ersichtlich, dass beide DFT-Werte innerhalb von 5 kJ mol⁻¹ übereinstimmen. Das bedeutet, dass für die Berechnung

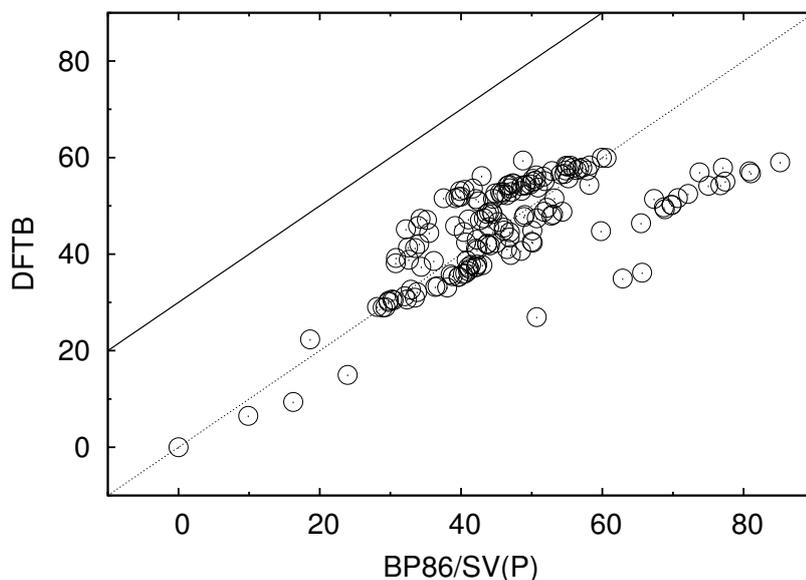


Abbildung 5.2.: Vergleich von relativen DFTB- und DFT-Energien für $C_{60}H_{10}$ -Isomere (in kJ mol^{-1}). Die Bedeutung der eingezeichneten Linien ist im Text erklärt.

der relativen Energien der kleinere Basissatz def2-SV(P) ausreicht, was auch in Einklang mit den Benchmark-Rechnungen steht. Die DFTB-Energien sind um die DFT-Werte gestreut, das heißt sie zeigen Abweichungen zu höheren und niedrigeren Energien. Um die Methode für die Vorauswahl verwenden zu können, ist es wichtig, dass energetisch günstige Isomere nicht mit zu hohen Energien vorhergesagt und dann versehentlich aussortiert werden. Deshalb wurde für alle untersuchten Zusammensetzungen ($2x = 4, 6, 10, 18, 28$) die Abweichung von DFTB- und DFT-Energien bestimmt. Hierzu wurden beide Energien gegeneinander aufgetragen wie es in Abbildung 5.2 für $2x = 10$ dargestellt ist. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die Werte, für die $DFT = DFTB$ gilt. Es zeigt sich, dass für die zuverlässige Vorhersage der Isomere mit relativen DFT-Energien bis zu $y \text{ kJ mol}^{-1}$ ein Energiebereich von $y + 30 \text{ kJ mol}^{-1}$ in den DFTB-Rechnungen berücksichtigt werden muss. Dies gilt für $y \leq 30$ und ist in Abbildung 5.2 als durchgezogene Linie dargestellt. Alle Isomere liegen unterhalb diesem Grenzwert. Für $y > 30$ wird die Übereinstimmung zwischen DFTB und DFT zunehmend schlechter, was die Vorauswahl im relevanten Energiebereich jedoch nicht beeinflussen sollte.

Zusammengefasst wurde die folgende Vorgehensweise für die Hydrierung eines Fulleren C_n ausgearbeitet. Die Strategie besteht darin, die Wasserstoffaddition schrittweise vorzunehmen, wie es in Abbildung 5.3 am Beispiel des C_{60} -Moleküls schematisch illustriert ist. Zuerst werden alle möglichen C_nH_2 -Strukturen generiert

5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride

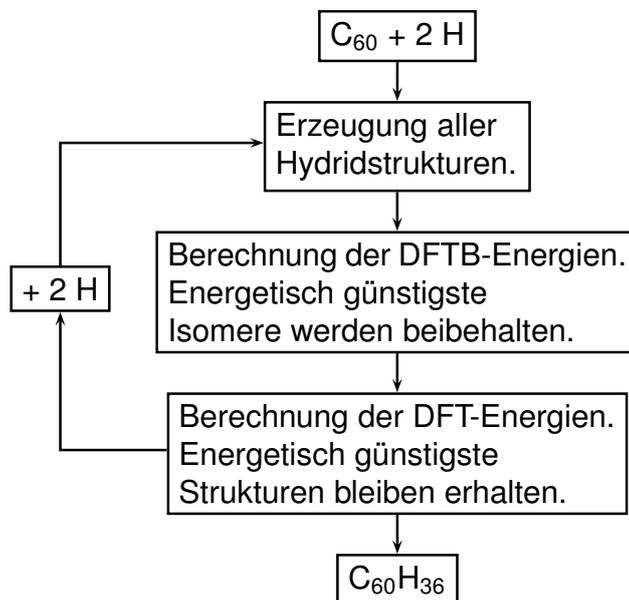


Abbildung 5.3.: Schematische Darstellung der schrittweisen Wasserstoffaddition an ein C_{60} -Molekül bis zur Bildung von $C_{60}H_{36}$.

und die entsprechenden DFTB-Energien berechnet. Für die stabilsten Strukturen bis zu einer relativen Energie von beispielsweise 60 kJ mol^{-1} werden die DFT-Energien bestimmt. Die thermodynamisch stabilsten Strukturen bis 30 kJ mol^{-1} werden einem neuen Additionszyklus unterworfen. Dazu wird die Position der bereits addierten Wasserstoffatome festgehalten und es werden zwei weitere Wasserstoffatome in allen möglichen Kombinationen addiert. Anhand von DFTB-Rechnungen werden die energetisch günstigsten C_nH_4 -Strukturen vorausgewählt und dann mit DFT berechnet. Die stabilsten Isomere durchlaufen dann einen erneuten Additionszyklus. Diese Prozedur wird solange wiederholt, bis der gewünschte Hydrierungsgrad erreicht ist.

5.3. Test an C_{60}

In diesem Abschnitt wird die Anwendung der entwickelten Strategie auf das C_{60} -Molekül vorgestellt. Dieses Molekül wurde deshalb ausgewählt, weil sämtliche seiner hydrierten und fluorierten Derivate bereits experimentell als auch quantenchemisch untersucht worden sind. Die Hydrierung von C_{60} dient somit als Test für die vorgeschlagene Vorgehensweise. Zudem wird anhand dieses Beispiels demonstriert,

wie die besonders stabilen Isomere identifiziert werden können. Die Struktur des C_{60} -Moleküls ist im Anhang in Abbildung C.1 als Schlegel-Diagramm dargestellt. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome entspricht den IUPAC-Empfehlungen aus dem Jahr 2005 [15]. Sie wird zur Kennzeichnung der Stellen verwendet, an welche die Wasserstoffatome addieren.

Details der Rechnungen

DFT-Rechnungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [42], DFTB-Rechnungen mit dem Programm DEMON [77] ausgeführt.

Die Startgeometrien der Fullerenhydride wurden ausgehend vom C_{60} -Käfig erzeugt, indem radial projizierte Wasserstoffatome mit einem C–H-Bindungsabstand von $2.2 a_0$ hinzugefügt wurden. Die Geometrien wurden sowohl auf DFTB- als auch auf DFT-Niveau ohne Symmetrieeinschränkungen vollständig optimiert.

Bei den DFTB-Rechnungen wurde für die Konvergenz des Gradienten ein Wert von $10^{-4} E_h a_0^{-1}$ gewählt und die erhaltenen optimierten Strukturen wurden als Startgeometrien für die nachfolgenden Dichtefunktionalberechnungen verwendet.

Die Berechnung der relativen DFT-Energien erfolgte mit BP86 und einem def2-SV(P)-Basissatz unter Verwendung der voreingestellten Konvergenzkriterien des Programms. Für die Berechnung der Reaktionsenergien wurden die relevanten Strukturen sowohl mit BP86 als auch TPSS in Kombination mit einem def2-TZVP-Basissatz weiter optimiert. Die Parameter dieser Rechnungen wurden so gewählt, dass eine höhere Genauigkeit erzielt wurde (Quadraturgitter $m5$, Konvergenzkriterien für SCF-Energie und Gradient $10^{-8} E_h$ und $10^{-5} E_h a_0^{-1}$, sowie Berücksichtigung der Ableitungen der Gewichtungsfunktion bei der Gradientenberechnung). Bei allen DFT-Rechnungen wurde die RI-J-Näherung unter Verwendung entsprechender Auxiliärbasissätze angewendet.

Ergebnisse

Tabelle 5.1 enthält eine Übersicht mit der Anzahl der Isomere, die in den einzelnen Additionszyklen untersucht wurden. Hier sind auch die Energiegrenzwerte angegeben, anhand derer festgelegt wurde, wie viele Isomere mit DFT zu berechnen sind beziehungsweise welche Isomere für einen weiteren Zyklus in Betracht kommen. Abgesehen von wenigen Ausnahmen ($2x = 2, 4, 6$) wurden DFTB-Isomere mit einer relativen Energie bis zu 60 kJ mol^{-1} für DFT-Rechnungen berücksichtigt und DFT-Isomere bis zu 30 kJ mol^{-1} einem weiteren Additionszyklus unterworfen. Mit diesen Vorgaben verbleiben nach jeder Addition ungefähr 10 bis 25 Strukturen. Bei einer Anzahl von $2x = 18$ addierten Wasserstoffatomen nimmt die Zahl der mit DFT zu berechnenden Isomere stark ab. Entsprechend den festgelegten Kriterien verbleibt dann nur ein einziges $C_{60}H_{18}$ -Isomer, welches für eine weitere

5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride

Tabelle 5.1.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für C_{60} untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1770	$\xrightarrow{< 75}$	2	$\xrightarrow{< 50}$	2
4	2×1653	$\xrightarrow{< 60}$	11	$\xrightarrow{< 35}$	11
6	11×1540	$\xrightarrow{< 60}$	42	$\xrightarrow{< 35}$	23
8	23×1431	$\xrightarrow{< 60}$	97	$\xrightarrow{< 30}$	22
10	22×1326	$\xrightarrow{< 60}$	159	$\xrightarrow{< 30}$	10
12	10×1225	$\xrightarrow{< 60}$	126	$\xrightarrow{< 30}$	12
14	12×1128	$\xrightarrow{< 60}$	165	$\xrightarrow{< 30}$	13
16	13×1035	$\xrightarrow{< 60}$	191	$\xrightarrow{< 30}$	15
18	15×946	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 30}$	1
20	1×861	$\xrightarrow{< 60}$	7	$\xrightarrow{< 30}$	6
22	6×790	$\xrightarrow{< 60}$	45	$\xrightarrow{< 30}$	7
24	7×703	$\xrightarrow{< 60}$	55	$\xrightarrow{< 30}$	12
26	12×630	$\xrightarrow{< 60}$	58	$\xrightarrow{< 30}$	11
28	11×561	$\xrightarrow{< 60}$	65	$\xrightarrow{< 30}$	16
30	16×496	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 30}$	4
32	4×435	$\xrightarrow{< 60}$	19	$\xrightarrow{< 30}$	10
34	10×378	$\xrightarrow{< 60}$	15	$\xrightarrow{< 30}$	2
36	2×325	$\xrightarrow{< 60}$	1	$\xrightarrow{< 30}$	1

Addition in Frage kommt. Alle nachfolgenden Strukturen leiten sich daher von diesem einen Isomer ab. Im Bereich $18 < 2x < 28$ steigt die Zahl der verbleibenden Isomere zunächst an, nimmt jedoch danach wieder ab. Nach Addition von $2x = 36$ Wasserstoffatomen bleibt wiederum nur ein Isomer übrig.

Der nächste Schritt besteht in der Bestimmung eines energetisch günstigen Reaktionswegs, der zum verbleibenden $C_{60}H_{36}$ -Isomer führt. Dazu muss ermittelt werden, von welchen Strukturen dieses Isomer abstammt. Diese Analyse ergibt folglich alle Reaktionswege, die innerhalb der untersuchten Isomerenauswahl von C_{60} zu $C_{60}H_{36}$ führen. Von diesen wurde der energetisch günstigste ausgewählt und die entsprechenden Bindungsenergien gemäß Gleichung (4.4) berechnet. Der

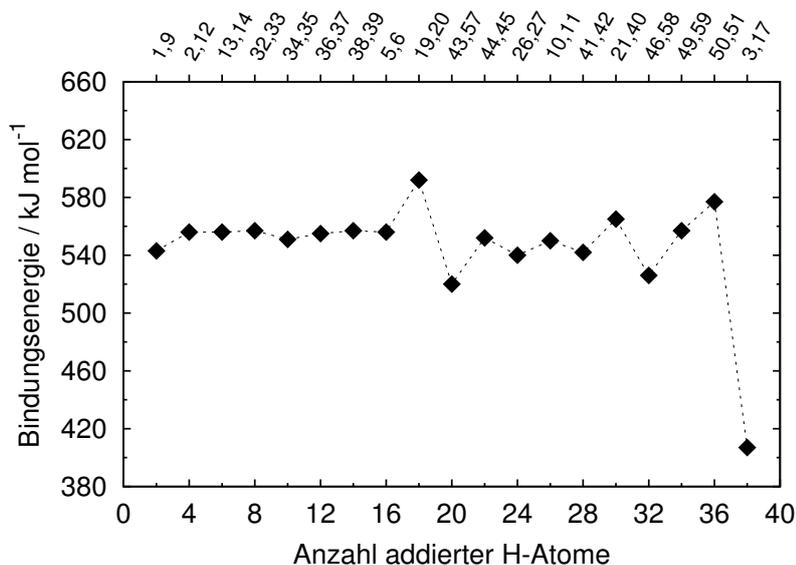


Abbildung 5.4.: Bindungsenergien für die schrittweise Wasserstoffaddition an C_{60} entlang des ausgewählten Reaktionswegs. Auf der zweiten x -Achse sind die Additionsstellen der jeweils neu hinzukommenden Wasserstoffatome angegeben. Zur Nummerierung der Kohlenstoffatome siehe Abbildung C.1.

Vergleich von BP86/def2-TZVP und TPSS/def2-TZVP ergab dabei eine Übereinstimmung der Bindungsenergien bis auf 2 kJ mol^{-1} . Im Weiteren werden daher nur die mit BP86 erhaltenen Ergebnisse diskutiert, welche in Abbildung 5.4 gegen die Anzahl der addierten Wasserstoffatome aufgetragen sind. Entlang der zweiten x -Achse sind zusätzlich die Kohlenstoffatome angegeben, die im entsprechenden Reaktionsschritt hydriert werden. Im Folgenden werden die im Reaktionsverlauf gebildeten Strukturen beschrieben und der Verlauf der Bindungsenergien diskutiert. Die Auswertung der Bindungsenergien entlang des Reaktionswegs erlaubt es dann, besonders stabile Strukturen zu identifizieren.

Die Hydrierungsreaktion beginnt an einer Bindung zwischen zwei Sechsringen und verläuft in Bezug auf die Wasserstoffadditionsstellen kettenförmig. Bei $2x = 8$ und 16 finden Verzweigungen statt und bei $2x = 18$ schließt sich die Kette zu einem Ring. Die Struktur dieses Isomers ist in Abbildung 5.5 als Schlegel-Diagramm (a) dargestellt. Die Kohlenstoffatome, an die der Wasserstoff gebunden ist, sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet. Das Molekül hat C_{3v} -Symmetrie, wobei die Wasserstoffatome um einen Benzolring herum angeordnet sind. Die entsprechenden Reaktionsenergien für die Reaktionsschritte bis $2x = 16$ liegen im Bereich von 550 kJ mol^{-1} . Bei $2x = 18$ ist die Energie dagegen viel höher (592 kJ mol^{-1}). Dieser Anstieg kann mit der Bildung der isolierten Benzoleinheit erklärt werden. Der

5. Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride

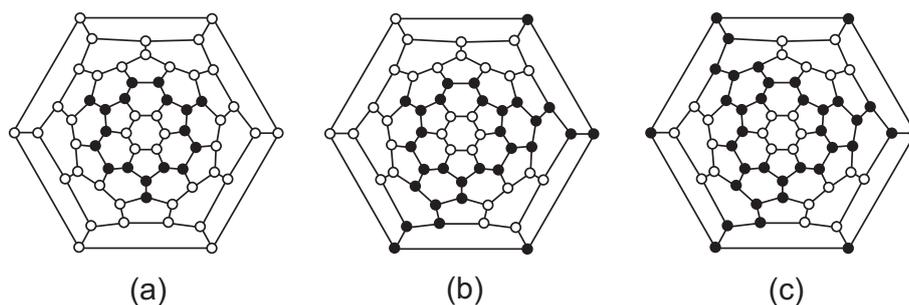


Abbildung 5.5.: Schlegel-Diagramme ausgewählter C_{60} -Hydride. (a) $C_{60}H_{18}$, (b) $C_{60}H_{30}$ und (c) $C_{60}H_{36}$. Kohlenstoffatome, die Wasserstoff binden, sind als schwarze Punkte dargestellt.

Energiegewinn, der mit der Delokalisierung der Elektronen verbunden ist, trägt zur Bindungsenergie derjenigen Wasserstoffatome bei, die den Ring und damit die Isolierung der Benzoleinheit vervollständigen. Es ist zu erwähnen, dass es im Bereich von $8 < 2x < 18$ einen zweiten energetisch günstigen Reaktionsweg gibt, entlang welchem eine Kette um den Äquator des Moleküls gebildet wird. Das zugehörige Isomer für $2x = 18$ ist energetisch jedoch so ungünstig, dass es nicht für den nächsten Additionszyklus berücksichtigt wurde.

Die Wasserstoffaddition an das verbleibende $C_{60}H_{18}$ -Isomer ist zunächst ungünstiger (520 kJ mol^{-1}), verläuft aber danach bis $2x = 28$ mit ähnlichen Reaktionsenergien wie zu Beginn ($540\text{--}550 \text{ kJ mol}^{-1}$). Bei $2x = 30$ zeigt die Energie ein kleines Maximum (565 kJ mol^{-1}). Die Struktur des entsprechenden $C_{60}H_{30}$ -Isomers ist in Abbildung 5.5 als Schlegel-Diagramm (b) dargestellt. Das Molekül besitzt C_2 -Symmetrie und weist zwei isolierte Benzolringe auf. Das letzte Maximum der Bindungsenergie liegt bei $2x = 36$. Hierbei handelt es sich um ein Isomer mit T -Symmetrie, wobei die nicht hydrierten Kohlenstoffatome vier separate Benzoleinheiten bilden (Schlegel-Diagramm (c) in Abbildung 5.5). Eine weitere Hydrierung würde im günstigsten Fall zu einer 1,4-Addition an einen der Benzolringe führen. Die zugehörige Reaktionsenergie ist mit 407 kJ mol^{-1} erheblich geringer als bei den bisherigen Additionen. Es ist denkbar, dass an diesem Punkt die Hydrierung an der Innenseite des Käfigs bevorzugt wird.

Der diskutierte Reaktionsweg zeigt damit insgesamt drei auffallende Strukturen hinsichtlich des Verlaufs der Bindungsenergien. Dabei handelt es sich um $C_{60}H_{18}$, $C_{60}H_{30}$ und $C_{60}H_{36}$. Diese Isomere zeigen eine vergleichsweise erhöhte Bindungsenergie bei ihrer Bildung und die Addition an diese Strukturen ist weniger günstig. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich um besonders stabile Isomere handelt. Ihr gemeinsames Merkmal ist die Ausbildung von isolierten Benzolringen. So enthält die Struktur von $C_{60}H_{18}$ einen Benzolring, bei $C_{60}H_{30}$ sind es zwei und bei $C_{60}H_{36}$ sind es vier Benzolringe.

Vergleich mit Literaturdaten

In dieser Studie wurden Hydrierungsprodukte bestimmt, die thermodynamisch besonders stabil sind und die daher unter entsprechenden experimentellen Bedingungen bevorzugt gebildet werden sollten. Im Folgenden wird ein Vergleich der theoretischen Vorhersagen mit den zur Verfügung stehenden experimentellen Daten vorgenommen. Die Strukturen der ersten beiden Moleküle im Reaktionsweg, $C_{60}H_2$ und $C_{60}H_4$, wurden experimentell von Henderson *et al.* charakterisiert [78, 79]. Ebenso wurde das beschriebene $C_{60}H_{18}$ -Isomer synthetisiert und charakterisiert [80]. Im Fall von $C_{60}H_{36}$ wurde ein Produktgemisch erhalten und das Isomer mit T -Symmetrie konnte nicht eindeutig identifiziert werden [81]. Jedoch wurde das entsprechende Fluorderivat $C_{60}F_{36}$ isoliert [82]. Damit zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment. Die Vorhersagen sind auch im Einklang mit früheren quantenchemischen Rechnungen. Es gibt beispielsweise einige Untersuchungen speziell zu $C_{60}H_{36}$ -Isomeren, die alle das T -Isomer als das energetisch günstigste bestimmen [83, 84]. Daraus wird geschlossen, dass das vorgeschlagene Schema mit iterativer Wasserstoffaddition und Analyse der Bindungsenergien durchaus geeignet ist, um nach besonders stabilen Zusammensetzungen von Fullerenhydriden zu suchen.

6. Hydrierung von C_{58}

Die Motivation zur Untersuchung von C_{58} ist darin begründet, dass zu diesem Fullereren einige aktuelle experimentelle Arbeiten vorliegen. So gelang in den letzten vier Jahren zum einen die Herstellung, Isolierung und Charakterisierung von $C_{58}F_{18}$, welches bei der Fluorierung von C_{60} als Zerfallsprodukt gebildet wurde [19]. Zum anderen konnten die nach der Fragmentierung von gasförmigem C_{60} entstandenen C_{58} -Moleküle erfolgreich auf einer Oberfläche aus Graphit (HOPG, *highly oriented pyrolytic graphite*) abgeschieden werden [20]. Die experimentellen Untersuchungen hierzu legen nahe, dass polymere Filme entstehen [21], die durch Deuterierung offensichtlich in einzelne Moleküle der Zusammensetzung $C_{58}D_x$ überführt werden können [23]. Während im Fall von $C_{58}F_{18}$ für das C_{58} -Isomer eine Struktur mit einem Siebenring zugeordnet werden konnte, ist nicht geklärt, welches Isomer beziehungsweise welche Isomere bei den Abscheidungsexperimenten entstehen. Es ist davon auszugehen, dass der Zugang zu C_{58} über die Fragmentierung von C_{60} oder C_{60} -Derivaten weitere experimentelle Studien anregen wird.

In diesem Kapitel wird eine quantenchemische Untersuchung von C_{58} -Hydriden vorgenommen. Ziel dabei ist die Identifizierung besonders stabiler Zusammensetzungen $C_{58}H_{2x}$. Dazu wird die in den vorhergehenden Kapiteln erarbeitete und an C_{60} getestete Methode auf zwei relevante C_{58} -Isomere angewendet. Die Information, welche Derivatzusammensetzungen außergewöhnlich stabil sind, ist für die Interpretation experimenteller Daten wichtig und kann möglicherweise dazu verwendet werden, zwischen den verschiedenen C_{58} -Isomeren zu unterscheiden. Eine umfassende theoretische Untersuchung zur Struktur und Stabilität von C_{58} -Derivaten lag bisher nicht vor.

6.1. Relevante C_{58} -Isomere: $C_{58}-C_s$ und $C_{58}-C_{3v}$

Für die Fragmentierung von C_{60} wurden zwei verschiedene Reaktionskanäle vorgeschlagen [85]. Diese sind in Abbildung 6.1 schematisch dargestellt. Durch Verlust einer C_2 -Einheit von C_{60} wird ein nichtklassisches C_{58} -Isomer mit einem Siebenring erhalten ($C_{58}-C_s$). Dieses lässt sich mittels Rotation einer C-C-Bindung in das klassische Isomer $C_{58}-C_{3v}$ überführen (SW, Stone-Wales-Umlagerung [86]). Zudem kann $C_{58}-C_{3v}$ auch aus einer umgelagerten C_{60} -Struktur durch C_2 -Verlust gebildet werden.

6. Hydrierung von C_{58}

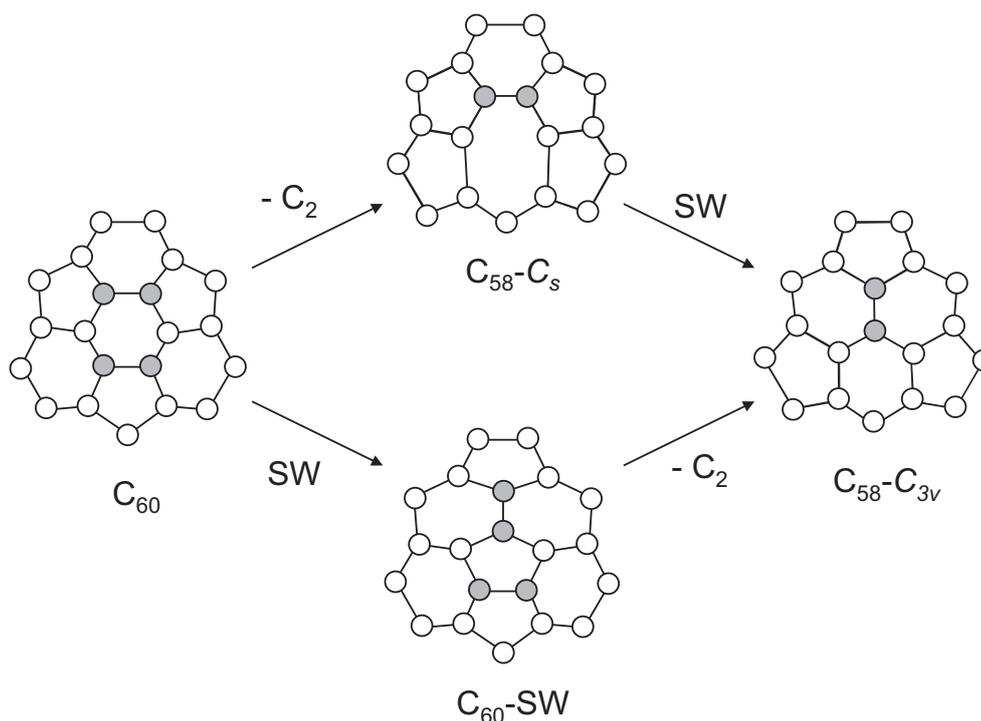


Abbildung 6.1.: Vorgeschlagene Zerfallswege für das C_{60} -Molekül [85]. Die Grafik zeigt einen Ausschnitt aus dem Fullerenkäfig, wobei die am Zerfall beziehungsweise die an der Stone-Wales-Umlagerung (SW) beteiligten Kohlenstoffatome grau unterlegt sind.

Die vollständigen Strukturen von $C_{58}-C_s$ und $C_{58}-C_{3v}$ sind im Anhang in den Abbildungen C.3 und C.4 als Schlegel-Diagramme dargestellt. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome wurde dabei entsprechend den IUPAC-Empfehlungen [15] vorgenommen. Zur Verdeutlichung der benachbarten Fünfringe sind diese mit grauer Farbe hervorgehoben. Die Struktur von $C_{58}-C_s$ weist zwei Ketten mit jeweils drei benachbarten Fünfringen auf und enthält somit vier Pentagon-Pentagon-Bindungen beziehungsweise acht Kohlenstoffatome, die je zwei Fünfringe miteinander verbinden. Es wird angenommen, dass diese Atome, im Folgenden auch als Pentagonstellen bezeichnet, am reaktivsten sind. Das Isomer $C_{58}-C_{3v}$ zeichnet sich durch drei Paare von Fünfringen aus und enthält damit nur sechs reaktive Kohlenstoffatome.

Dichtefunktionalrechnungen zeigen, dass beide Isomere energetisch im gleichen Bereich liegen, wobei das klassische Isomer etwa 20 kJ mol^{-1} stabiler ist [87]. Zudem hat eine Untersuchung aller 1205 möglichen klassischen C_{58} -Isomere ergeben, dass $C_{58}-C_{3v}$ hiervon die stabilste Struktur ist [88]. Dies bedeutet, dass die beiden vermutlich stabilsten C_{58} -Isomere direkt aus C_{60} gebildet werden können und

es ist damit sehr wahrscheinlich, dass sie in Experimenten vorliegen, die auf der Fragmentierung von C_{60} beruhen. Für diese beiden Isomere, $C_{58}-C_s$ und $C_{58}-C_{3v}$, wurde mit Hilfe der entwickelten Methode eine systematische Untersuchung der Hydrierungsprodukte durchgeführt.

Details der Rechnungen

Es wurde im Wesentlichen wie bei der Hydrierung von C_{60} vorgegangen und es wurden die gleichen technischen Spezifikationen für die Berechnung der relativen Energien und der Reaktionsenergien verwendet (siehe Kapitel 5). Die Reaktionsenergien wurden für alle ausgewählten Reaktionswege von C_{58} sowohl mit BP86/def2-TZVP als auch mit TPSS/def2-TZVP berechnet. Da beide Werte jeweils bis auf 3 kJ mol^{-1} übereinstimmen, werden im Folgenden nur die mit dem BP86-Funktional erhaltenen Ergebnisse diskutiert.

6.2. Hydrierung von $C_{58}-C_s$

In diesem Abschnitt wird die Hydrierung von $C_{58}-C_s$ untersucht. Hierfür musste zunächst überprüft werden, wie gut die DFTB-Methode für die Vorauswahl der Hydridstrukturen dieses C_{58} -Isomers geeignet ist. Dazu wurde wie bei C_{60} für verschiedene Hydrierungsgrade ein Vergleich der relativen DFTB- und DFT-Energien vorgenommen und ermittelt, wie groß der Energiebereich gewählt werden muss, damit keine wichtigen Hydridisomere aussortiert werden. Der Vergleich der Methoden ergab folgendes Ergebnis. Um korrekt vorherzusagen, welche Isomere gemäß DFT-Rechnungen im Bereich bis $y \text{ kJ mol}^{-1}$ liegen, muss bei den DFTB-Rechnungen der Bereich bis $y + 25 \text{ kJ mol}^{-1}$ berücksichtigt werden.

Im Rahmen der schrittweisen Hydrierung von $C_{58}-C_s$ wurden die Energiegrenzwerte für die DFTB- und DFT-Rechnungen dann folgendermaßen festgelegt. Im ersten Additionszyklus betragen sie 75 und 50 kJ mol^{-1} und für alle weiteren Zyklen 60 und 35 kJ mol^{-1} . Allerdings war bei $2x = 12, 14$ und 16 die Isomerenanzahl in diesem Energiebereich so groß, dass niedrigere Grenzwerte verwendet wurden (45 und 20 kJ mol^{-1}). Tabelle 6.1 enthält eine Übersicht mit allen Additionszyklen und der Anzahl der jeweils verbleibenden Strukturen. Die Zahl der Isomere nach jedem Additionszyklus variiert stark und ist bei $2x = 6, 18, 28$ und 34 vergleichsweise klein. Nach 34 addierten Wasserstoffatomen bleibt dabei nur ein einziges Isomer übrig.

Im nächsten Schritt wurde nach energetisch günstigen Reaktionswegen gesucht. Dazu wurden die angesprochenen Additionszyklen mit wenigen verbleibenden Isomeren herausgegriffen und es wurde untersucht, wie die entsprechenden Strukturen gebildet werden. Auf diese Weise konnten zwei Reaktionswege bestimmt werden.

6. Hydrierung von C_{58}

Tabelle 6.1.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für $C_{58}-C_s$ untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1653	$\xrightarrow{< 75}$	12	$\xrightarrow{< 50}$	8
4	8×1540	$\xrightarrow{< 60}$	11	$\xrightarrow{< 35}$	5
6	5×1431	$\xrightarrow{< 60}$	10	$\xrightarrow{< 35}$	3
8	3×1326	$\xrightarrow{< 60}$	31	$\xrightarrow{< 35}$	9
10	9×1225	$\xrightarrow{< 60}$	114	$\xrightarrow{< 35}$	20
12	20×1128	$\xrightarrow{< 45}$	132	$\xrightarrow{< 20}$	19
14	19×1035	$\xrightarrow{< 45}$	111	$\xrightarrow{< 20}$	17
16	17×946	$\xrightarrow{< 45}$	95	$\xrightarrow{< 20}$	12
18	12×861	$\xrightarrow{< 60}$	25	$\xrightarrow{< 35}$	4
20	4×780	$\xrightarrow{< 60}$	27	$\xrightarrow{< 35}$	12
22	12×703	$\xrightarrow{< 60}$	54	$\xrightarrow{< 35}$	13
24	13×630	$\xrightarrow{< 60}$	97	$\xrightarrow{< 35}$	23
26	23×561	$\xrightarrow{< 60}$	137	$\xrightarrow{< 35}$	24
28	24×496	$\xrightarrow{< 60}$	13	$\xrightarrow{< 35}$	4
30	4×435	$\xrightarrow{< 60}$	25	$\xrightarrow{< 35}$	10
32	10×378	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 35}$	5
34	5×325	$\xrightarrow{< 60}$	1	$\xrightarrow{< 35}$	1

Der erste davon ergibt das einzige $C_{58}-C_sH_{34}$ -Isomer als Produkt und verläuft über die stabilsten Isomere von $2x = 6$ und 28 sowie über das viertstabilste Isomer von $2x = 18$. Der zweite Reaktionsweg führt zu $C_{58}-C_sH_{28}$ und verläuft ebenfalls über das energetisch günstigste Isomer von $2x = 6$, ergibt dann aber das stabilste Isomer für $2x = 18$ und das zweitstabilste für $2x = 28$. Die Reaktionsenergien der schrittweisen Hydrierung wurden für beide Reaktionswege gemäß Gleichung (4.4) berechnet. Die erhaltenen Ergebnisse werden im Folgenden zusammen mit den gebildeten Additionsmustern diskutiert.

6.2.1. Additionsmuster in Reaktionsweg 1

Die berechneten Hydrierungsenergien für den ersten Reaktionsweg sind in Abbildung 6.2(a) gegen die Anzahl der addierten Wasserstoffatome aufgetragen. Auf der zweiten x -Achse ist angegeben, an welche Kohlenstoffatome die jeweils neu hinzugekommenen Wasserstoffatome binden.

Die ersten beiden Wasserstoffatome reagieren mit den Pentagonstellen, die zugleich Teil des Siebenrings sind. Diese Struktur ist die stabilste, die für die Zusammensetzung $C_{58}-C_sH_2$ gefunden wurde. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die entsprechenden Kohlenstoffatome die reaktivsten Stellen des Fullerenkäfigs sind. Die Reaktionsenergie ist mit nahezu 660 kJ mol^{-1} deutlich höher als die Energien, die bei der Hydrierung von C_{60} beobachtet wurden (siehe Kapitel 5). Die Addition der ersten beiden Wasserstoffatome ergab hier eine Bindungsenergie von lediglich 540 kJ mol^{-1} . Der Unterschied von 120 kJ mol^{-1} spiegelt eindrucksvoll die höhere Reaktivität des $C_{58}-C_s$ -Moleküls und speziell der benachbarten Fünfringe wider. Im Verlauf der nächsten zwei Reaktionsschritte werden weitere Pentagonstellen mit Wasserstoffatomen abgesättigt. Die Bindungsenergien betragen dabei jeweils annähernd 630 kJ mol^{-1} . Abbildung 6.2(a) zeigt, dass die Bindungsenergien für die weitere Addition um etwa 50 kJ mol^{-1} abnehmen und damit erheblich niedriger sind als für die ersten sechs Wasserstoffatome. Daraus kann geschlossen werden, dass die Absättigung von sechs der acht Pentagonstellen im $C_{58}-C_s$ -Molekül ausreicht, um die sterische Spannung auszugleichen, die durch die benachbarten Fünfringe verursacht wurde. Der Sprung in der Reaktionsenergie lässt vermuten, dass dieses Isomer stabil genug sein könnte, um experimentell zugänglich zu sein. Die Struktur von $C_{58}-C_sH_6$ hat C_s -Symmetrie und ist in Abbildung 6.3 als Schlegel-Diagramm (a) dargestellt. Die Kohlenstoffatome, an die der Wasserstoff bindet, sind durch schwarz ausgefüllte Kreise gekennzeichnet.

Die Wasserstoffaddition an dieses $C_{58}-C_sH_6$ -Isomer verläuft in Bezug auf die beteiligten Kohlenstoffatome auf kettenförmige Weise. Die bereits hydrierten Stellen dienen dabei als Startpunkte und bei $2x = 18$ schließt sich die Kette zu einem Ring, der eine Benzoleinheit umgibt (siehe Schlegel-Diagramm (b) in Abbildung 6.3). Bei dieser Anzahl von Wasserstoffatomen zeigen die Reaktionsenergien ein kleines Maximum (584 kJ mol^{-1}). Die fortschreitende Reaktion mit Wasserstoff führt zur Bildung einer weiteren Kette, die bei $2x = 28$ einen zweiten Benzolring umgibt. Die Struktur dieses Isomers ist als Schlegel-Diagramm (c) in Abbildung 6.3 dargestellt. Auch in diesem Fall ist die Bindungsenergie vergleichsweise höher (574 kJ mol^{-1}). Das letzte erkennbare Maximum der Reaktionsenergie wird bei $2x = 34$ beobachtet (568 kJ mol^{-1}). Die Struktur des entsprechenden Isomers weist nun vier Benzoleinheiten auf und ist in Schlegel-Diagramm (d) veranschaulicht. Die Hydrierung der Benzolringe ist energetisch ungünstiger und ergibt deutlich niedrigere Reaktionsenergien (468 kJ mol^{-1} bei 1,4-Addition).

6. Hydrierung von C_{58}

Anhand der Hydrierungsenergien im Reaktionsweg können damit vier besonders stabile Isomere identifiziert werden, nämlich $2x = 6, 18, 28$ und 34 . Die erste Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass hier die reaktivsten Stellen des Fullerenkäfigs mit Wasserstoff abgesättigt worden sind. Dies lässt sich an den hohen Bindungsenergien für die ersten sechs Wasserstoffatome erkennen. Die drei weiteren Strukturen enthalten einen, zwei beziehungsweise vier Benzolringe. In diesen Fällen weisen die Reaktionsenergien auf eine Stabilisierung der entsprechenden Struktur hin. Die höhere Stabilität kann dabei durch die delokalisierten π -Elektronen der Benzolringe erklärt werden, da der damit verbundene Energiegewinn zur Reaktionsenergie beiträgt. Die Bildung von Benzolringen wurde bereits bei der Hydrierung von C_{60} beobachtet (siehe Kapitel 5).

Wie anfangs erwähnt, kann $C_{58}-C_s$ durch C_2 -Verlust aus C_{60} gebildet werden. Dass in beiden Fällen ein ähnliches Verhalten bei der Hydrierung vorgefunden wurde, gab Anlass zu einem eingehenderen Vergleich der beiden Reaktionswege. Die nähere Betrachtung der besonders stabilen Hydridstrukturen beider Moleküle ergab, dass einige davon strukturell miteinander verwandt sind. So kann die Struktur des $C_{58}-C_sH_{34}$ -Isomers durch Verlust einer C_2H_2 -Einheit aus dem $C_{60}H_{36}$ -Isomer mit T -Symmetrie erhalten werden. Das diskutierte $C_{58}-C_sH_{28}$ -Molekül ist auf die gleiche Weise mit dem C_2 -symmetrischen $C_{60}H_{30}$ -Isomer verknüpft. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob auch für die bekannte $C_{60}H_{18}$ -Struktur eine äquivalente $C_{58}-C_s$ -Struktur existiert. Tatsächlich befindet sich das gesuchte $C_{58}-C_sH_{16}$ -Isomer unter den energetisch günstigsten Strukturen dieser Zusammensetzung. Die Wasserstoffatome in dieser Struktur sind so angeordnet, dass ein Benzolring abgegrenzt wird. Jedoch liegt der Reaktionsweg zur Bildung dieses Isomers energetisch höher als der hier besprochene und zudem ist die entsprechende Struktur für $2x = 18$ nicht in der Auswahl der stabilsten Isomere enthalten. Das in der Struktur auftretende Additionsmuster ist allerdings auch in einigen besonders stabilen Isomeren vorhanden. Deshalb ist die Struktur dieses $C_{58}-C_sH_{16}$ -Isomers als Schlegel-Diagramm (e) in Abbildung 6.3 zusammen mit den möglichen Reaktionen zu $C_{58}-C_sH_{28}$ dargestellt.

6.2.2. Additionsmuster in Reaktionsweg 2

Dieser Reaktionsweg führt zum zweitstabilsten Isomer der Zusammensetzung $C_{58}-C_sH_{28}$. Die entsprechenden Bindungsenergien der einzelnen Additionsschritte sind in Abbildung 6.2(b) aufgetragen.

Es fällt auf, dass die Additionsstellen der ersten vier Wasserstoffpaare identisch mit den Stellen sind, die auch in Reaktionsweg 1 zuerst abgesättigt wurden. Zu Beginn beider Reaktionswege werden somit dieselben Strukturen und folglich dieselben Bindungsenergien beobachtet. Grundsätzlich wird die Reaktion anfangs durch die reaktiven Kohlenstoffatome der benachbarten Fünfringe bestimmt. Die

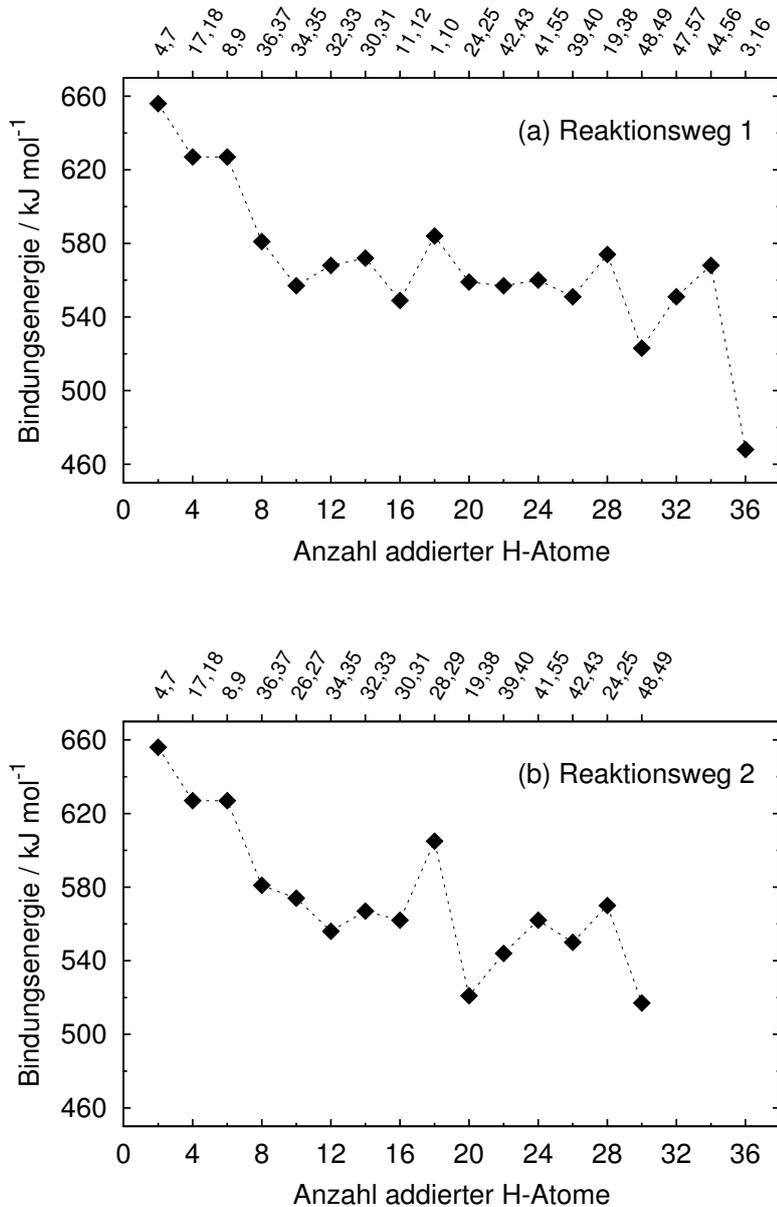


Abbildung 6.2.: Bindungsenergien für die schrittweise Wasserstoffaddition entlang der ausgewählten Reaktionswege für $C_{58}-C_s$. Auf der zweiten x -Achse sind die Additionsstellen der jeweils neu hinzukommenden Wasserstoffatome angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome kann Abbildung C.3 entnommen werden.

6. Hydrierung von C_{58}

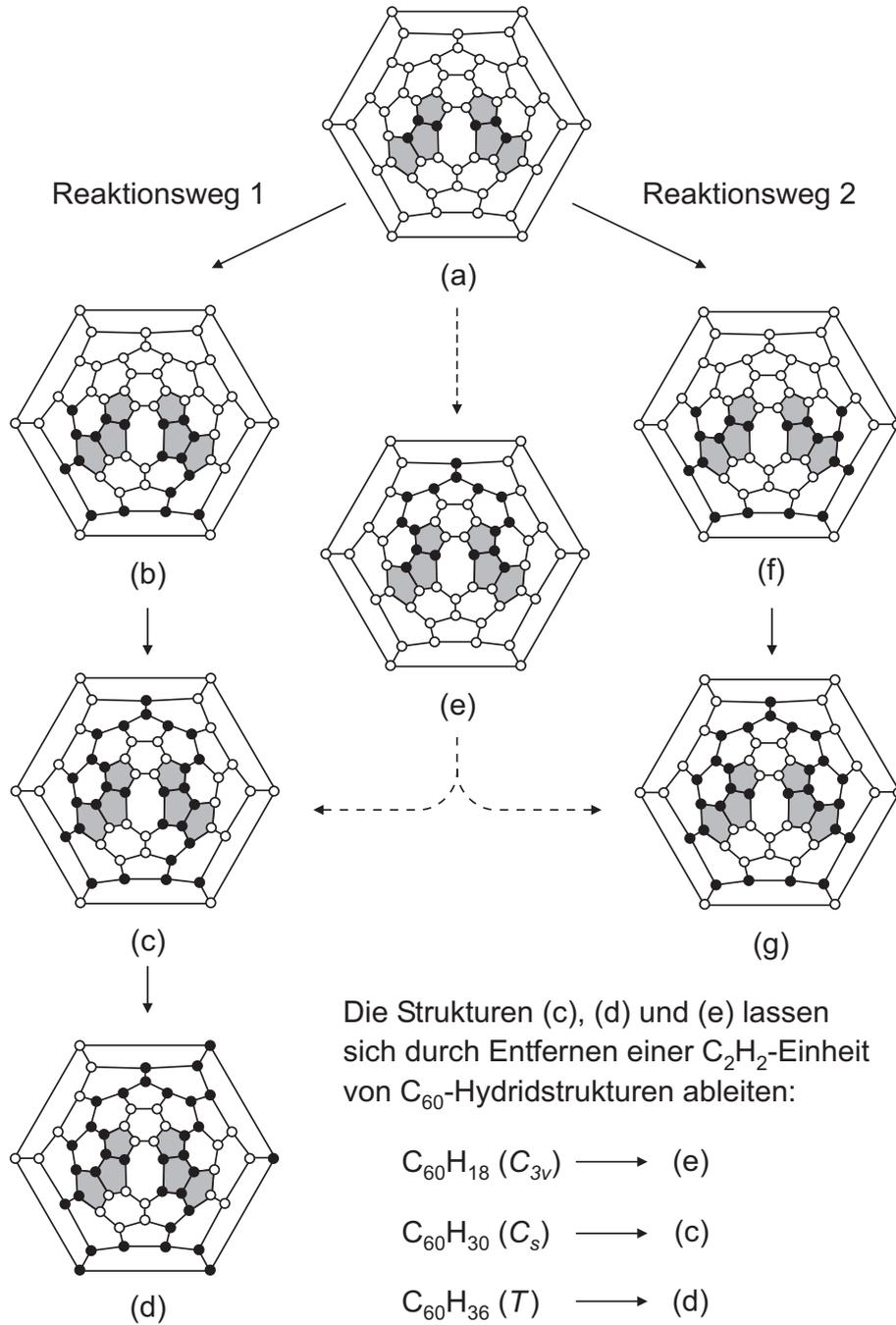


Abbildung 6.3.: Schlegel-Diagramme der relevanten Hydridstrukturen von C_{58} - C_8 . Kohlenstoffatome, die Wasserstoff binden, sind als schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt.

Wasserstoffatome werden so addiert, dass die sterische Spannung im Fullerenkag am effektivsten verringert wird. Offensichtlich wird dies im vorliegenden Fall bevorzugt durch die Bildung des beschriebenen $C_{58}-C_sH_6$ -Isomers erreicht.

Die weitere Addition von Wasserstoffatomen führt bezüglich der Additionsstellen zur Bildung einer Kette, ähnlich wie in Reaktionsweg 1 beobachtet. Hier wird bei einem Wasserstoffgehalt von $2x = 18$ jedoch kein Benzolring abgegrenzt, sondern eine Naphthalineinheit. Die Struktur dieses Isomers ist in Abbildung 6.3 als Schlegel-Diagramm (f) dargestellt. Sie unterscheidet sich in lediglich vier Additionsstellen von dem im ersten Reaktionsweg bestimmten Isomer und ist zugleich die stabilste Struktur, die für diese Zusammensetzung gefunden wurde. Die entsprechende Reaktionsenergie zeigt mit 605 kJ mol^{-1} ein ausgeprägtes Maximum. Dieser Anstieg lässt sich durch den Energiegewinn erklären, der auf der Delokalisierung der π -Elektronen in der nahezu planaren Naphthalineinheit beruht. Die außergewöhnliche Stabilität dieses $C_{58}-C_sH_{18}$ -Isomers wird zusätzlich durch die deutlich niedrigere Bindungsenergie des nächsten Wasserstoffpaars hervorgehoben (520 kJ mol^{-1}).

Die Hydrierungsenergie erreicht ein weiteres Maximum bei $2x = 28$. Hier wurde durch die Anordnung der Wasserstoffatome zusätzlich ein Benzolring abgegrenzt (siehe Schlegel-Diagramm (g) in Abbildung 6.3). Es handelt sich dabei um den gleichen Benzolring, der in Reaktionsweg 1 bei einem Wasserstoffgehalt von $2x = 18$ bis $2x = 28$ gebildet wurde und der in der oben angesprochenen Struktur von $C_{58}-C_sH_{16}$ vorhanden ist. Die beiden $C_{58}-C_sH_{28}$ -Isomere im ersten und zweiten Reaktionsweg unterscheiden sich damit in denselben vier Additionsstellen wie die beiden $C_{58}-C_sH_{18}$ -Isomere (siehe auch Abbildung 6.3).

Die Addition von weiteren Wasserstoffatomen ist ungünstiger und die Reaktionsenergien der nachfolgenden Schritte nehmen stark ab. Als Konsequenz davon sind die entsprechenden Isomerstrukturen nicht mehr in der Auswahl der energetisch günstigsten Isomere enthalten.

Damit können in diesem Reaktionsweg insgesamt drei besonders stabile Hydridstrukturen von $C_{58}-C_s$ identifiziert werden. Dabei handelt es sich um $2x = 6, 18$ und 28 . Das $C_{58}-C_sH_6$ -Isomer ist identisch mit demjenigen aus Reaktionsweg 1 und repräsentiert die Absättigung der reaktivsten Kohlenstoffatome. Die beiden Maxima in der Bindungsenergie bei $2x = 18$ und 28 sind mit der Bildung einer Naphthalin- und einer Benzoleinheit verbunden. Die Additionsmuster der beiden diskutierten Reaktionswege werden damit hauptsächlich durch zwei Kriterien bestimmt. Bei niedrigem Wasserstoffgehalt steht die Absättigung der reaktiven Kohlenstoffatome im Vordergrund, während bei höherem Wasserstoffgehalt bevorzugt aromatische Einheiten gebildet werden. Aus Abbildung 6.3 ist außerdem ersichtlich, dass die Additionsmuster der besonders stabilen Strukturen in beiden Reaktionswegen sehr ähnlich sind und dass auch die Anzahl der addierten Wasserstoffatome übereinstimmt.

6.2.3. Vergleich mit experimentell isoliertem $C_{58}F_{18}$

Strukturelle und energetische Parallelen bei hydrierten und fluorierten Fullerenen sind bereits seit langem bekannt und wurden in einer theoretischen Studie der Additionsmuster von $C_{36}X_6$ -Isomeren ($X = H, F$) bestätigt [72]. Es wird vermutet, dass dies generell für hydrierte und fluorierte Fullerenderivate gilt. Die Identifizierung zweier besonders stabiler Hybridstrukturen mit der Zusammensetzung $C_{58}H_{18}$ gab deshalb Anlass zu einem Vergleich mit der Struktur, die experimentell isoliertem $C_{58}F_{18}$ zugeordnet wurde [19]. Die entsprechende Hybridstruktur liegt energetisch viel höher (143 kJ mol^{-1}) als das stabilste $C_{58}H_{18}$ -Isomer, das in dieser Arbeit bestimmt wurde (siehe Schlegel-Diagramm (f)). Im Fall der fluorierten Verbindungen ist der Energieunterschied mit 178 kJ mol^{-1} sogar noch größer (BP86/def2-TZVP).

Es ist zwar offensichtlich, dass es einen grundsätzlichen Unterschied zwischen der in dieser Arbeit verwendeten Vorgehensweise und dem angesprochenen Experiment gibt. So wird im Experiment von C_{60} ausgegangen, welches fluoriert wird und in C_{58} -Derivate zerfällt, während die Methode zur Bestimmung besonders stabiler Hybridstrukturen den C_{58} -Käfig als Ausgangspunkt hat und auf thermodynamischer Addition beruht. Falls jedoch unter den experimentellen Bedingungen die Migration von Fluoratomen auf dem Käfig möglich ist, wie von den Experimentatoren angesprochen, wäre es durchaus denkbar, dass auch das in Schlegel-Diagramm (f) gezeigte Isomer gebildet wird. Sowohl dieses Isomer als auch die experimentell zugeordnete Struktur besitzen C_s -Symmetrie.

6.3. Hydrierung von $C_{58}-C_{3v}$

In diesem Abschnitt wird die Anwendung des Additionsschemas auf das $C_{58}-C_{3v}$ -Molekül beschrieben. Die Eignung der DFTB-Methode zur Vorauswahl wurde wie zuvor durch Vergleich der relativen Energien für verschiedene Hydrierungsgrade überprüft. Für die Energiegrenzwerte zur Berücksichtigung von DFTB- und DFT-Strukturen wurden dann die gleichen Werte wie für das $C_{58}-C_s$ -Isomer verwendet (75 und 50 kJ mol^{-1} für $2x = 2$, sowie 60 und 35 kJ mol^{-1} für alle anderen $2x$). Ausnahmen wurden aufgrund der großen Isomerenanzahl für $2x = 16$ bis 24 gemacht. Hier lagen die Werte bei 55 und 30 kJ mol^{-1} .

Die Anzahl der Isomerstrukturen, die mit diesen Vorgaben nach den einzelnen Additionszyklen verbleiben, ist in Tabelle 6.2 aufgelistet. Nach fünf Additionsschritten sind nur zwei Isomere übrig, danach steigt die Anzahl deutlich an. Sie verringert sich erst wieder ab $2x = 26$, jedoch gibt es im Gegensatz zu C_{60} und $C_{58}-C_s$ keinen Hydrierungsgrad, bei dem nur eine einzige Struktur übrig bleibt. Daher wurde die Reaktion bis zum gleichen Wasserstoffgehalt wie bei $C_{58}-C_s$ durchge-

Tabelle 6.2.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für $C_{58}-C_{3v}$ untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1653	$\xrightarrow{< 75}$	25	$\xrightarrow{< 50}$	8
4	8×1540	$\xrightarrow{< 60}$	33	$\xrightarrow{< 35}$	8
6	8×1431	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 35}$	5
8	5×1326	$\xrightarrow{< 60}$	21	$\xrightarrow{< 35}$	3
10	3×1225	$\xrightarrow{< 60}$	17	$\xrightarrow{< 35}$	2
12	2×1128	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 35}$	11
14	11×1035	$\xrightarrow{< 60}$	98	$\xrightarrow{< 35}$	29
16	29×946	$\xrightarrow{< 60}$	196	$\xrightarrow{< 30}$	15
18	15×861	$\xrightarrow{< 55}$	104	$\xrightarrow{< 30}$	20
20	20×780	$\xrightarrow{< 55}$	160	$\xrightarrow{< 30}$	29
22	29×703	$\xrightarrow{< 55}$	165	$\xrightarrow{< 30}$	31
24	31×630	$\xrightarrow{< 60}$	132	$\xrightarrow{< 30}$	31
26	31×561	$\xrightarrow{< 60}$	71	$\xrightarrow{< 35}$	8
28	8×496	$\xrightarrow{< 60}$	72	$\xrightarrow{< 35}$	14
30	14×435	$\xrightarrow{< 60}$	22	$\xrightarrow{< 35}$	9
32	9×378	$\xrightarrow{< 60}$	24	$\xrightarrow{< 35}$	6
34	6×325	$\xrightarrow{< 60}$	9	$\xrightarrow{< 35}$	9

führt und dann abgebrochen.

Im nächsten Schritt wurden energetisch günstige Reaktionswege ermittelt. Die eingehende Betrachtung der neun verbleibenden Isomere bei $2x = 34$ ergab, dass die Strukturen entsprechend den Additionsmustern in zwei Gruppen eingeteilt werden können, wobei sich die Isomere innerhalb einer Gruppe an nur wenigen Additionsstellen unterscheiden. Es wurde dann das stabilste Isomer jeder Gruppe ausgewählt und ein zugehöriger Reaktionsweg bestimmt. Diese beiden Reaktionswege werden im Folgenden hinsichtlich der Bindungsenergien und der Additionsmuster diskutiert.

6.3.1. Additionsmuster in Reaktionsweg 1

Im Verlauf dieses Reaktionswegs wird das stabilste verbleibende $C_{58}-C_{3v}H_{34}$ -Isomer gebildet. Die entsprechenden Reaktionsenergien sind in Abbildung 6.4(a) gegen den Wasserstoffgehalt aufgetragen. Entlang der zweiten x -Achse ist angegeben, an welche Kohlenstoffatome die Wasserstoffatome binden.

Die Addition wird zu Beginn von den reaktiven Pentagonstellen bestimmt. Dabei zeigen die ersten drei Reaktionsschritte ähnliche Bindungsenergien wie bei $C_{58}-C_s$. Für das erste Wasserstoffpaar beträgt die Energie nahezu 660 kJ mol^{-1} und für die nächsten beiden Paare liegt sie bei 630 kJ mol^{-1} . Beide C_{58} -Isomere zeigen somit eine ähnliche Reaktivität. Im Fall von $C_{58}-C_{3v}H_6$ sind jedoch nicht ausschließlich Pentagonstellen besetzt, wie man intuitiv vermuten könnte ($C_{58}-C_{3v}$ besitzt davon genau sechs Stück). Während die ersten beiden Wasserstoffatome an reaktive Stellen verschiedener Pentagonpaare addieren, ist es in den darauffolgenden Schritten günstiger, wenn die weiteren Wasserstoffatome zusätzlich in 1,4-Position zu diesen Pentagonstellen binden. Damit ergibt sich das in Abbildung 6.5 als Schlegel-Diagramm (a) dargestellte Additionsmuster. Das $C_{58}-C_{3v}H_6$ -Isomer, bei welchem alle sechs Pentagonstellen abgesättigt sind, hat einen elektronischen Triplett-Zustand und liegt energetisch 120 kJ mol^{-1} höher in der Energie als die abgebildete Struktur, die gleichzeitig die stabilste dieser Zusammensetzung ist.

In den nächsten beiden Reaktionsschritten nimmt die Bindungsenergie langsam ab (614 kJ mol^{-1} für $2x = 8$ und 599 kJ mol^{-1} für $2x = 10$). Erst bei $2x = 12$ wird eine etwas größere Abnahme der Reaktionsenergie beobachtet (567 kJ mol^{-1}). Demzufolge ist es erforderlich, zehn Stellen im C_{58} -Käfig abzusättigen, um eine Stabilisierung in Bezug auf die benachbarten Fünfringe zu erreichen. Allerdings ist der Sprung in der Reaktionsenergie nicht so deutlich wie im Fall von $C_{58}-C_sH_6$ (32 kJ mol^{-1} verglichen mit 46 kJ mol^{-1}). Es ist daher fraglich, ob dies ausreicht, um das Molekül experimentell isolieren zu können. Die Struktur des $C_{58}-C_{3v}H_{10}$ -Isomers ist in Abbildung 6.5 als Schlegel-Diagramm (b) dargestellt. Hier sind nun alle sechs Pentagonstellen abgesättigt.

Die Bindungsenergien der folgenden Reaktionsschritte variieren kaum und liegen im Bereich zwischen 540 und 560 kJ mol^{-1} . Dabei werden die Wasserstoffatome bezüglich der Additionsstellen auf kettenförmige Weise angeordnet. Bei $2x = 16$ ist eine Naphthalineinheit fast vollständig von abgesättigten Kohlenstoffatomen umgeben und bei $2x = 26$ wurde zusätzlich ein Benzolring abgegrenzt. Nach Addition von 30 Wasserstoffatomen zeigt die Bindungsenergie schließlich ein kleines Maximum. Das entsprechende Isomer zeichnet sich dadurch aus, dass es drei Benzolringe und eine Naphthalineinheit enthält. Die Struktur ist in Schlegel-Diagramm (c) dargestellt. Bei weiterer Hydrierung nehmen die Reaktionsenergien kontinuierlich ab. Daher wird angenommen, dass es sich bei $C_{58}-C_{3v}H_{30}$ um eine besonders

stabile Struktur handelt. Es wird zwar nur ein kleiner Peak bei der Reaktionsenergie beobachtet, aber die weitere Addition ist deutlich ungünstiger. Es ist noch anzumerken, dass das Isomer bei $2x = 34$ vier Benzoleinheiten besitzt. Allerdings weisen die Bindungsenergien in diesem Fall auf keine Stabilisierung hin. Die Struktur des Isomers kann auch nicht mehr direkt mit den Strukturen von $C_{58}-C_sH_{34}$ oder $C_{60}H_{36}$ verglichen werden, da aufgrund der Stone-Wales-Umlagerung eine zu große Änderung der Käfiggeometrie erfolgt ist.

Damit können mit $2x = 10$ und 30 insgesamt zwei auffällige Strukturen im Reaktionsweg identifiziert werden. Es handelt sich dabei zum einen um das Isomer, bei welchem die von den benachbarten Fünfringen verursachte sterische Spannung abgebaut ist. Dies ist nach Addition von zehn Wasserstoffatomen der Fall. Die weitere Hydrierung führt zur Abgrenzung von aromatischen Einheiten wie es bereits für C_{60} und $C_{58}-C_s$ beobachtet wurde. Allerdings wird hier die Ausbildung der Naphthalin- und Benzoleinheiten von den Reaktionsenergien nicht oder nur schwach reflektiert, wobei die Energien verglichen mit $C_{58}-C_s$ einen insgesamt gleichmäßigeren Verlauf zeigen. $C_{58}-C_{3v}H_{30}$ konnte anhand der abnehmenden Bindungsenergien für die weitere Addition als zweite besonders stabile Struktur bestimmt werden.

6.3.2. Additionsmuster in Reaktionsweg 2

Dieser Reaktionsweg führt zum drittstabilsten Isomer der Zusammensetzung $C_{58}-C_{3v}H_{34}$. Die Reaktionsenergien der schrittweisen Hydrierung sind in Abbildung 6.4(b) gegen die Anzahl der addierten Wasserstoffatome aufgetragen. Entlang der zweiten x -Achse ist angegeben, an welche Kohlenstoffatome die jeweils hinzugekommenen Wasserstoffatome gebunden sind.

Anfangs verläuft die Reaktion über dieselben Strukturen, die in Reaktionsweg 1 beschrieben wurden. Bei $2x = 10$ wird das in Abbildung 6.5 als Schlegel-Diagramm (b) dargestellte Isomer gebildet, bei welchem die reaktivsten Stellen auf die effektivste Weise abgesättigt sind. Auch die Strukturen für $2x = 12$ und 14 sind identisch mit denjenigen, die im ersten Reaktionsweg gebildet wurden. Danach wird jedoch ein anderes Additionsmuster beobachtet.

Bei einer Wasserstoffanzahl zwischen $2x = 16$ und $2x = 22$ sinkt die Reaktionsenergie schrittweise von 560 auf 540 kJ mol^{-1} . Für die weitere Addition steigt sie allerdings wieder an und erreicht bei $2x = 26$ ein ausgeprägtes Maximum (580 kJ mol^{-1}). Die entsprechende Struktur ist als Schlegel-Diagramm (d) dargestellt. Hier sind die Wasserstoffatome so angeordnet, dass eine Naphthalineinheit sowie ein Benzolring und eine Doppelbindung abgegrenzt sind. Der letzte Reaktionsschritt zu $2x = 26$ vervollständigt die Abgrenzung des Benzolrings. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Stabilisierung vorwiegend mit der Bildung der Benzoleinheit zusammenhängt. Die Addition weiterer Wasserstoffatome an diese

6. Hydrierung von C_{58}

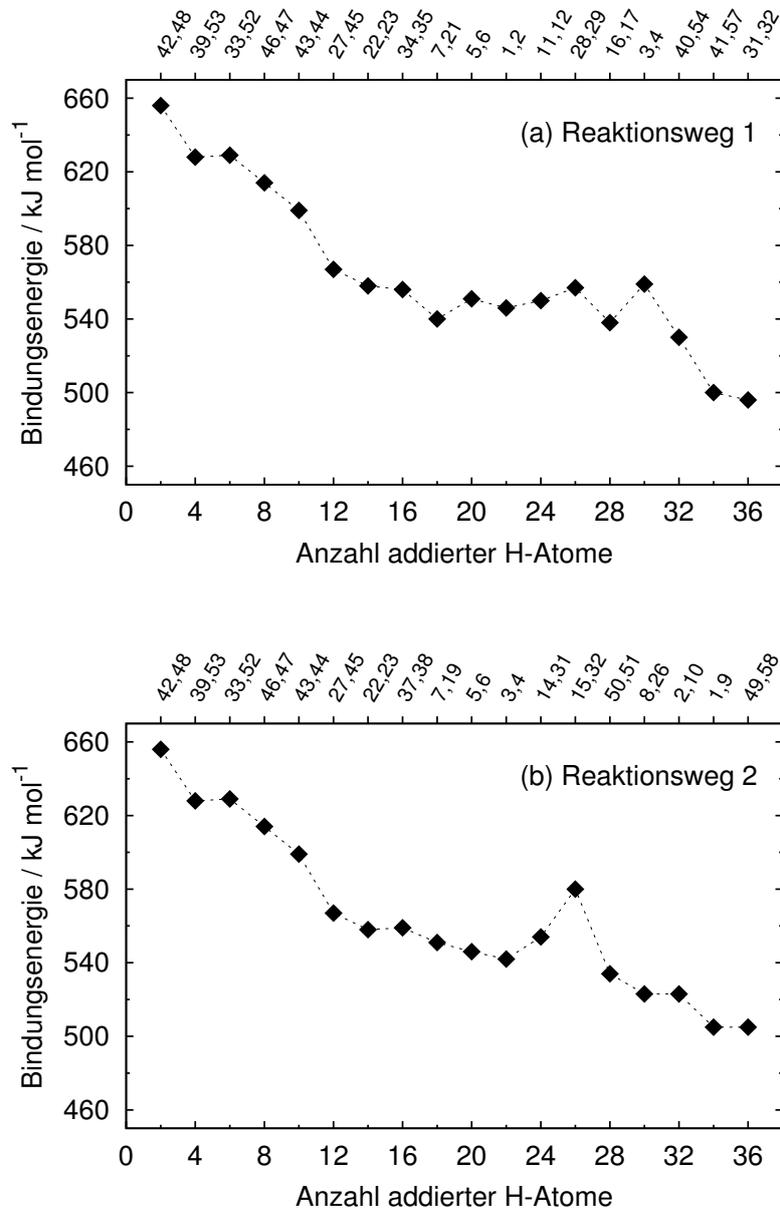


Abbildung 6.4.: Bindungsenergien für die schrittweise Wasserstoffaddition entlang der ausgewählten Reaktionswege für C_{58} - C_{3v} . Auf der zweiten x -Achse sind die Additionsstellen der jeweils neu hinzukommenden Wasserstoffatome angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome kann Abbildung C.4 entnommen werden.

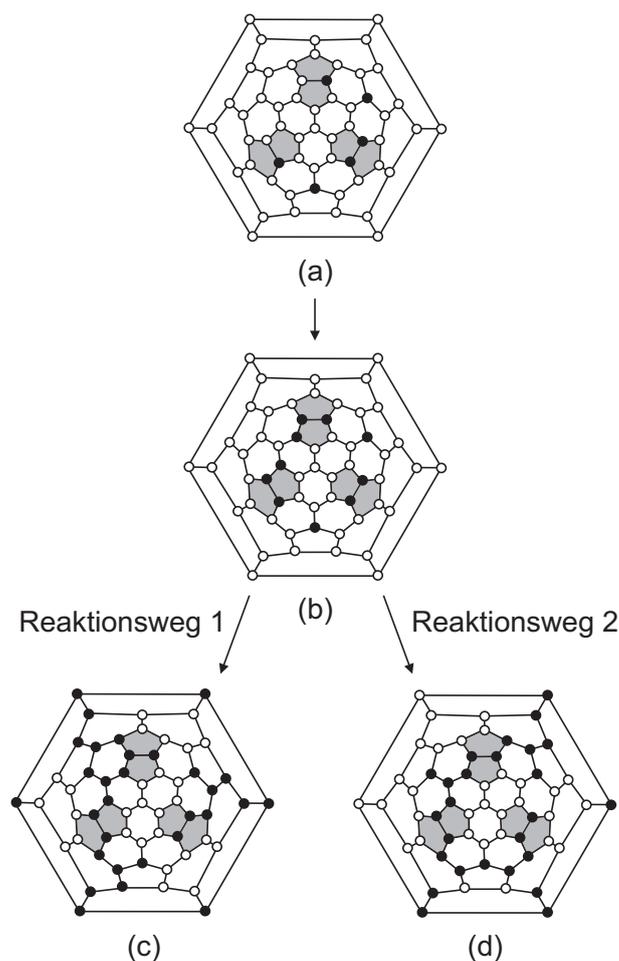


Abbildung 6.5.: Schlegel-Diagramme der relevanten Hydridstrukturen von $C_{58}-C_{3v}$. Kohlenstoffatome, die Wasserstoff binden, sind als schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt.

Struktur führt zu einem Rückgang der Bindungsenergie um 46 kJ mol^{-1} . Bis zu einem Wasserstoffgehalt von $2x = 34$ nimmt sie sogar noch weiter ab.

Damit werden im zweiten Reaktionsweg ebenfalls zwei besonders stabile Isomere beobachtet. Das erste davon ist $C_{58}-C_{3v}H_{10}$, welches identisch ist mit der Struktur, die bereits im ersten Reaktionsweg diskutiert wurde. Bei diesem Molekül sind die reaktivsten Kohlenstoffatome im Fullerenkäfig abgesättigt. Beim zweiten Isomer handelt es sich um $C_{58}-C_{3v}H_{26}$. Die Bildung dieses Isomers ist mit einem deutlichen Maximum in der Bindungsenergie verbunden.

6.4. Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden besonders stabile Fullerenhydride mit der Zusammensetzung $C_{58}H_{2x}$ bestimmt. Dazu wurde die in Kapitel 5 entwickelte Methode verwendet und eine systematische Hydrierung zweier wichtiger C_{58} -Isomere vorgenommen. Für beide Isomere wurde für jede Zusammensetzung bis $2x = 34$ eine Auswahl der stabilsten Strukturen bestimmt, anhand derer jeweils zwei energetisch günstige Reaktionswege aufgestellt werden konnten. Durch die Berechnung und den Vergleich der entsprechenden Reaktionsenergien war es möglich, die besonders stabilen Zusammensetzungen zu identifizieren.

Die Additionsstellen der Wasserstoffatome werden zu Beginn bei beiden untersuchten C_{58} -Molekülen durch die benachbarten Fünfringe bestimmt. Allerdings zeigen die Ergebnisse, dass zum Abbau der sterischen Spannung nicht ausschließlich beziehungsweise nicht alle Kohlenstoffatome, die zwei Fünfringe miteinander verknüpfen, abgesättigt werden müssen. Bei $C_{58}-C_s$ genügt es zum Beispiel, sechs der acht Pentagonstellen mit Wasserstoff abzusättigen, während bei $C_{58}-C_{3v}$ abgesehen von den sechs reaktiven Stellen vier weitere Kohlenstoffatome beteiligt sind. Damit wird deutlich, dass eine intuitive Bestimmung der reaktivsten Stellen anhand der Struktur des Fullerenkäfigs in diesen Fällen nicht ohne Weiteres möglich ist. Nachdem die reaktivsten Stellen im Fullerenkäfig abgesättigt sind, werden die weiteren Wasserstoffatome bevorzugt so angeordnet, dass aromatische Teilgebiete wie Benzolringe oder Naphthalineinheiten entstehen.

Die Reaktionsenergie für die Addition des ersten Wasserstoffpaars liegt bei beiden C_{58} -Isomeren bei etwa 660 kJ mol^{-1} , woraus auf eine ähnliche Reaktivität geschlossen werden kann. Zudem ist sie deutlich größer als die Reaktionsenergie, die für die Bildung von $C_{60}H_2$ berechnet wurde. Die untersuchten C_{58} -Käfige sind also wie erwartet viel reaktiver.

Für $C_{58}-C_s$ wurden Isomere mit $2x = 6, 18, 28$ und 34 als besonders stabil identifiziert. Dabei konnte gezeigt werden, dass einige dieser Strukturen strukturell mit besonders stabilen C_{60} -Hydriden verwandt sind. Bei $C_{58}-C_{3v}$ sind Isomere mit $10, 26$ und 30 addierten Wasserstoffatomen besonders stabil. Die Anzahl der Wasserstoffatome in den besonders stabilen Strukturen beider C_{58} -Käfige ist also nicht gleich. Daher sollte es möglich sein, in Hydrierungsexperimenten zwischen den beiden C_{58} -Isomeren zu unterscheiden, da die Zusammensetzung der bevorzugt gebildeten Produkte unterschiedlich ist.

7. Hydrierung von C_{50}

C_{50} ist bereits seit der Entdeckung der Strukturklasse der Fullereene von fortwährendem Interesse. Neben C_{60} und C_{70} handelt es sich um das dritte Fulleren, für das eine erhöhte Intensität in den Massenspektren beobachtet wird [1, 89–92]. Während für C_{60} und C_{70} jeweils genau ein IPR-Isomer existiert, welches isoliert und charakterisiert werden konnte, enthalten alle klassischen C_{50} -Fullerene mehrere aneinandergrenzende Fünfringe. Eine Isolierung von C_{50} war bislang nicht möglich. Die vergleichsweise höhere Stabilität, die aufgrund der Massenspektren angenommen wird, wurde von Kroto mit strukturellen Argumenten begründet [3]. So ist C_{50} das kleinste Fulleren, bei dem die Fünfringe so angeordnet werden können, dass jeweils maximal zwei direkt zueinander benachbart sind. Bei kleineren Käfigen treten dagegen immer direkte Verknüpfungen von drei oder mehr Fünfringen auf.

Vor wenigen Jahren gelang die Synthese, Isolierung und Charakterisierung von $C_{50}Cl_{10}$ [5]. Damit war nicht nur das erste C_{50} -Derivat zugänglich, es handelte sich um die erste Isolierung eines kleinen non-IPR-Fullerens überhaupt. In Übereinstimmung mit quantenchemischen Berechnungen [93, 94] wurde eine D_{5h} -symmetrische Struktur zugeordnet, die sich von einem C_{50} -Isomer mit D_{5h} -Symmetrie ableitet. In dieser Struktur sind alle zehn vorhandenen Pentagonstellen mit Chloratomen besetzt. Um die Stabilität dieser Zusammensetzung zu erklären, wurde von Xu *et al.* die schrittweise Hydrierung des C_{50} - D_{5h} -Käfigs bis zur Bildung von $C_{50}H_{14}$ untersucht [95]. Dabei konnte gezeigt werden, dass die Bindungsenergie der Wasserstoffatome bei Addition an $C_{50}H_{10}$ deutlich abnimmt. Allerdings wurden in diese Studie nur wenige, anhand empirischer Regeln ausgewählte Isomere miteinbezogen. In diesem Kapitel wird eine umfassende Studie zur Hydrierung dieses sowie eines weiteren wichtigen C_{50} -Isomers beschrieben.

7.1. Relevante C_{50} -Isomere: C_{50} - D_{5h} und C_{50} - D_3

Für ein Fulleren, das aus 50 Kohlenstoffatomen aufgebaut ist, existieren 271 klassische Isomerstrukturen [9]. Diese enthalten jeweils fünf oder mehr Bindungen, an denen Fünfringe aneinandergrenzen. Betrachtet man auch nichtklassische Strukturen, die abgesehen von Fünf- und Sechsringen zusätzlich entweder einen Vierring oder einen Siebenring enthalten, so sind weitere 2783 Geometrien möglich. Die

7. Hydrierung von C_{50}

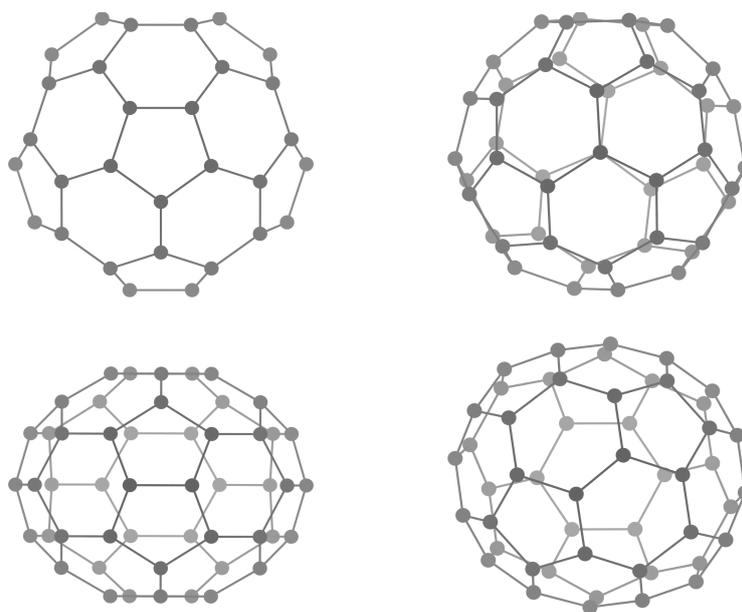


Abbildung 7.1.: Geometrien der stabilsten C_{50} -Isomere $C_{50}-D_{5h}$ (links) und $C_{50}-D_3$ (rechts). Zur Veranschaulichung der räumlichen Gestalt ist sowohl die Aufsicht mit Blickrichtung entlang der Hauptdrehachse dargestellt (oben) als auch eine dazu orthogonale Seitenansicht entlang einer C_2 -Achse (unten).

Untersuchung all dieser Strukturen mit semiempirischen Methoden ergab, dass die klassischen Isomere energetisch günstiger sind als die nichtklassischen [96].

Eine genauere Berechnung der stabilsten klassischen Strukturen mit Hartree-Fock- und Dichtefunktionalmethoden führte zu dem Ergebnis, dass zwei isoenergetische Isomere die niedrigste Energie aufweisen [96, 97]. Dabei handelt es sich zum einen um eine Struktur mit D_{5h} -Symmetrie, welche fünf Paare von benachbarten Fünfringen enthält und zugleich das C_{50} -Isomer mit den wenigsten Pentagon-Pentagon-Bindungen ist. Diese Struktur entspricht dem Fullerenkäfig, der in experimentell isoliertem $C_{50}Cl_{10}$ vorliegt. Die zweite energetisch günstige Struktur hat D_3 -Symmetrie und ist durch sechs Paare von verknüpften Fünfringen charakterisiert. Die Schlegel-Diagramme beider Isomere sind im Anhang in Abbildung C.5 beziehungsweise in Abbildung C.6 dargestellt. Zur besseren Übersicht sind hier die benachbarten Fünfringe grau unterlegt. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome wurde entsprechend den Empfehlungen der IUPAC vorgenommen [15].

Gemäß der Regel, dass die Stabilität eines Fulleren mit zunehmender Anzahl an benachbarten Fünfringen abnimmt [12, 13], sollte das D_{5h} -Isomer am stabilsten sein. Daher ist es zunächst überraschend, dass die D_3 -Struktur energetisch im gleichen Bereich liegt. Allerdings zeigt eine neue Studie, dass nicht nur die sterische

Spannung für die Stabilität ausschlaggebend ist, sondern auch die Gestalt des Fullerenkäfigs [98]. Dies kann mit Hilfe eines Sphärizitätsparameters beschrieben werden, der die Abweichung von einer perfekten Kugelgestalt angibt. Die Form des D_3 -Isomers kommt einer Kugel sehr nahe, während der D_{5h} -Käfig stark abgeflacht ist (siehe Abbildung 7.1). Der Nachteil eines zusätzlichen Pentagonpaares in der D_3 -Struktur wird also über die günstigere Gestalt des Käfigs ausgeglichen.

Im Folgenden wird die entwickelte Methode zur Bestimmung besonders stabiler Hydridzusammensetzungen auf beide angesprochenen C_{50} -Isomere angewendet. Dabei soll untersucht werden, ob sich für das D_{5h} -Isomer eine Struktur ergibt, die analog zum isolierten Chlorderivat $C_{50}Cl_{10}$ ist. Darüber hinaus soll ermittelt werden, ob für dieses Isomer weitere besonders stabile Zusammensetzungen auftreten. Für das Isomer mit D_3 -Symmetrie soll ebenfalls überprüft werden, ob es besonders stabile Strukturen gibt, die eventuell isoliert werden könnten. Die Berechnung der Reaktionsenergien soll zudem Auskunft über die Reaktivität der beiden Fullerenkäfige geben.

Details der Rechnungen

Die Berechnung der relativen Energien der $C_{50}H_{2x}$ -Isomere sowie die Berechnung der Reaktionsenergien erfolgte mit den gleichen technischen Vorgaben wie bei C_{60} (siehe Kapitel 5). Ein Vergleich der mit BP86/def2-TZVP und TPSS/def2-TZVP berechneten Reaktionsenergien ergab eine Übereinstimmung bis auf jeweils 3 kJ mol^{-1} , so dass im Weiteren nur die BP86-Ergebnisse diskutiert werden.

7.2. Hydrierung von $C_{50}-D_{5h}$

Für die Hydrierung des $C_{50}-D_{5h}$ -Isomers wurde zunächst überprüft, wie gut die DFTB-Methode zur Vorhersage der relativen Isomerenergien geeignet ist. Der Vergleich mit DFT-Rechnungen ergab, dass der Energiebereich bei DFTB-Rechnungen 25 kJ mol^{-1} größer sein muss, damit keine wichtigen Isomere aussortiert werden. Die Anzahl der Isomere, die pro Additionszyklus untersucht wurden, ist in Tabelle 7.1 zusammengefasst. Die Energiegrenzwerte, anhand derer festgelegt wurde, wie viele Isomere mit DFT berechnet werden beziehungsweise wie viele Strukturen einen weiteren Additionszyklus eingehen, wurden folgendermaßen gewählt. Im ersten Zyklus wurde mit 75 und 50 kJ mol^{-1} ein größerer Energiebereich berücksichtigt, während für alle weiteren Additionen Werte von 60 und 35 kJ mol^{-1} verwendet wurden. Die Hydrierungsreaktion wurde bis zu einer Zusammensetzung von $C_{50}-D_{5h}H_{34}$ untersucht.

Es fällt auf, dass bei allen Additionszyklen bis $2x = 22$ jeweils weniger als zehn Strukturen innerhalb des gewählten Energiebereichs liegen. Dies kann einerseits

7. Hydrierung von C_{50}

Tabelle 7.1.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für $C_{50}-D_{5h}$ untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1225	$\xrightarrow{< 75}$	7	$\xrightarrow{< 50}$	5
4	5×1128	$\xrightarrow{< 60}$	5	$\xrightarrow{< 35}$	4
6	4×1035	$\xrightarrow{< 60}$	6	$\xrightarrow{< 35}$	3
8	3×946	$\xrightarrow{< 60}$	3	$\xrightarrow{< 35}$	2
10	2×861	$\xrightarrow{< 60}$	1	$\xrightarrow{< 35}$	1
12	1×780	$\xrightarrow{< 60}$	1	$\xrightarrow{< 35}$	1
14	1×703	$\xrightarrow{< 60}$	8	$\xrightarrow{< 35}$	5
16	5×630	$\xrightarrow{< 60}$	22	$\xrightarrow{< 35}$	7
18	7×561	$\xrightarrow{< 60}$	23	$\xrightarrow{< 35}$	5
20	5×496	$\xrightarrow{< 60}$	29	$\xrightarrow{< 35}$	4
22	4×435	$\xrightarrow{< 60}$	24	$\xrightarrow{< 35}$	5
24	5×378	$\xrightarrow{< 60}$	59	$\xrightarrow{< 35}$	22
26	22×325	$\xrightarrow{< 60}$	82	$\xrightarrow{< 35}$	11
28	11×276	$\xrightarrow{< 60}$	78	$\xrightarrow{< 35}$	29
30	29×231	$\xrightarrow{< 60}$	106	$\xrightarrow{< 35}$	13
32	13×190	$\xrightarrow{< 60}$	31	$\xrightarrow{< 35}$	11
34	11×153	$\xrightarrow{< 60}$	14	$\xrightarrow{< 35}$	4

damit erklärt werden, dass der Fullerenkägig eine hohe Symmetrie aufweist, wodurch viele symmetrisch äquivalente Hydride gebildet werden. Andererseits kommt hinzu, dass die einzelnen Kohlenstoffatome eine deutlich unterschiedliche Reaktivität aufweisen und daher einige Additionsmuster erheblich stabiler sind als andere. Nach dem letzten durchgeführten Zyklus ($2x = 34$) verbleiben vier Isomere. Diese sind strukturell sehr ähnlich und unterscheiden sich nur in der Anordnung von maximal zwei Wasserstoffatomen. Daher wurde der energetisch günstigste Reaktionsweg bestimmt, der zum stabilsten Isomer mit 34 Wasserstoffatomen führt.

Reaktionsweg zur Bildung von $C_{50}D_{5h}H_{34}$

Die nach Gleichung (4.4) berechneten Bindungsenergien der schrittweisen Addition sind in Abbildung 7.2(a) gegen den Wasserstoffgehalt aufgetragen. Hier ist auch angegeben, an welche Kohlenstoffatome die neu hinzukommenden Wasserstoffatome binden.

Die Reaktionsenergie im ersten Reaktionsschritt ist mit 683 kJ mol^{-1} außergewöhnlich hoch. Im Vergleich dazu lag die Energie für die Addition des ersten Wasserstoffpaars bei beiden untersuchten C_{58} -Isomeren im Bereich von 660 kJ mol^{-1} (siehe Kapitel 6). Der $C_{50}D_{5h}$ -Fullerenkäfig ist also deutlich reaktiver. Auch für die folgenden vier Additionsschritte sind die Bindungsenergien mit Werten zwischen 640 und 665 kJ mol^{-1} vergleichsweise groß. Bei der Betrachtung der Additionsstellen zeigt sich, dass die ersten fünf Wasserstoffpaare ausschließlich an Pentagon-Pentagon-Bindungen addieren und somit alle zehn vorhandenen Pentagonstellen abgesättigt sind. Das sich ergebende Additionsmuster hat D_{5h} -Symmetrie und ist in Abbildung 7.3 als Schlegel-Diagramm (a) dargestellt. Diese Struktur entspricht dem Isomer, welches für das Chlorderivat $C_{50}Cl_{10}$ isoliert wurde. Bei der Addition eines weiteren Wasserstoffpaares nimmt die Bindungsenergie um 100 kJ mol^{-1} ab. Diese beträchtliche Differenz demonstriert zum einen die hohe Reaktivität der Pentagonstellen in diesem Fullerenkäfig und zum anderen wird dadurch deutlich, dass die Struktur mit zehn Wasserstoffatomen eine sehr hohe Stabilität besitzt. Damit ist auch klar, warum die Isolierung des Chlorderivats möglich war. Im Vergleich mit anderen $C_{50}D_{5h}H_{10}$ -Isomeren ist die angesprochene Struktur ebenfalls sehr stabil. Bereits bei den DFTB-Rechnungen ist es die einzige Struktur im Energiebereich bis 60 kJ mol^{-1} .

Die Reaktionsenergien der Additionsschritte von $2x = 12$ bis $2x = 22$ variieren nur wenig und liegen zwischen 555 und 571 kJ mol^{-1} . Das Isomer bei $2x = 22$ weist zwei isolierte Doppelbindungen sowie zwei abgegrenzte Biphenyleinheiten auf und hat C_2 -Symmetrie (siehe Struktur (b) in Abbildung 7.3). Die Bindungsenergie für das folgende Wasserstoffpaar ist viel kleiner und liegt nur noch bei 518 kJ mol^{-1} . In diesem Reaktionsschritt wird der Benzolring einer Biphenyleinheit hydriert, wodurch die Aromatizität teilweise verloren geht. Die nächsten zwei Wasserstoffatome addieren an denselben Ring und haben eine etwas höhere Bindungsenergie (539 kJ mol^{-1}). Dieser Vorgang wiederholt sich für die zweite Biphenyleinheit, was zu einem zigzagförmigen Verlauf der Energiekurve führt. In den Additionszyklen für $2x = 32$ und $2x = 34$ werden schließlich die zwei isolierten Doppelbindungen hydriert, die bereits in der $C_{50}D_{5h}H_{22}$ -Struktur vorhanden waren. Das resultierende Isomer besitzt C_2 -Symmetrie und ist als Struktur (c) in Abbildung 7.3 dargestellt. Die noch nicht hydrierten Kohlenstoffatome sind Teil zweier isolierter Benzolringe sowie zweier Doppelbindungen. Die weitere Hydrierung dieses Isomers ist verglichen mit den bisherigen Additionen viel ungünstiger, da als nächstes einer der

7. Hydrierung von C_{50}

verbliebenen Benzolringe angegriffen wird. Die Bindungsenergie der entsprechenden Reaktion beträgt nur noch 441 kJ mol^{-1} . Dies sind 72 kJ mol^{-1} weniger als im vorhergehenden Reaktionsschritt.

Anhand des Verlaufs der Bindungsenergien lassen sich damit drei besonders stabile Isomere identifizieren. Dabei handelt es sich um $2x = 10, 22$ und 34 . Beim ersten Isomer sind alle Pentagonstellen abgesättigt und die sterische Spannung der benachbarten Fünfringe ist ausgeglichen. $C_{50}\text{-}D_{5h}\text{H}_{22}$ zeichnet sich durch zwei Biphenyleinheiten und zwei isolierte Doppelbindungen aus. Die Abnahme der Energie für die weitere Addition lässt darauf schließen, dass es sich hierbei ebenfalls um eine besonders stabile Struktur handelt. Das letzte auffallende Isomer ist $C_{50}\text{-}D_{5h}\text{H}_{34}$. Dieses besitzt zwei Benzolringe und zwei Doppelbindungen und die weitere Hydrierung ist deutlich ungünstiger.

7.3. Hydrierung von $C_{50}\text{-}D_3$

In diesem Abschnitt wird die Hydrierung des D_3 -Isomers untersucht. Die Grenzwerte zur Berücksichtigung von DFTB- und DFT-Strukturen wurden wie bei der Hydrierung des D_{5h} -Isomers gewählt (75 und 50 kJ mol^{-1} für $2x = 2$ sowie 60 und 35 kJ mol^{-1} für alle anderen $2x$). Aufgrund der hohen Isomerenanzahl wurden jedoch Ausnahmen für die Additionszyklen von $2x = 18$ bis $2x = 24$ gemacht. Beide Energiegrenzwerte wurden in diesen Fällen um jeweils 15 kJ mol^{-1} verringert. Eine Übersicht zur Anzahl der berechneten Isomere ist in Tabelle 7.2 gegeben.

Verglichen mit dem D_{5h} -Isomer verbleiben pro Additionszyklus mehr Isomere, die eine weitere Hydrierung eingehen. Nur bei $2x = 12$ und $2x > 26$ sind vergleichsweise wenige Isomere im vorgegebenen Energiebereich. Die Hydrierungsreaktion wurde bis $2x = 30$ vorgenommen, da bei dieser Anzahl an addierten Wasserstoffatomen nur ein Isomer übrigbleibt. Es wurde der energetisch günstigste Reaktionsweg bestimmt, der zu diesem Isomer führt.

Reaktionsweg zur Bildung von $C_{50}\text{-}D_3\text{H}_{30}$

In Abbildung 7.2(b) sind die Bindungsenergien dieses Reaktionswegs gegen die Anzahl der addierten Wasserstoffatome aufgetragen. Entlang der zweiten x -Achse ist aufgeführt, an welche Kohlenstoffatome der Wasserstoff addiert wird.

Zu Beginn addieren die Wasserstoffatome erwartungsgemäß an reaktive Pentagonstellen. Bis $2x = 6$ werden ausschließlich Kohlenstoffatome zwischen benachbarten Fünfringen hydriert. In den weiteren drei Additionsschritten werden jedoch zusätzlich zwei Kohlenstoffatome abgesättigt, die sowohl zu einer Pentagonstelle benachbart sind als auch in 1,4-Position zu einem weiteren reaktiven Kohlenstoffatom liegen. Damit ergibt sich das in Schlegel-Diagramm (d) veranschaulichte

7.3. Hydrierung von $C_{50}D_3$

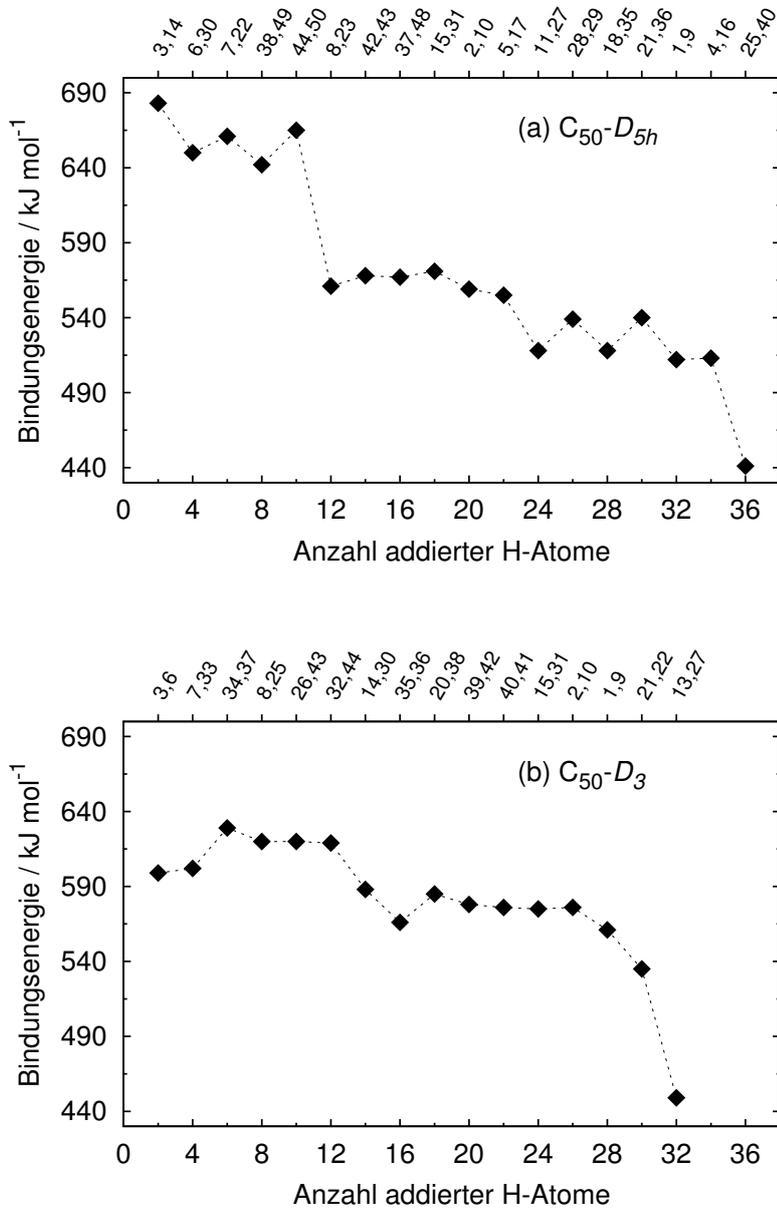
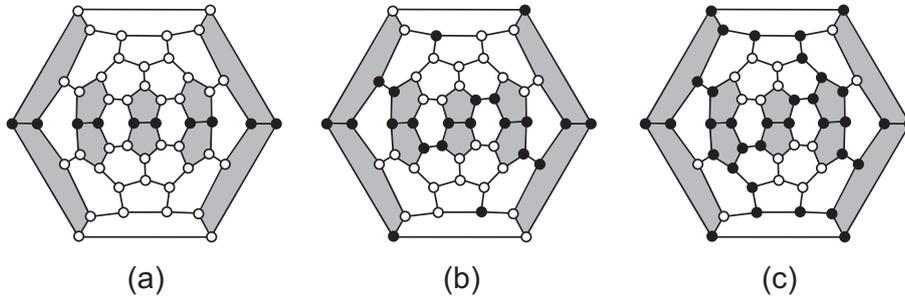


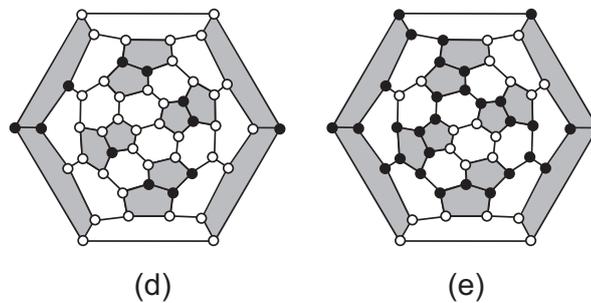
Abbildung 7.2.: Bindungsenergien für die schrittweise Wasserstoffaddition entlang der ausgewählten Reaktionswege für beide C_{50} -Isomere. Auf der zweiten x -Achse sind die Additionsstellen der jeweils neu hinzukommenden Wasserstoffatome angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome kann Abbildung C.5 beziehungsweise Abbildung C.6 entnommen werden.

7. Hydrierung von C_{50}

$C_{50}-D_{5h}$



$C_{50}-D_3$



Stabilste Isomere der Zusammensetzung $C_{50}-D_3H_{12}$
(alle C_2 -Symmetrie)

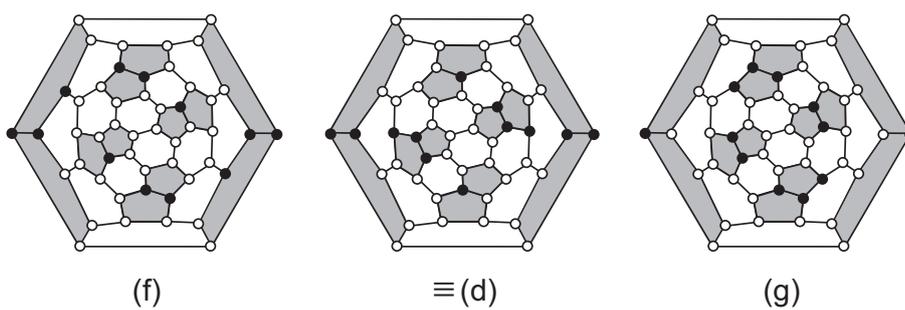


Abbildung 7.3.: Schlegel-Diagramme der relevanten Hydridstrukturen beider C_{50} -Isomere. Kohlenstoffatome, die Wasserstoff binden, sind als schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt.

Tabelle 7.2.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für $C_{50}D_3$ untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1225	$\xrightarrow{< 75}$	27	$\xrightarrow{< 50}$	13
4	6×1128	$\xrightarrow{< 60}$	53	$\xrightarrow{< 35}$	16
6	16×1035	$\xrightarrow{< 60}$	61	$\xrightarrow{< 35}$	17
8	17×946	$\xrightarrow{< 60}$	93	$\xrightarrow{< 35}$	23
10	23×861	$\xrightarrow{< 60}$	74	$\xrightarrow{< 35}$	12
12	12×780	$\xrightarrow{< 60}$	38	$\xrightarrow{< 35}$	3
14	3×703	$\xrightarrow{< 60}$	31	$\xrightarrow{< 35}$	15
16	15×630	$\xrightarrow{< 60}$	100	$\xrightarrow{< 35}$	30
18	30×561	$\xrightarrow{< 45}$	108	$\xrightarrow{< 20}$	32
20	32×496	$\xrightarrow{< 45}$	126	$\xrightarrow{< 20}$	46
22	46×435	$\xrightarrow{< 45}$	104	$\xrightarrow{< 20}$	34
24	34×378	$\xrightarrow{< 45}$	89	$\xrightarrow{< 20}$	16
26	16×325	$\xrightarrow{< 60}$	52	$\xrightarrow{< 35}$	13
28	13×276	$\xrightarrow{< 60}$	25	$\xrightarrow{< 35}$	4
30	4×231	$\xrightarrow{< 60}$	2	$\xrightarrow{< 35}$	1

Additionsmuster (siehe Abbildung 7.3). Es handelt sich hierbei um eines von drei $C_{50}D_3H_{12}$ -Isomeren, die strukturell sehr ähnlich sind. Diese Isomere haben alle C_2 -Symmetrie und ihre relativen Energien liegen in einem Bereich von nur 4 kJ mol^{-1} . Die Additionsmuster aller drei Isomere sind in Abbildung 7.3 in den Schlegel-Diagrammen (d), (f) und (g) so dargestellt, dass sowohl die Symmetrie als auch die Unterschiede leicht erkennbar sind. Bei keinem dieser drei stabilsten Isomere sind alle 12 Pentagonstellen mit Wasserstoffatomen besetzt, wie man es intuitiv vermutet hätte. Eine Überprüfung der entsprechenden Struktur ergab, dass sie 95 kJ mol^{-1} ungünstiger ist als die drei angesprochenen $C_{50}D_3H_{12}$ -Isomere.

Die Reaktionsenergien der Additionsschritte bis $2x = 12$ zeigen einen unerwarteten Verlauf. So nehmen die Energien nach der Addition von vier Wasserstoffatomen um etwa 40 kJ mol^{-1} zu. Im Gegensatz dazu wurde bei allen bisher betrachteten non-IPR-Fullerenen im ersten Reaktionsschritt die höchste Bindungsenergie des

7. Hydrierung von C_{50}

gesamten Reaktionswegs gefunden. Lediglich bei der Hydrierung des IPR-Isomers von C_{60} wurde im zweiten Additionsschritt eine leichte Zunahme der Bindungsenergie beobachtet.

Für die Addition der ersten zwei Wasserstoffpaare an $C_{50}-D_3$ betragen die Reaktionsenergien etwa 600 kJ mol^{-1} . Das ist zwar einiges mehr als bei der Addition des ersten Wasserstoffpaars an C_{60} beobachtet wurde (540 kJ mol^{-1}), aber im Vergleich zum $C_{50}-D_{5h}$ -Isomer (683 kJ mol^{-1}) oder den untersuchten C_{58} -Isomeren (jeweils etwa 660 kJ mol^{-1}) ist diese Bindungsenergie eher gering. $C_{50}-D_3$ ist damit definitiv weniger reaktiv als $C_{50}-D_{5h}$. Obwohl mehr Pentagonstellen vorhanden sind, ist der D_3 -Käfig stabiler im Hinblick auf die Reaktion mit Wasserstoffatomen. Die Schritte $2x = 6$ bis $2x = 12$ zeigen etwas höhere Bindungsenergien (619 bis 629 kJ mol^{-1}). Bei weiterer Addition von Wasserstoff nehmen die Energien jedoch wieder ab (588 kJ mol^{-1} bei $2x = 14$ und 566 kJ mol^{-1} bei $2x = 16$). Der Verlauf der Bindungsenergien lässt darauf schließen, dass es sich bei $C_{50}-D_3H_{12}$ um eine vergleichsweise stabile Struktur handelt. Allerdings ist die Abnahme der Bindungsenergie von $2x = 12$ nach $2x = 14$ nicht sehr ausgeprägt (31 kJ mol^{-1}) und es ist unklar, ob dies ausreicht, um das Isomer isolieren zu können.

Die Reaktionsenergien im Bereich von 18 bis 26 addierten Wasserstoffatomen variieren kaum und nehmen Werte zwischen 575 und 585 kJ mol^{-1} an. Danach wird ein Rückgang der Energien verzeichnet, wobei im Reaktionsschritt von $2x = 30$ nach $2x = 32$ ein deutlicher Sprung auftritt. Die Bindungsenergie nimmt hier um 86 kJ mol^{-1} ab. Demzufolge handelt es sich beim gebildeten $C_{50}-D_3H_{30}$ -Isomer um eine besonders stabile Struktur. Das zugehörige Additionsmuster ist in Abbildung 7.3 als Schlegel-Diagramm (e) dargestellt. Die Kohlenstoffatome, die nicht hydriert sind, gehören zu drei abgegrenzten Benzolringen und zu einer Doppelbindung. Da die weitere Hydrierung im günstigsten Fall an einem der Benzolringe stattfindet, wird verständlich, weshalb die Reaktionsenergie so stark abnimmt.

Damit können im diskutierten Reaktionsweg zwei besonders stabile $C_{50}-D_3$ -Hydride identifiziert werden. Bei der ersten Struktur handelt es sich um $C_{50}-D_3H_{12}$. Hier sind vorwiegend die Kohlenstoffatome benachbarter Fünfringe abgesättigt, wodurch die Spannung im Fullerenkäfig abgebaut wird. Zum anderen ist das $C_{50}-D_3H_{30}$ -Isomer besonders stabil, da die Reaktionsenergien bei weiterer Hydrierung stark zurückgehen.

7.4. Ergebnisse

In diesem Kapitel wurden besonders stabile Hydride $C_{50}H_{2x}$ der beiden energetisch günstigsten C_{50} -Isomere bestimmt. Dazu wurde die in Kapitel 5 vorgestellte Methode verwendet und eine schrittweise Hydrierung von $C_{50}-D_{5h}$ (bis $2x = 34$) und $C_{50}-D_3$ (bis $2x = 30$) vorgenommen. Für jede untersuchte Zusammensetzung

wurde eine Auswahl der stabilsten Strukturen erhalten, anhand derer energetisch günstige Reaktionswege aufgestellt wurden. Besonders stabile Hydridstrukturen konnten dann durch den Vergleich der Reaktionsenergien ermittelt werden.

Der Verlauf der Hydrierungsenergien ist für die beiden Fullerenkäfige unterschiedlich. Das D_{5h} -Isomer ist beispielsweise sehr reaktiv und die Reaktionsenergie im ersten Additionsschritt ist verglichen mit den bisher untersuchten Fullerenen sehr hoch. Im Gegensatz dazu wird für das D_3 -Isomer bei der entsprechenden Reaktion sogar eine niedrigere Energie als bei den C_{58} -Isomeren beobachtet. Die günstigere Gestalt des D_3 -Käfigs führt also zu einer höheren Stabilität hinsichtlich Additionsreaktionen, obwohl mehr Fünfringe benachbart sind als zum Beispiel in der D_{5h} -Struktur. Für die Reaktivität eines Fullerenes ist somit nicht allein die Anzahl der vorhandenen Pentagon-Pentagon-Bindungen ausschlaggebend, sondern vielmehr ihre Geometrie.

Bezüglich der Additionsstellen der Wasserstoffatome wurden ähnliche Beobachtungen wie bei den C_{58} -Isomeren gemacht. So werden zu Beginn der Reaktion hauptsächlich die Kohlenstoffatome benachbarter Fünfringe abgesättigt, um die sterische Spannung abzubauen. Im Fall von C_{50} - D_{5h} ergibt sich eine Struktur, in der alle zehn vorhandenen Pentagonstellen mit Wasserstoff besetzt sind. Dieses Isomer ist analog zum isolierten Chlorderivat und im Einklang mit der empirischen Regel von Fowler *et al.* [74] zur Vorhersage der Additionsstellen. Bei C_{50} - D_3 wird die Absättigung von 12 Kohlenstoffatomen beobachtet, wobei jedoch nur zehn der 12 vorhandenen Pentagonstellen beteiligt sind. Damit versagt die empirische Regel in diesem Fall.

Bei höheren Bedeckungsgraden bilden sich bevorzugt isolierte Benzolringe. Die entsprechenden Bindungsenergien spiegeln dies allerdings nicht wider. Besonders stabile Strukturen konnten jedoch anhand der Abnahme der Bindungsenergien für die weitere Addition ermittelt werden. Für C_{50} - D_{5h} sind Isomere mit $2x = 10, 22$ und 34 besonders stabil, bei C_{50} - D_3 sind es Isomere mit $2x = 12$ und 30 .

8. $C_{60}-C_{2v}$ – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

Das bekannteste Fulleren ist das ikosaedrische Isomer von C_{60} , im Weiteren auch als $C_{60}-I_h$ bezeichnet. Infolge seiner außergewöhnlich hohen Stabilität wurde es als erster Vertreter dieser Strukturklasse entdeckt und konnte schon bald darauf isoliert und vollständig charakterisiert werden.

$C_{60}-I_h$ ist jedoch nur eines von 1812 möglichen klassischen C_{60} -Isomeren [11]. Natürlich nimmt es aufgrund der Tatsache, dass es als einzige dieser Strukturen keine benachbarten Fünfringe enthält und hochsymmetrisch ist, eine Sonderstellung ein. Bedenkt man allerdings, dass die Strukturen der meisten anderen 1811 Isomere mit der Struktur von $C_{60}-I_h$ über Stone-Wales-Umlagerungen verknüpft sind [99], so ist es doch erstaunlich, dass lange Zeit kein anderes Isomer außer der IPR-Struktur beobachtet wurde. Mittlerweile wurde die Existenz von non-IPR-Strukturen experimentell nachgewiesen.

In einem zur Herstellung von $C_{50}Cl_{10}$ analogen Verfahren ist es Tan *et al.* kürzlich gelungen, zwei chlorierte Derivate von non-IPR-Isomeren zu synthetisieren [17]. Die Charakterisierung ergab, dass es sich dabei um die Moleküle $C_{60}-C_{2v}Cl_8$ und $C_{60}-C_sCl_{12}$ handelt, wobei die zugrunde liegenden Käfigstrukturen ausgehend von $C_{60}-I_h$ durch eine ($C_{60}-C_{2v}$) beziehungsweise durch zwei ($C_{60}-C_s$) Stone-Wales-Umlagerungen abgeleitet werden können. Zudem berichten Löffler *et al.* in einer aktuellen Arbeit von auf Graphit abgeschiedenen Filmen, die aus non-IPR- C_{60} -Isomeren bestehen [100]. Die Herstellung erfolgte über die Ionisierung und Fragmentierung von C_{70} mit anschließender Massenselektion. Das ebenfalls entstehende IPR-Isomer konnte durch Sublimation von der Oberfläche entfernt werden, weil die non-IPR-Isomere eine höhere thermische Stabilität besitzen, die möglicherweise auf eine Aggregation zurückzuführen ist [100]. Da mit zweifach ionisiertem $C_{60}-I_h$ die gleichen Ergebnisse erhalten wurden [101], wird angenommen, dass es sich um Isomere handelt, die aus $C_{60}-I_h$ durch Umlagerungen des Fullerenkäfigs gebildet werden können.

Dieses Kapitel befasst sich mit dem energetisch günstigsten non-IPR-Isomer, $C_{60}-C_{2v}$. Für dieses Isomer wird zum einen die Hydrierung untersucht, um zu überprüfen, ob eine dem isolierten Chlorderivat analoge Hydridstruktur besonders stabil ist. Zum anderen wird die Aggregation von $C_{60}-C_{2v}$ -Käfigen näher betrachtet.

8.1. Stone-Wales-Umlagerung von C_{60} - I_h

Bereits kurz nach der Entdeckung von C_{60} - I_h haben Stone und Wales darauf hingewiesen, dass viele weitere stabile C_{60} -Isomere existieren, die nicht mit der Regel der isolierten Fünfringe übereinstimmen [86]. Diese Isomere lassen sich formal von der C_{60} - I_h -Struktur durch Umlagerungen ableiten, bei denen jeweils zwei Kohlenstoffatome um 90° um den Mittelpunkt ihrer Bindung gedreht werden (SW, Stone-Wales-Umlagerung). Mit Hilfe des Spiralalgorithmus konnte später gezeigt werden, dass insgesamt 1812 klassische Isomere möglich sind [11]. Austin *et al.* führten semiempirische Rechnungen zur Energetik all dieser Strukturen durch und kamen zu dem Ergebnis, dass das zweitstabilste Isomer C_{2v} -Symmetrie besitzt und aus C_{60} - I_h durch eine SW-Umlagerung gebildet werden kann, an der die Kohlenstoffatome einer Bindung zwischen zwei Sechsringen beteiligt sind [102]. Dies ist in Abbildung 8.1 dargestellt, wo auch die beiden Fünfringpaare in der C_{2v} -Struktur erkennbar sind.

Die Untersuchung der restlichen Strukturen hinsichtlich einer strukturellen Beziehung zum I_h -Isomer ergab, dass 1709 der insgesamt 1811 klassischen non-IPR-Isomere durch SW-Umlagerungen ausgehend von C_{60} - I_h erreichbar sind [99]. Dabei müssen alle Wege über das C_{2v} -Isomer verlaufen, da es die einzige Struktur ist, die nach der ersten SW-Umlagerung aus C_{60} - I_h hervorgeht. C_{60} - C_{2v} besitzt zudem die wenigsten Pentagon-Pentagon-Bindungen aller non-IPR-Isomere. Mit zunehmender Anzahl an SW-Umlagerungen nimmt auch die durchschnittliche Anzahl an benachbarten Fünfringen zu, was mit einer Energieerhöhung von jeweils 33 kJ mol^{-1} verbunden ist [99]. Für die erste Umlagerung von C_{60} - I_h nach C_{60} - C_{2v} wird ohne Berücksichtigung der Aktivierungsbarriere etwa fünfmal so viel Energie benötigt.

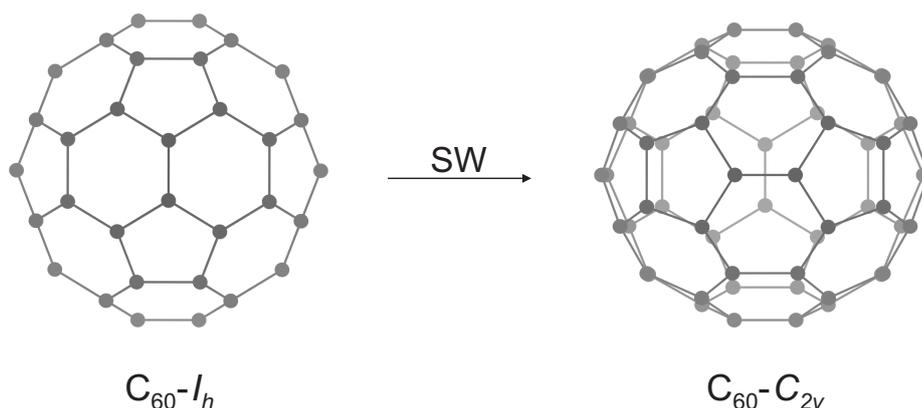


Abbildung 8.1.: Bildung des zweitstabilsten C_{60} -Isomers C_{60} - C_{2v} durch Rotation einer C–C-Bindung im I_h -Isomer.

Die Höhe der Aktivierungsbarriere, die auf dem Weg von $C_{60}-I_h$ zu $C_{60}-C_{2v}$ durchlaufen werden muss, wurde von Bettinger *et al.* mit Dichtefunktionalmethoden berechnet [103]. Dabei wurde sowohl eine konzertierte Reaktion über einen C_2 -symmetrischen Übergangszustand betrachtet als auch eine stufenweise Reaktion, die über ein asymmetrisches Carbenintermediat verläuft. Für beide Übergangszustände ergaben sich im Wesentlichen gleiche Werte für die Aktivierungsenergie, die zwischen 7.0 eV (PBE) und 7.3 eV (B3LYP) liegen. Der Energieunterschied zwischen $C_{60}-I_h$ und $C_{60}-C_{2v}$ wurde zu 1.55 eV (PBE) beziehungsweise 1.68 eV (B3LYP) berechnet [103].

8.2. Hydrierung von $C_{60}-C_{2v}$

Motiviert durch die Isolierung des Chlorderivats $C_{60}Cl_8$, das auf der Struktur des stabilsten non-IPR-Isomers $C_{60}-C_{2v}$ beruht, wurde eine Untersuchung zur Hydrierung dieses Isomers vorgenommen. Im Mittelpunkt stand dabei die Identifizierung der besonders stabilen Strukturen $C_{60}-C_{2v}H_{2x}$, die sich nach Absättigung der reaktivsten Stellen ergeben. Es sollte überprüft werden, ob mit Wasserstoff eine dem Chlorderivat analoge Struktur gebildet wird oder ob andere Additionsmuster stabiler sind. Außerdem sollte die Reaktivität des C_{2v} -Isomers mit der des I_h -Isomers verglichen werden.

Details der Rechnungen

Bei der Hydrierung von $C_{60}-C_{2v}$ wurde wie bei $C_{60}-I_h$ verfahren. Die technischen Spezifikationen zur Berechnung von relativen Energien und Hydrierungsenergien können Kapitel 5 entnommen werden. Die Bindungsenergien wurden sowohl mit BP86/def2-TZVP als auch mit TPSS/def2-TZVP berechnet, wobei sich eine Übereinstimmung der beiden Werte bis auf 2 kJ mol^{-1} ergab. Im Folgenden wird daher nur auf die mit BP86 erhaltenen Ergebnisse eingegangen.

Die Energiebereiche zur Berücksichtigung von DFTB- und DFT-Strukturen innerhalb des Additionsschemas wurden analog zur Hydrierung von $C_{60}-I_h$ gewählt (siehe Kapitel 5). Es wurde bis zu einem Wasserstoffgehalt von $2x = 10$ hydriert, da hier bereits ersichtlich wurde, dass sich bei $2x = 8$ ein Minimum bezüglich der verbleibenden Strukturen im Additionszyklus befindet (siehe Tabelle 8.1). Für die Bildung der beiden Isomere mit der Zusammensetzung $C_{60}-C_{2v}H_8$ wurden energetisch günstige Reaktionswege aufgestellt und die entsprechenden Reaktionsenergien gemäß Gleichung (4.4) berechnet. In Abbildung 8.2 sind die berechneten Energien beider Reaktionswege gegen die Anzahl der addierten Wasserstoffatome aufgetragen.

8. $C_{60}-C_{2v}$ – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

Tabelle 8.1.: Anzahl der Isomere, die im Rahmen der schrittweisen Wasserstoffaddition für $C_{60}-C_{2v}$ untersucht wurden. Die Zahl oberhalb der Pfeile gibt an, bis zu welcher relativen Energie die energetisch günstigsten Strukturen berücksichtigt wurden (in kJ mol^{-1}).

$2x$	DFTB		DFT		Rest
2	1×1770	$\xrightarrow{< 75}$	18	$\xrightarrow{< 50}$	8
4	8×1653	$\xrightarrow{< 60}$	15	$\xrightarrow{< 35}$	5
6	5×1540	$\xrightarrow{< 60}$	21	$\xrightarrow{< 35}$	6
8	6×1431	$\xrightarrow{< 60}$	9	$\xrightarrow{< 30}$	2
10	2×1326	$\xrightarrow{< 60}$	18	$\xrightarrow{< 30}$	7

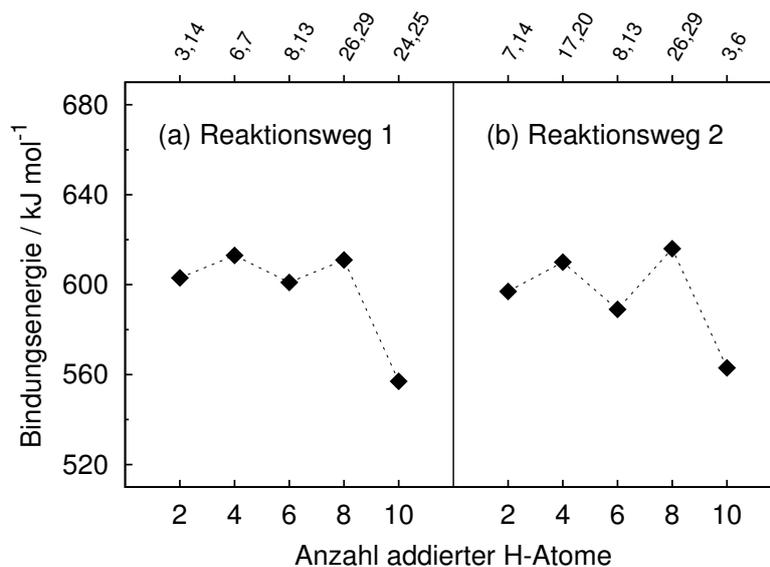


Abbildung 8.2.: Bindungsenergien für die schrittweise Wasserstoffaddition entlang der ausgewählten Reaktionswege für $C_{60}-C_{2v}$. Auf der zweiten x -Achse sind die Additionsstellen der jeweils neu hinzukommenden Wasserstoffatome angegeben. Die Nummerierung der Kohlenstoffatome kann Abbildung C.2 entnommen werden.

8.2.1. Additionsmuster

Die Bindungsenergie für das erste Wasserstoffpaar liegt bei beiden Reaktionswegen im Bereich von 600 kJ mol^{-1} . Damit ist das C_{2v} -Isomer reaktiver als das I_h -Isomer, für welches eine Bindungsenergie von 540 kJ mol^{-1} berechnet wurde (siehe Kapitel 5). Die Reaktivität ist vergleichbar mit der des D_3 -Isomers von C_{50} , bei dem ebenfalls eine Reaktionsenergie von etwa 600 kJ mol^{-1} beobachtet wurde (siehe Kapitel 7). Im weiteren Verlauf der Reaktion zeigen die Bindungsenergien ein zigzagförmiges Verhalten und die Energien der Additionsschritte $2x = 4$ und $2x = 8$ liegen etwas oberhalb der Energie des ersten Reaktionsschritts. Bei beiden Reaktionswegen wird nach Addition von acht Wasserstoffatomen ein deutlicher Rückgang der Reaktionsenergie um mehr als 50 kJ mol^{-1} verzeichnet.

Die Additionsstellen der Wasserstoffatome werden im betrachteten Reaktionsbereich durch die benachbarten Fünfringe festgelegt. Allerdings werden dabei nicht nur Pentagonstellen abgesättigt, sondern auch dazu benachbarte Kohlenstoffatome oder Kohlenstoffatome, die sich in 1,4-Position zu einer Pentagonstelle befinden. Damit ergeben sich die in Abbildung 8.3 dargestellten Additionsmuster. Schlegel-Diagramm (a) veranschaulicht das C_{60} - C_{2v} H_8 -Isomer, das in Reaktionsweg 1 gebildet wird und zugleich das energetisch günstigste Isomer dieser Zusammensetzung ist. Die Wasserstoffatome sind in dieser C_s -symmetrischen Struktur so angeordnet, dass sie einen Benzolring umgeben. In Reaktionsweg 2 wird das zweitstabilste Isomer erhalten, dessen Struktur in Schlegel-Diagramm (b) zu sehen ist. Hier sind die Additionsstellen um eine Naphthalineinheit herum angeordnet und das Molekül hat C_{2v} -Symmetrie.

In beiden Strukturen ist die sterische Spannung der benachbarten Fünfringe ausgeglichen und eine weitere Wasserstoffaddition ist energetisch viel ungünstiger. Daher sollten diese Isomere experimentell zugänglich sein.

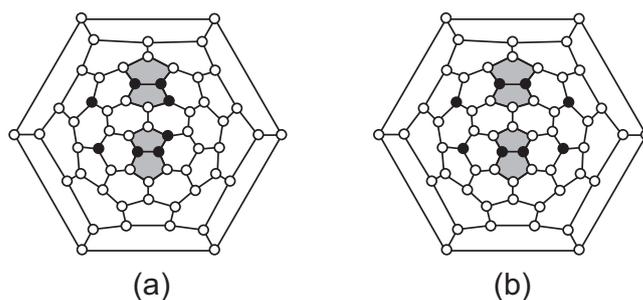


Abbildung 8.3.: Schlegel-Diagramme der stabilsten Isomere mit der Zusammensetzung C_{60} - C_{2v} H_8 . Kohlenstoffatome, die Wasserstoff binden, sind als schwarz ausgefüllte Kreise dargestellt.

8.2.2. Vergleich mit experimentell isoliertem $C_{60}Cl_8$

Das Additionsmuster, das in der Struktur des isolierten Chlorderivats vorliegt, ist identisch mit demjenigen von Schlegel-Diagramm (b) (siehe Abbildung 8.3). Bei den hydrierten Fullerenen ist dies das zweitstabilste Isomer und 19 kJ mol^{-1} ungünstiger als das stabilste. Während sich die relativen Energien der Hydridstrukturen vergleichsweise gut auf Fluorderivate übertragen lassen, haben Chloratome im Gegensatz zu H und F einen deutlich größeren Platzbedarf. Dies führt allgemein dazu, dass Additionsmuster, bei denen die addierten Atome nahe beieinander liegen, oftmals etwas ungünstiger sind. Deshalb wurden die relativen Energien der in Abbildung 8.3 dargestellten Strukturen für die chlorierten Derivate berechnet (BP86/def2-TZVP). Dabei ergab sich, dass Struktur (b) 22 kJ mol^{-1} günstiger ist als Struktur (a). Die energetische Reihenfolge kehrt sich also vom Hydrid zum Chlorid um. Damit entspricht die experimentell charakterisierte Struktur dem stabilsten Isomer der Zusammensetzung C_{60} - C_{2v} Cl_8 .

8.3. Aggregation von C_{60} - C_{2v}

In den bisherigen Kapiteln lag der Schwerpunkt auf der Absättigung der reaktiven Stellen von non-IPR-Fullerenen mit Hilfe von Reaktanden wie Wasserstoff oder Halogenen. Stehen jedoch keine solchen Moleküle zur Verfügung wie beispielsweise bei den Abscheidungsexperimenten von Löffler *et al.*, so muss die sterische Spannung im Fullerenkäfig auf eine andere Weise ausgeglichen werden. Dies kann zum Beispiel durch die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen den Fullerenen geschehen.

Im Weiteren wird die Aggregation von C_{60} - C_{2v} -Molekülen untersucht, um zu überprüfen, ob dieser Vorgang möglich ist und ob damit die experimentellen Beobachtungen der Abscheidungsexperimente erklärt werden können. Dazu wird überlegt, welche Strukturen im Fall einer Dimerisierung bevorzugt gebildet werden und ausgehend davon werden höhere Aggregate abgeleitet. Für die Dimere werden die Bindungsenergien bezüglich einer Dissoziation in Monomere berechnet und es wird darauf eingegangen, welche Veränderungen in der elektronischen Struktur bei der Aggregation auftreten.

Details der Rechnungen

Alle DFT-Rechnungen in diesem Abschnitt wurden mit dem Programm TURBOMOLE [42] ausgeführt.

Die Geometrien der Dimer- und Oligomerstrukturen von C_{60} - C_{2v} wurden mit dem Funktional BP86 sowohl auf konventionelle Weise (BP86/def2-SV(P)) als

auch unter Verwendung einer empirischen Korrektur für die Dispersionsenergie optimiert (BP86-D/def2-SV(P)). Bei der Berechnung der Bindungsenergien wurden Fehler durch Basissatzeffekte (BSSE, *basis set superposition error*) entsprechend der Counterpoise-Methode korrigiert [104].

Die Berechnung der Kohn-Sham-Photoelektronenspektren erfolgte mit der Kombination BP86/def2-SV(P). Ein Spektrum ist dabei durch die Energien $\varepsilon_{\text{LUMO}} - \varepsilon_i + \text{IP}$ gegeben, wobei $\varepsilon_{\text{LUMO}}$ und ε_i die Orbitaleigenwerte einer DFT-Rechnung des Kations in der Geometrie des neutralen Moleküls sind. IP ist das entsprechende Ionisierungspotential. Auf diese Weise wird eine gute Näherung für ein Photoelektronenspektrum erhalten, bei welchem die Zustände dominieren, die durch Entfernen eines Elektrons ohne zusätzliche Anregung resultieren. Für den Vergleich mit den gemessenen Spektren wurden die Linien mit Gauß-Funktionen verbreitert, wobei für jeden Zustand die gleiche Intensität angenommen wurde. Die Breite der Funktionen wurde dahingehend angepasst, dass das experimentelle Spektrum von C_{60} - I_h bestmöglich wiedergegeben wird (FWHM= 0.34 eV, *full width at half maximum*).

8.3.1. Strukturen und Bindungsenergien

Für die Aggregation von C_{60} - C_{2v} wurde zunächst als einfachster Fall die Bildung von Dimeren betrachtet. Zwei Fullerenkäfige können allgemein durch eine oder durch zwei kovalente Bindungen miteinander verknüpft sein. Bei einfach gebundenen Dimeren befindet sich dabei an jedem Fulleren ein ungepaartes Elektron, woraus sich eine höhere Reaktivität und damit eine geringere Stabilität ableiten lässt. Daher wurden nur Dimere betrachtet, die entsprechend einer [2+2]-Cycloaddition zwei kovalente Bindungen aufweisen.

Zur Bestimmung der Kohlenstoffatome, die bevorzugt eine Cycloaddition eingehen beziehungsweise die im Hinblick auf kovalente Bindungen zu den stabilsten Dimerstrukturen führen, wurden die energetisch günstigsten Isomere der Zusammensetzung C_{60} - C_{2v} H₂ herangezogen. Anhand dieser konnten zwei Strukturen ermittelt werden, die für eine [2+2]-Cycloaddition in Frage kommen, wenn man die Kohlenstoffatome der C-H-Bindungen für Bindungen zwischen den Fullerenen verwendet. Folglich wurden zwei verschiedene Bindungstypen a und b für die Bildung von Dimeren untersucht. Bei Bindungstyp a gehören die an der Reaktion beteiligten Kohlenstoffatome zur Bindung zwischen zwei Fünfringen und bei Bindungstyp b sind sie Teil der dazu benachbarten Bindung (siehe Abbildung 8.4).

Dimere

Unter Verwendung von Bindungstyp a können zwei unterschiedliche Dimerstrukturen mit C_{2h} - und C_{2v} -Symmetrie konstruiert werden (Dimer 1 und Dimer 2).

8. C_{60} - C_{2v} – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

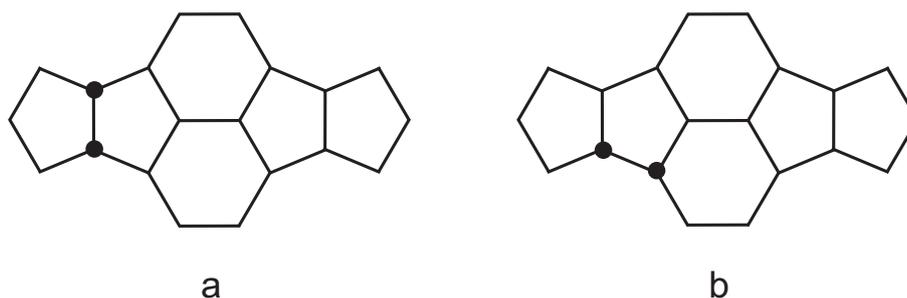


Abbildung 8.4.: Verschiedene Bindungstypen, die für die Aggregation der C_{60} - C_{2v} -Käfige berücksichtigt wurden. Die Grafik zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur des C_{2v} -Isomers, wobei die an der Cycloaddition beteiligten Kohlenstoffatome mit schwarzen Punkten gekennzeichnet sind.

Bei Bindungstyp b gibt es vier verschiedene Möglichkeiten für die Anordnung der beiden C_{60} -Moleküle, wodurch Dimere mit den Symmetrien C_2 (Dimer 3 und Dimer 4), C_s (Dimer 5) und C_i (Dimer 6) resultieren. Die Strukturen der Dimere 2 und 6 sind stellvertretend in Abbildung 8.5 beziehungsweise in Abbildung 8.6 dargestellt.

Für alle sechs Dimere wurden die Bindungsenergien bezüglich der Dissoziation in Monomere berechnet. Dabei zeigt sich, dass die Orientierung der Fullerenkäfige zueinander bei gleichem Bindungstyp keinen Einfluss hat. Alle Dimere, die gemäß Bindungstyp a verknüpft sind, haben eine Bindungsenergie von 61 kJ mol^{-1} (-26 kJ mol^{-1} ohne Dispersion), während für alle Dimere mit Bindungstyp b ein Wert von 162 kJ mol^{-1} (73 kJ mol^{-1} ohne Dispersion) erhalten wurde. Unter Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung, die pro Bindung einen Beitrag von etwa 90 kJ mol^{-1} liefert, ist somit die Bildung aller betrachteten Dimere energetisch begünstigt. Die unterschiedlichen Bindungsenergien der Dimere mit Bindungstyp a und b sind zum einen damit erklärbar, dass bereits bei den entsprechenden C_{60} - $C_{2v}H_2$ -Isomeren die Addition gemäß Typ b etwa 30 kJ mol^{-1} günstiger ist. Außerdem sind die C-C-Bindungen zwischen den stärker gebundenen Fullerenkäfigen etwa 3 pm kürzer.

Trimere und Tetramere

Ausgehend von den untersuchten Dimeren wurde überprüft, ob eine weitere Aggregation auf der Basis der ausgewählten Bindungstypen möglich ist. Da die reaktiven Stellen sowohl bei Typ a als auch bei Typ b an einem Paar benachbarter Fünfringe lokalisiert sind und ein weiteres, symmetrieäquivalentes Pentagonpaar in einem Winkel von etwa 90° zur Verfügung steht, ist eine Weiterreaktion grundsätzlich bei allen Dimeren denkbar.

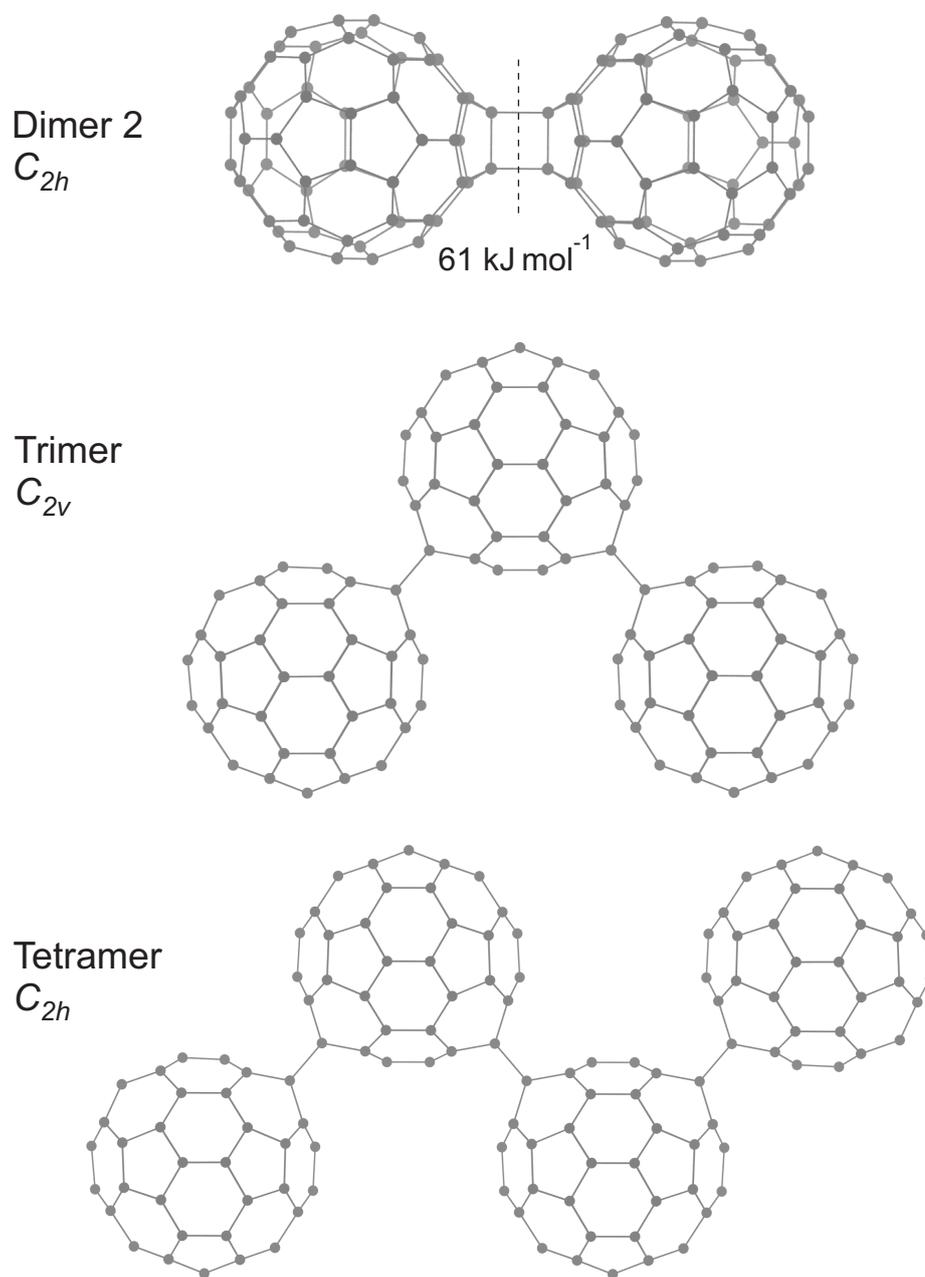


Abbildung 8.5.: Strukturen und Symmetrien der untersuchten C_{60} - C_{2v} -Oligomere, die auf Bindungstyp a basieren. Die angegebene Bindungsenergie bezieht sich auf die Dissoziation in zwei Monomere entsprechend der gestrichelten Linie.

8. C_{60} - C_{2v} – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

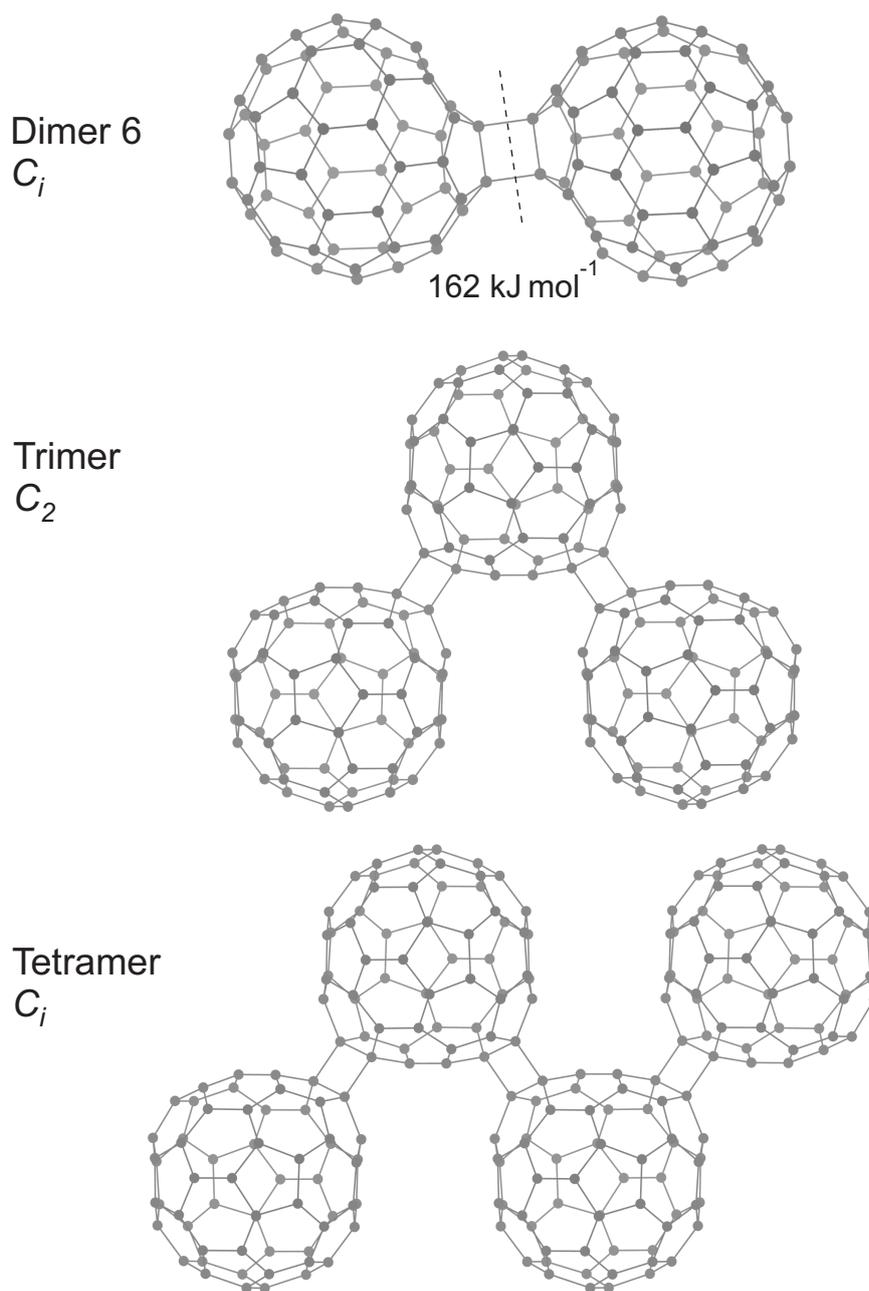


Abbildung 8.6.: Strukturen und Symmetrien der untersuchten C_{60} - C_{2v} -Oligomere, die auf Bindungstyp b basieren. Die angegebene Bindungsenergie bezieht sich auf die Dissoziation in zwei Monomere entsprechend der gestrichelten Linie.

Im Hinblick auf die Experimente von Löffler *et al.*, die auf einer Graphitoberfläche stattfinden, wurden jedoch nur Strukturen berücksichtigt, bei denen eine Anlagerung von weiteren Käfigen innerhalb einer Ebene erfolgen kann. Bei den Dimeren 2 und 6 ist die Bildung von ebenen Ketten möglich und es wurden die entsprechenden Trimere und Tetramere untersucht. Die Strukturen dieser Moleküle sind in Abbildung 8.5 und Abbildung 8.6 veranschaulicht.

Hinsichtlich der Bindungsenergien in den größeren Aggregaten wurden Überlegungen anhand von C_{60} - C_{2v} H₂- und C_{60} - C_{2v} H₄-Isomeren angestellt, die die Bindungsverhältnisse in den Trimeren und Tetrameren von Dimer 2 und Dimer 6 widerspiegeln. Bei Bindungstyp a wird beobachtet, dass die Addition des zweiten Wasserstoffpaars eine um 24 kJ mol⁻¹ höhere Bindungsenergie ergibt als das erste Wasserstoffpaar. Daher ist zu erwarten, dass die Bindungen in den Oligomeren auch etwas stärker sind als in Dimer 2. Bei Bindungstyp b ist das Gegenteil der Fall. Hier ist das zweite Wasserstoffpaar 22 kJ mol⁻¹ schwächer gebunden als das erste, so dass auch die Bindungsenergien in den Oligomeren etwas niedriger sein sollten als bei Dimer 6.

Die berechneten Bindungsenergien der Dimere sind deutlich größer als die van-der-Waals-Bindungsenergie zwischen C_{60} - I_h -Molekülen und es ist anzunehmen, dass die Verhältnisse bei C_{60} - C_{2v} -Oligomeren ähnlich sind. Daher ist eine kovalente Verknüpfung von non-IPR-Isomeren eine mögliche Erklärung für die experimentell beobachtete höhere thermische Stabilität dieser Filme.

8.3.2. Photoelektronenspektren

Da es experimentell möglich ist, die elektronische Struktur der abgeschiedenen C_{60} - I_h - und non-IPR- C_{60} -Filme mit Hilfe von Photoelektronenspektroskopie zu untersuchen, war es von Interesse, entsprechende Spektren für C_{60} - I_h , C_{60} - C_{2v} sowie für die Aggregate von C_{60} - C_{2v} zu simulieren. Damit sollte ermittelt werden, inwiefern sich die elektronische Struktur durch die SW-Umlagerung und durch die Ausbildung kovalenter Bindungen verändert. Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Abbildung 8.7(a) aufgetragen, wobei die Energieskala für die Bindungsenergie der Elektronen so gewählt ist, dass die erste Linie jedes Spektrums dem Ionisierungspotential (IP) des jeweiligen Moleküls entspricht (siehe auch Details der Rechnungen).

Das simulierte Spektrum von C_{60} - C_{2v} (IP = 7.2 eV) unterscheidet sich kaum vom Spektrum des I_h -Isomers (IP = 7.5 eV). Lediglich die zweite Bande zeigt eine leichte Verbreiterung. Die Rotation der C-C-Bindung hat folglich keinen großen Einfluss auf die elektronische Struktur, was jedoch nicht sehr überraschend ist, da der Fullerenkäfig weitgehend unverändert bleibt. Im Gegensatz dazu treten im Spektrum von Dimer 2 deutliche Unterschiede auf. Zum einen ist das gesamte Spektrum zu kleineren Bindungsenergien verschoben (IP = 6.4 eV) und zum

8. $C_{60}-C_{2v}$ – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

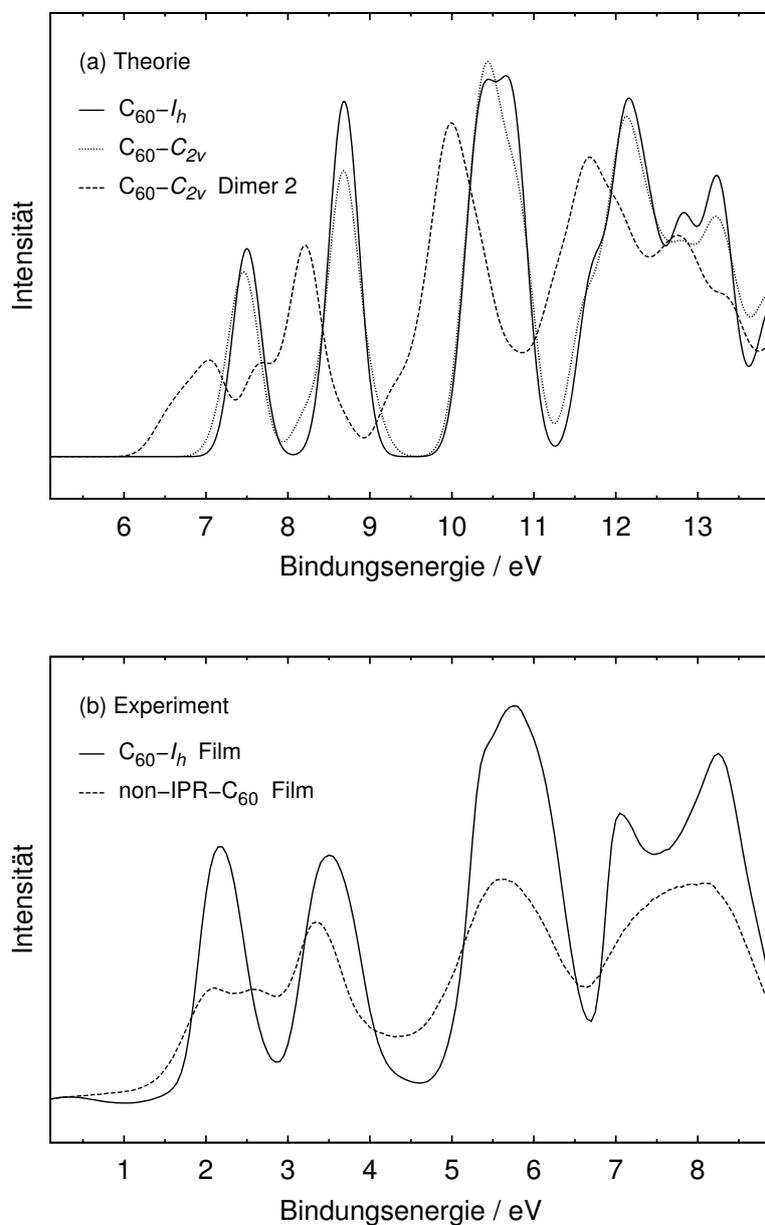


Abbildung 8.7.: Berechnete und gemessene Photoelektronenspektren verschiedener C_{60} -Spezies [100]. Die Energieskalen von Theorie und Experiment sind durch die Wahl unterschiedlicher Bezugspunkte gegeneinander verschoben (siehe Text).

anderen werden zusätzliche Banden beobachtet. Am auffälligsten sind dabei die Schulter bei der ersten Bande sowie eine weitere Bande zwischen der ersten und ursprünglich zweiten Bande. Diese neuen Zustände resultieren aus der kovalenten Bindung (Bindungstyp a) zwischen den Fullerenen. Für Dimer 6 (Bindungstyp b) wurde ebenfalls ein Spektrum simuliert ($IP = 6.8 \text{ eV}$). Dieses zeigt im Wesentlichen die gleichen Charakteristika wie das Spektrum von Dimer 2, jedoch befindet sich die bei Dimer 2 ausgeprägte Bande bei 7.7 eV bei höheren Energien, so dass sie nur als Schulter der zweiten Bande erkennbar ist.

Die gemessenen Photoelektronenspektren der Filme von $C_{60}-I_h$ und non-IPR- C_{60} sind in Abbildung 8.7(b) illustriert. Der Ausschnitt der Energieskala ist genauso groß wie bei den simulierten Spektren. Die Bindungsenergien liegen jedoch aufgrund der Messungen, die relativ zur Fermienergie des Festkörpers vorgenommen werden, bei kleineren Werten. Um eine zu den berechneten Spektren äquivalente Skala zu erhalten, müsste die Austrittsarbeit des jeweiligen Festkörpers (Differenz zwischen Fermienergie und Vakuumlevel) addiert werden. Diese ist für dicke Fullerenfilme etwa $0.3\text{--}0.4 \text{ eV}$ größer als für reines HOPG. Da die experimentell untersuchten $C_{60}-I_h$ -Filme dicker sind als die Filme der non-IPR-Isomere, ist davon auszugehen, dass die Austrittsarbeiten unterschiedlich sind und die Korrektur bezüglich des Vakuumlevels zu einer Verschiebung der Spektren relativ zueinander führt. Das Spektrum des non-IPR-Films wäre dann zu kleineren Energien verschoben. Verglichen mit dem Spektrum des $C_{60}-I_h$ -Films zeigt das Spektrum des non-IPR-Films bereits ohne Korrektur eine leichte Verschiebung nach links. Der auffälligste Unterschied ist allerdings die zusätzliche Bande bei 2.6 eV .

Die Hauptmerkmale des gemessenen Photoelektronenspektrums von $C_{60}-I_h$ werden von der Simulation gut wiedergegeben. Der Vergleich des non-IPR-Spektrums mit den berechneten Spektren der Dimere zeigt, dass die wesentlichen Eigenschaften, wie die Verschiebung zu kleineren Energien und das Auftreten neuer Banden, durch die Aggregation der Fullerenkäfige erklärt werden können. Da zu erwarten ist, dass sich andere non-IPR-Isomere ähnlich wie $C_{60}-C_{2v}$ verhalten, kann jedoch nur geschlussfolgert werden, dass die experimentellen Filme allgemein aus einem oder mehreren non-IPR-Isomeren bestehen.

8.4. Ergebnisse

In diesem Kapitel wurde die Reaktivität des $C_{60}-C_{2v}$ -Isomers im Hinblick auf die Anlagerung von Wasserstoff untersucht. Das Additionsschema ermöglichte dabei die Bestimmung einer Auswahl der stabilsten Strukturen für jede Zusammensetzung $C_{60}-C_{2v}H_{2x}$ ($2x = 2, 4, \dots, 10$). Ausgehend davon wurden zwei energetisch günstige Reaktionswege ermittelt und die Bindungsenergien entlang diesen analysiert. Dadurch konnten zwei Isomere mit der Zusammensetzung $C_{60}-C_{2v}H_8$ als

8. C_{60} - C_{2v} – das stabilste non-IPR-Isomer von C_{60}

besonders stabil identifiziert werden. In beiden Strukturen ist die sterische Spannung der benachbarten Fünfringe minimiert und die Reaktionsenergien für eine weitere Hydrierung nehmen deutlich ab. Die energetische Reihenfolge dieser beiden Isomere kehrt sich bei Betrachtung der chlorierten Moleküle um, wobei die vorhergesagte Struktur des stabilsten C_{60} - C_{2v} - Cl_8 -Isomers mit der Struktur des experimentell charakterisierten Isomers übereinstimmt.

Basierend auf den Hydridstrukturen wurde eine Untersuchung zur Aggregation von C_{60} - C_{2v} -Käfigen vorgenommen. Hierzu wurden Dimere, Trimere und Tetramere betrachtet, bei denen die Fullerene entsprechend einer [2+2]-Cycloaddition kovalent miteinander verknüpft sind. Die berechneten Bindungsenergien sowie die simulierten Photoelektronenspektren sind im Einklang mit experimentellen Beobachtungen und unterstützen die Vermutung, dass die vorliegenden Filme aus kovalent gebundenen non-IPR- C_{60} -Isomeren aufgebaut sind.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine Vorgehensweise entwickelt, mit der unter Verwendung von Dichtefunktionalmethoden eine systematische Bestimmung der Additionsmuster besonders stabiler Fullerenhydride C_nH_{2x} vorgenommen werden kann. Die erforderliche Einschränkung der zu untersuchenden Isomerstrukturen wird durch ein Auswahlverfahren erreicht, welches auf thermodynamischen Kriterien beruht. Dabei wird angenommen, dass die Wasserstoffaddition schrittweise unter Anlagerung von jeweils zwei Wasserstoffatomen erfolgt und dass die energetisch günstigen Isomere der Zusammensetzung C_nH_{2x} aus den energetisch günstigen Isomeren der Zusammensetzung C_nH_{2x-2} durch Addition von zwei Wasserstoffatomen gebildet werden können. Eine weitere Reduzierung des Rechenaufwands wird durch eine Vorauswahl der Strukturen mittels einer auf DFT basierenden Tight-Binding-Methode (DFTB) erreicht. Für jede Zusammensetzung C_nH_{2x} wird damit eine Auswahl der stabilsten Strukturen erhalten, anhand derer energetisch günstige Reaktionswege ermittelt werden können. Die Analyse der Hydrierungsenergien entlang dieser Reaktionswege ermöglicht dann die Identifizierung besonders stabiler Strukturen C_nH_{2x} sowie der entsprechenden Additionsmuster.

Die Bestimmung der für diese Aufgabenstellung am besten geeigneten Dichtefunktionale und Basissätze erfolgte durch den Vergleich mit CCSD(T)-Rechnungen für die Hydrierung der Modellsysteme Benzol und Naphthalin. Dabei zeigte sich, dass die Kombinationen BP86/def2-TZVP und TPSS/def2-TZVP für die Berechnung von Hydrierungsenergien die genauesten Ergebnisse liefern. Die Zuverlässigkeit der verwendeten Vorauswahlmethode wurde ebenfalls sorgfältig überprüft. Ein Test der vorgeschlagenen Strategie an C_{60-I_h} ergab eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit früheren Berechnungen und experimentellen Daten. Insbesondere waren die bereits bekannten besonders stabilen Strukturen der Isomere $C_{60-I_h}H_{18}$ und $C_{60-I_h}H_{36}$ im ermittelten Reaktionsweg enthalten.

Das erarbeitete Verfahren wurde zur Vorhersage der besonders stabilen Hybridstrukturen ausgewählter non-IPR-Fullerene angewendet. Dabei ergaben sich neue Erkenntnisse hinsichtlich der Zusammensetzung und der Additionsmuster der besonders stabilen Strukturen und es konnte ein Einblick in den grundlegenden Ablauf der Hydrierungsreaktion erhalten werden. So wurde deutlich, dass die Additionsstellen der Wasserstoffatome hauptsächlich durch die Stabilität des verbleibenden π -Elektronensystems festgelegt werden. Dies führt dazu, dass zu Beginn der Reaktion zunächst die Kohlenstoffatome abgesättigt werden, die mit

9. Zusammenfassung

den verknüpften Fünfringen und der damit einhergehenden Schwächung des π -Elektronensystems in Verbindung stehen. Im weiteren Verlauf der Reaktion ist dann die Bildung von separierten Benzol- und Naphthalineinheiten charakteristisch. Die Addition eines hinzukommenden Wasserstoffpaars erfolgt häufig über eine energetisch günstige 1,2- oder 1,4-Addition. Die Additionsmuster, die sich nach Absättigung der reaktivsten Stellen ergeben, lassen sich im Allgemeinen nicht mit einer einfachen, nur auf der Käfiggeometrie beruhenden Regel vorhersagen. Nur die Struktur des besonders stabilen C_{50} - D_{5h} - H_{10} -Isomers ist im Einklang mit einer Addition in der Reihenfolge $PPP > PPH > PHH > HHH$ (P = Pentagon, H = Hexagon).

Die Untersuchung der Hydrierung der beiden energetisch günstigsten C_{58} -Isomere ergab, dass beide Fullerene im ersten Additionsschritt eine ähnliche Reaktivität aufweisen. Bei C_{58} - C_s wird nach der Addition von sechs Wasserstoffatomen ein besonders stabiles Isomer erhalten. Einige der weiteren besonders stabilen Hydridstrukturen von C_{58} - C_s sind mit besonders stabilen Hydridstrukturen von C_{60} - I_h verwandt. Bei den beiden untersuchten C_{50} -Isomeren wird ein deutlicher Unterschied in der Reaktivität im ersten Additionsschritt beobachtet. Das D_{5h} -Isomer ist viel reaktiver als das D_3 -Isomer. Das Additionsmuster, das nach Absättigung der reaktivsten Stellen im D_{5h} -Isomer resultiert, stimmt mit dem in experimentell isoliertem C_{50} - D_{5h} - Cl_{10} überein. Die Hydrierung des Isomers C_{60} - C_{2v} führt nach Absättigung der reaktivsten Stellen auf zwei besonders stabile C_{60} - C_{2v} - H_8 -Isomere. Die energetische Reihenfolge dieser beiden Strukturen kehrt sich bei Betrachtung der entsprechenden chlorierten Derivate um, und die stabilere Struktur entspricht dem Isomer, das in experimentell isoliertem C_{60} - C_{2v} - Cl_8 vorliegt. Die Kenntnis der Strukturen der stabilsten C_{60} - C_{2v} - H_2 -Isomere wurde weiterhin dazu verwendet, um die bevorzugt gebildeten Dimerstrukturen bei [2+2]-Cycloadditionen abzuleiten.

Mit der entwickelten Methode konnten damit die Additionsmuster der bereits synthetisierten non-IPR-Fullerenderivate C_{50} - D_{5h} - Cl_{10} und C_{60} - C_{2v} - Cl_8 als besonders stabil bestätigt werden. Zudem war es möglich, besonders stabile Hydridstrukturen der non-IPR-Fullerene C_{58} - C_s , C_{58} - C_{3v} und C_{50} - D_3 vorherzusagen, die in zukünftigen Experimenten isoliert werden könnten.

A. Basissätze

A. Basissätze

Tabelle A.1.: Übersicht über die verschiedenen Basissätze, die im Rahmen dieser Arbeit verwendet wurden. Die Bezeichnungen `basis`, `jbas`, etc. beziehen sich auf die im Programm TURBOMOLE verwendeten Schlüsselwörter. Alle Basissätze sind unter <ftp://ftp.chemie.uni-karlsruhe.de/pub/> erhältlich.

Methode	Orbitalbasis	Auxiliarbasis			
	<code>basis</code>	<code>jbas</code> ^a	<code>jkbas</code> ^b	<code>cbas</code> ^c	<code>cabs</code> ^d
DFT	<code>def2-SV(P)</code> ^e	<code>def2-SV(P)</code> ^f	–	–	–
	<code>def2-TZVP</code> ^e	<code>def2-TZVP</code> ^f	–	–	–
CCSD(T),	<code>cc-pVTZ</code> ^g	–	–	–	–
MP2	<code>cc-pVQZ</code> ^g	–	–	–	–
HF	<code>aug-cc-pV5Z</code> ^h	–	<code>aug-cc-pV5Z</code> ⁱ	–	–
MP2-F12	<code>def2-QZVPP</code> ^e	–	<code>aug-cc-pV5Z</code> ⁱ	<code>aug-cc-pV5Z</code> ^k	<code>def2-TZVPP</code> ^e

^a Optimiert für die RI-J-Näherung der Coulomb-Integrale bei DFT-Rechnungen (RI-DFT).

^b Optimiert für die RI-JK-Näherung der Coulomb- und Austausch-Integrale bei HF-Rechnungen (RI-JK-HF). Wird bei MP2-F12-Rechnungen zusätzlich für die Konstruktion der größeren Fock-Matrix verwendet.

^c Optimiert für die RI-Näherung der Vierzentren-Zweielektronen-Integrale in MP2-Rechnungen (RI-MP2). Wird bei MP2-F12-Rechnungen auch für die RI-Näherung der im F12-Teil resultierenden Vierzentren-Zweielektronen-Integrale eingesetzt.

^d Hilfsbasis für die Zerlegung der bei F12 auftretenden Drei- und Vierelektronen-Integrale. Da hierfür keine optimierten Auxiliarbasissätze vorlagen, wurde eine `cbas` verwendet.

^e Lit. [41, 66, 105, 106]

^f Lit. [49]

^g Lit. [107]

^h Lit. [108]

ⁱ Lit. [65]

^k Lit. [67]

B. Tabellen zu Kapitel 4

B. Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle B.1.: Vergleich der relativen DFT-Energien der *closed-shell*-Isomere von Dihydronaphthalin, $C_{10}H_{10}$, mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit (in kJ mol^{-1}).

Isomer	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP	
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
1	C_1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2	C_{2v}	12.55	15.46	13.97	16.20	15.03	14.40
8	C_{2h}	98.52	100.69	98.09	103.95	101.21	104.98
6	C_2	99.42	97.72	97.32	100.55	100.06	103.98
4	C_1	113.02	112.21	110.01	115.39	113.27	117.96
5	C_1	124.91	127.91	125.83	130.98	128.88	134.29
3	C_2	127.30	127.21	125.24	130.52	128.71	133.86
7	C_1	141.36	154.00	148.91	157.00	152.08	157.27
10	C_{2h}	165.47	189.11	183.84	192.28	186.89	191.42
9	C_2	166.19	189.58	185.11	191.54	187.31	190.73

Tabelle B.2.: Vergleich der relativen DFT-Energien der *closed-shell*-Isomere von Tetrahydronaphthalin, $C_{10}H_{12}$, mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit (in kJ mol^{-1}).

Isomer	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP		
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	
11	C_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
13	C_1	104.76	108.19	105.54	111.29	108.33	112.45	109.10
24	C_1	118.36	124.55	122.45	127.30	124.92	129.37	126.45
12	C_1	120.15	123.49	121.29	126.40	124.03	128.26	125.35
21	C_1	121.52	127.39	124.28	130.48	127.07	131.46	127.65
14	C_1	127.18	134.94	132.75	137.34	134.95	138.77	135.78
22	C_1	127.32	140.01	135.80	142.97	138.55	142.19	137.25
19	C_2	127.54	132.92	129.68	136.08	132.79	137.99	134.09
23	C_s	130.57	138.66	135.43	141.85	138.56	142.31	138.53
29	C_{2h}	130.65	145.87	139.70	149.61	143.72	146.17	139.62
20	C_1	130.83	142.43	137.78	145.93	141.36	144.41	139.25
15	C_1	140.50	155.66	151.31	158.62	154.14	158.05	153.03
26	C_1	144.40	163.31	157.35	166.35	160.44	163.72	157.09
16	C_1	147.30	167.16	160.61	169.92	163.43	167.41	160.28
28	C_2	147.70	169.08	164.47	172.02	167.22	170.30	165.03
30	C_2	149.90	159.30	154.32	163.33	158.50	162.42	157.08
17	C_1	150.30	171.70	167.59	173.75	169.65	172.93	168.03
25	C_1	152.11	165.20	160.68	168.66	164.21	167.73	162.64
27	C_1	153.54	175.13	171.39	177.34	173.57	177.58	173.10
18	C_1	154.36	175.99	171.19	178.76	173.67	177.76	172.31

B. Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle B.3.: Vergleich der relativen DFT-Energien der *closed-shell*-Isomere von Hexahydronaphthalin, $C_{10}H_{14}$, mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit (in kJ mol^{-1}).

Isomer	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP	
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
38	C_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	C_1	2.97	6.09	6.53	5.93	6.40	5.86
35	C_1	9.77	12.44	11.64	12.68	12.24	11.26
36	C_2	10.24	16.42	14.30	16.83	15.25	14.10
32	C_1	15.20	24.53	23.66	24.52	23.82	21.51
31	C_1	18.49	23.38	23.74	23.57	24.11	22.42
37	C_2	18.79	21.66	20.92	22.00	21.44	21.09
34	C_2	21.87	33.86	34.13	33.77	34.06	31.76
39	C_1	21.87	31.73	29.94	31.49	29.88	29.40
33	C_1	23.24	35.61	36.99	34.81	36.34	34.30
45	C_1	25.70	40.45	38.90	40.41	39.01	37.41
40	C_1	26.57	35.77	33.77	35.93	34.21	33.64
42	C_2	27.23	41.42	39.98	40.93	39.82	38.60
48	C_2	28.90	44.63	44.41	44.13	44.17	42.62
49	C_{2h}	29.36	42.84	41.02	43.08	41.59	39.71
46	C_1	31.13	46.77	45.66	45.97	45.21	44.09
43	C_i	32.59	47.52	45.44	47.10	45.08	44.73
47	C_s	34.21	49.20	47.19	48.77	46.87	46.24
44	C_1	34.40	48.93	47.67	48.36	47.53	46.55

Tabelle B.4.: Vergleich der relativen DFT-Energien der *closed-shell*-Isomere von Octahydronaphthalin, $C_{10}H_{16}$, mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit (in kJ mol^{-1}).

Isomer	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP		
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	
55	D_2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
50	C_1	6.64	9.57	10.78	9.39	10.22	8.88	9.92
54	C_2	9.56	16.88	18.30	16.97	18.12	15.35	16.64
52	C_1	11.52	19.21	20.52	18.92	19.80	17.79	18.94
51	C_1	17.19	25.61	27.38	24.71	26.25	24.48	26.15
53	C_1	18.28	26.95	29.00	26.26	28.06	26.23	28.31

B. Tabellen zu Kapitel 4

Tabelle B.5.: Vergleich der relativen DFT-Energien der *closed-shell*-Isomere von Decahydronaphthalin, $C_{10}H_{18}$, mit dem abgeschätzten CCSD(T)-Basissatzlimit (in kJ mol^{-1}).

Isomer	CCSD(T)	BP86		TPSS		B3LYP	
		SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP	SV(P)	TZVP
57	C_{2h}	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
56	C_2	11.09	13.06	12.12	12.48	13.50	14.02

C. Schlegel-Diagramme

C. Schlegel-Diagramme

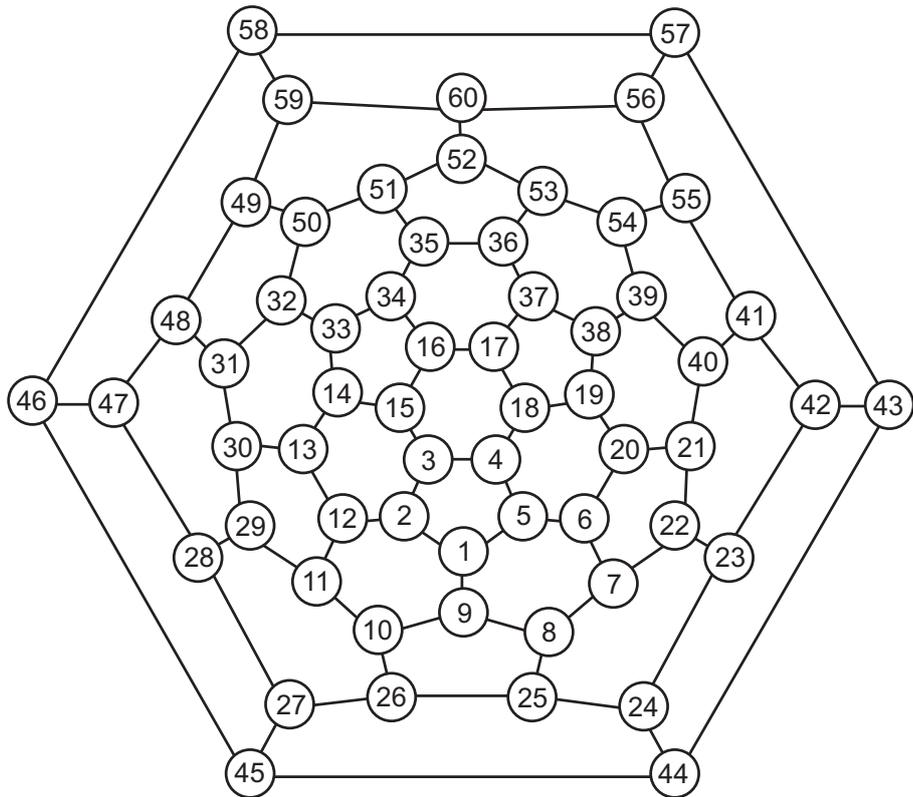


Abbildung C.1.: Schlegel-Diagramm von $C_{60}-I_h$. Die Nummerierung der Atome beginnt an einem Fünfring, durch den die C_5 -Achse verläuft (alle sechs vorhandenen C_5 -Achsen sind äquivalent).

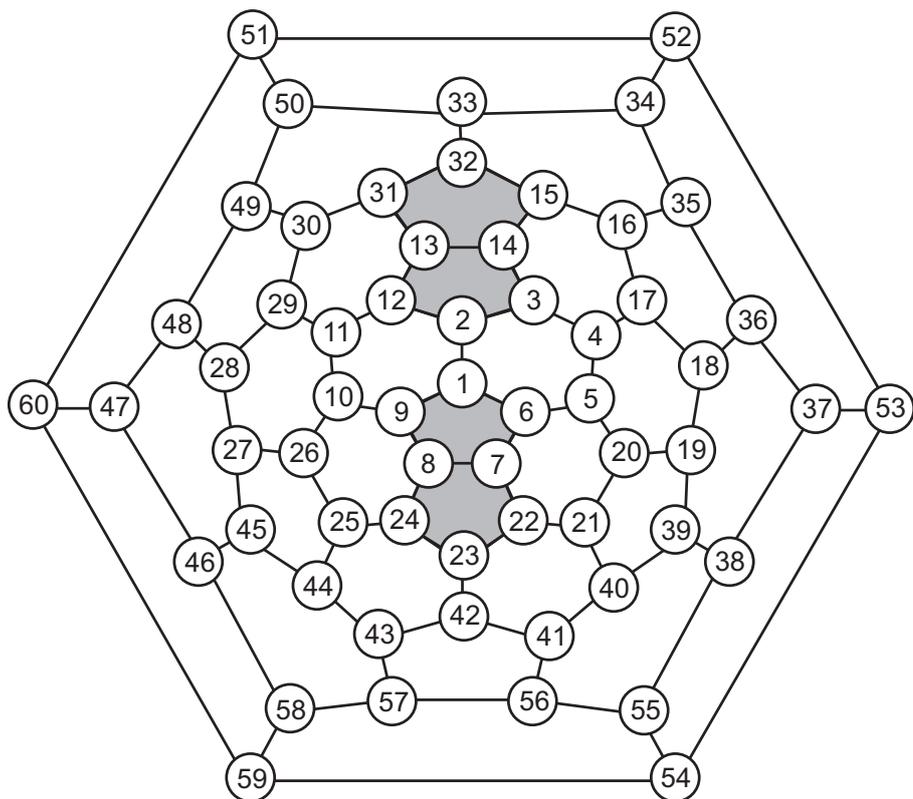


Abbildung C.2.: Schlegel-Diagramm von $C_{60}-C_{2v}$. Dieses Diagramm geht aus dem Schlegel-Diagramm in Abbildung C.1 durch Rotation der Bindung zwischen den Atomen 16 und 17 hervor. Die Nummerierung der Atome beginnt an einer C-C-Bindung, durch die die C_2 -Achse verläuft.

C. Schlegel-Diagramme

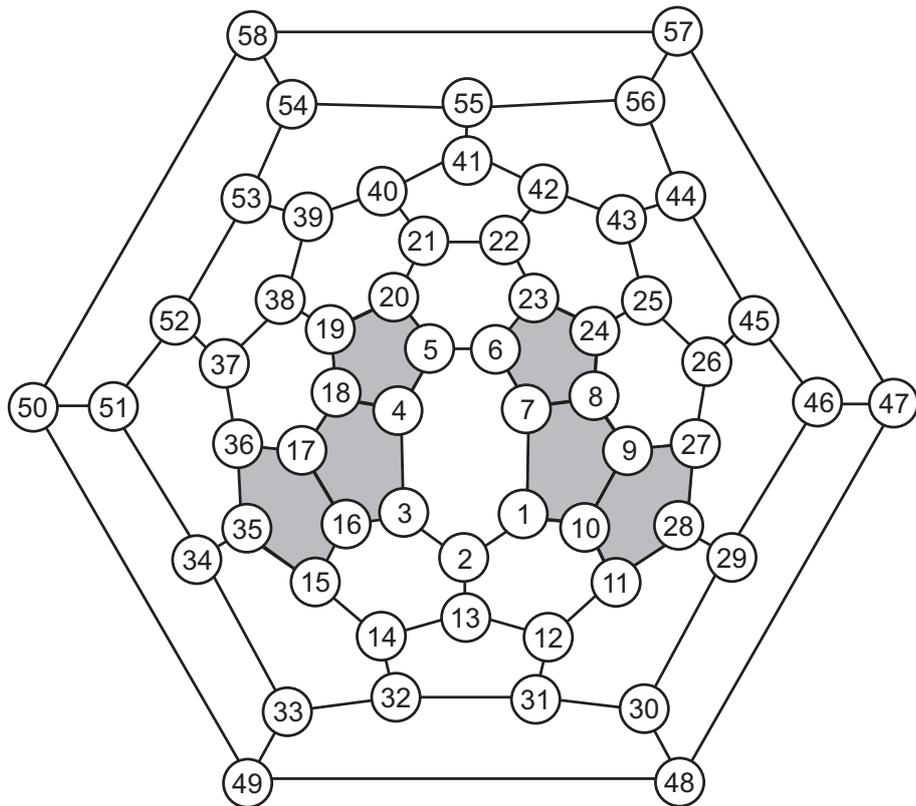


Abbildung C.3.: Schlegel-Diagramm von $C_{58}-C_s$. Dieses Diagramm wird aus dem Schlegel-Diagramm von $C_{60}-I_h$ durch Entfernen der Atome 3 und 4 erhalten. Die Nummerierung der Atome beginnt am größten Ring, durch den die Spiegelebene verläuft, also am Siebenring.

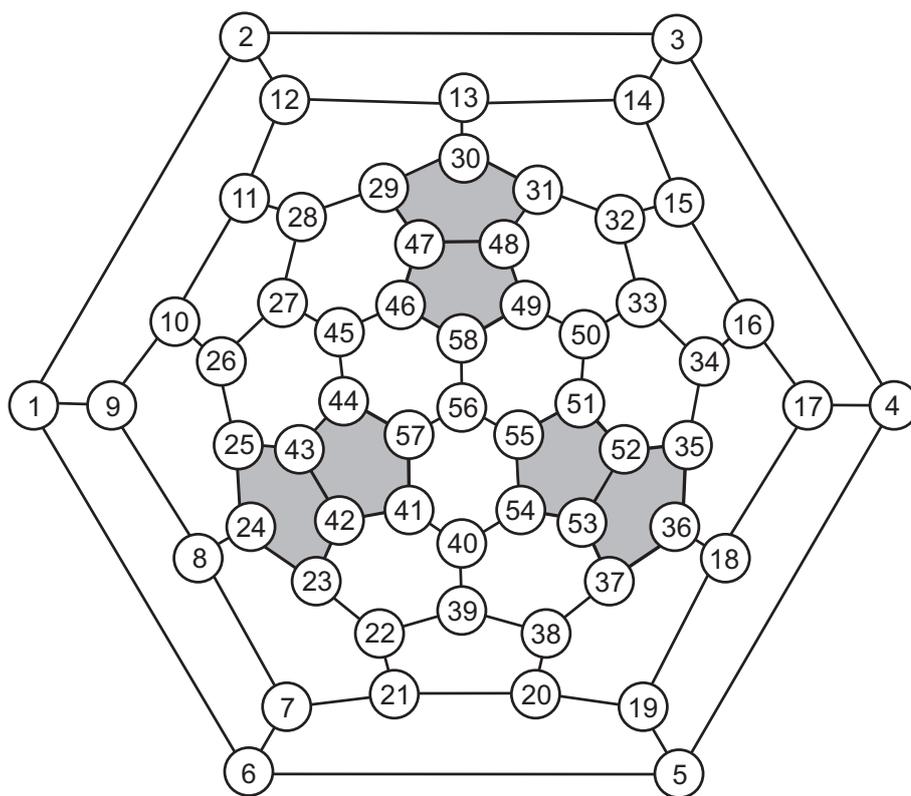


Abbildung C.4.: Schlegel-Diagramm von $C_{58}-C_{3v}$. Dieses Diagramm resultiert durch Drehung der Bindung zwischen den Atomen 5 und 6 im Schlegel-Diagramm von $C_{58}-C_s$. Die Nummerierung der Atome beginnt an dem Sechsring, durch den die C_3 -Achse verläuft. Der Nummerierungspfad ist im Schritt $57 \rightarrow 58$ nicht zusammenhängend.

C. Schlegel-Diagramme

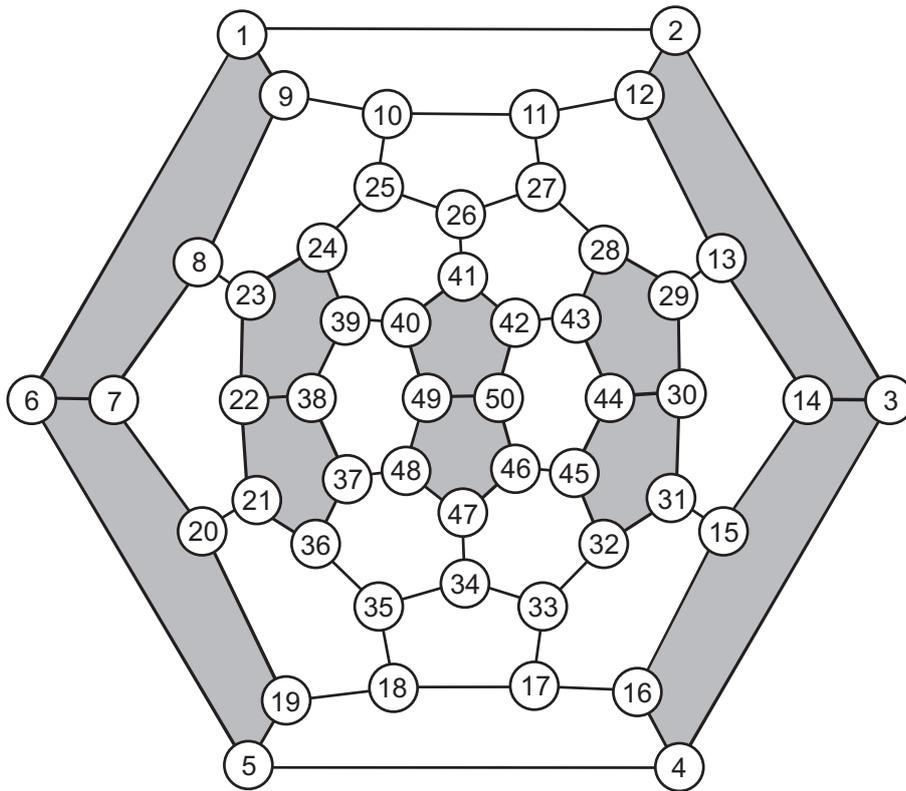


Abbildung C.5.: Schlegel-Diagramm von $C_{50}-D_{5h}$. Eine Nummerierung entsprechend der C_5 -Achse ergibt einen nicht zusammenhängenden Nummerierungspfad, weshalb die niedrigere C_2 -Achse herangezogen wird. Die bevorzugte Nummerierung beginnt dann an dem Sechsring durch den die C_2 -Achse verläuft (alle fünf vorhandenen C_2 -Achsen sind äquivalent).

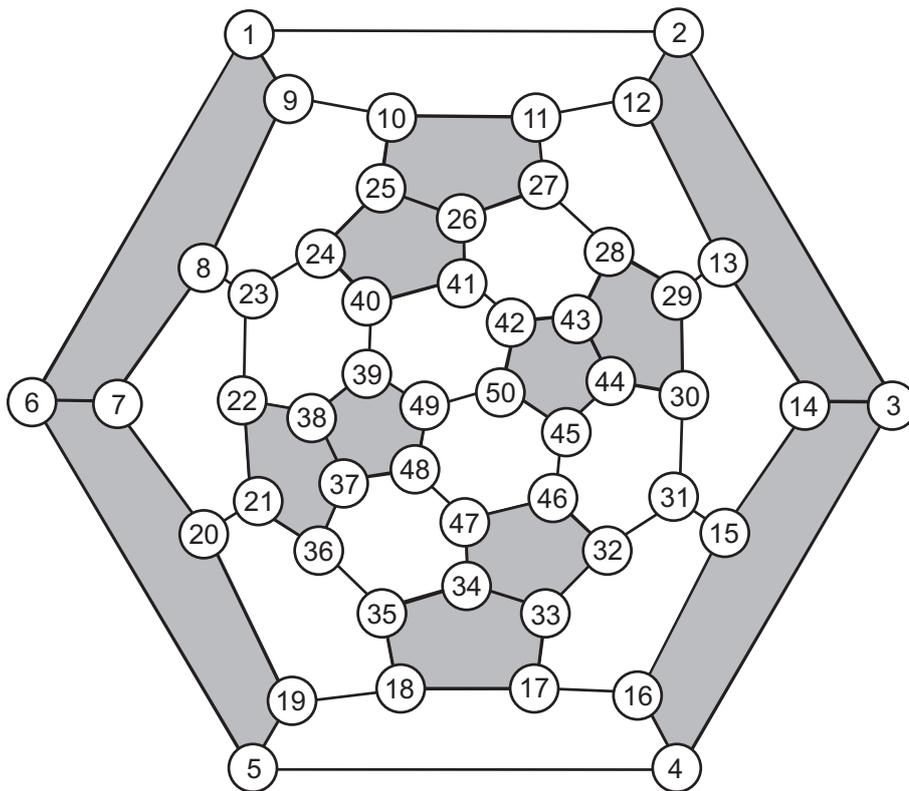


Abbildung C.6.: Schlegel-Diagramm von $C_{50}-D_3$. Dieses Diagramm kann durch Rotation von zwei Bindungen (39–40 und 45–46) aus dem Schlegel-Diagramm von $C_{50}-D_{5h}$ abgeleitet werden. Die höchste Drehachse (C_3) verläuft ausschließlich durch Atome, während die niedrigere C_2 -Achse durch einen Ring verläuft. Die bevorzugte Nummerierung beginnt daher an dem Sechsring, durch den die C_2 -Achse verläuft (alle drei vorhandenen C_2 -Achsen sind äquivalent).

Literaturverzeichnis

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press: San Diego, 1996.
- [3] H. W. Kroto, *Nature* **329**, 529 (1987).
- [4] X. Lu, Z. Chen, *Chem. Rev.* **105**, 3643 (2005).
- [5] S.-Y. Xie, F. Gao, X. Lu, R.-B. Huang, C.-R. Wang, X. Zhang, M.-L. Liu, S.-L. Deng, L.-S. Zheng, *Science* **304**, 699 (2004).
- [6] A. Bihlmeier, *Untersuchung des Adsorptions- und Desorptionsverhaltens der Fullerene C_n ($50 \leq n \leq 60$) auf HOPG*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2004.
- [7] D. Löffler, *Synthese und Charakterisierung von Fullerenfilmen C_n ($50 \leq n \leq 60$) auf HOPG*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (TH), 2005.
- [8] D. Löffler, *Eigenschaften und Reaktivität von IPR und non-IPR Fullerenfilmen*, Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), 2008.
- [9] P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, *An Atlas of Fullerenes*, The Clarendon Press, Oxford, 1995.
- [10] R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2837 (1986).
- [11] D. E. Manolopoulos, *Chem. Phys. Lett.* **192**, 330 (1992).
- [12] E. E. B. Campbell, P. W. Fowler, D. Mitchell, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **250**, 544 (1996).
- [13] E. Albertazzi, C. Domene, P. W. Fowler, T. Heine, G. Seifert, C. Van Alsenoy, F. Zerbetto, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 2913 (1999).
- [14] E. Hernández, P. Ordejón, H. Terrones, *Phys. Rev. B* **63**, 193403 (2001).

- [15] F. Cozzi, W. H. Powell, C. Thilgen, *Pure Appl. Chem.* **77**, 843 (2005).
- [16] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **347**, 354 (1990).
- [17] Y.-Z. Tan, Z.-J. Liao, Z.-Z. Qian, R.-T. Chen, X. Wu, H. Liang, X. Han, F. Zhu, S.-J. Zhou, Z. Zheng, X. Lu, S.-Y. Xie, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Nature Mater.* **7**, 790 (2008).
- [18] C.-R. Wang, Z.-Q. Shi, L.-J. Wan, X. Lu, L. Dunsch, C.-Y. Shu, Y.-L. Tang, H. Shinohara, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6605 (2006).
- [19] P. A. Troshin, A. G. Avent, A. D. Darwish, N. Martsinovich, A. K. Abdul-Sada, J. M. Street, R. Taylor, *Science* **309**, 278 (2005).
- [20] A. Böttcher, P. Weis, A. Bihlmeier, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5213 (2004).
- [21] A. Böttcher, P. Weis, S.-S. Jester, D. Löffler, A. Bihlmeier, W. Klopper, M. M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2816 (2005).
- [22] D. Löffler, S. S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **124**, 054705 (2006).
- [23] D. Löffler, S.-S. Jester, P. Weis, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **125**, 224705 (2006).
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [25] M. Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76**, 6062 (1979).
- [26] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **23**, 542 (1927).
- [27] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei* **6**, 602 (1927).
- [28] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [29] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [30] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 566 (1980).
- [31] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).
- [32] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

- [34] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [35] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [36] L. A. Curtiss, K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **94**, 7221 (1991).
- [37] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 146401 (2003).
- [38] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **119**, 12129 (2003).
- [39] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew, *J. Chem. Phys.* **121**, 11507 (2004).
- [40] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [41] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 3297 (2005).
- [42] TURBOMOLE Version 5.8–5.10, Program Package for *ab initio* Electronic Structure Calculations, Universität Karlsruhe (TH), TURBOMOLE GmbH, <http://www.turbomole.com>.
- [43] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 514 (1993).
- [44] J. L. Whitten, *J. Chem. Phys.* **58**, 4496 (1973).
- [45] B. I. Dunlap, J. W. D. Connolly, J. R. Sabin, *J. Chem. Phys.* **71**, 3396 (1979).
- [46] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **240**, 283 (1995).
- [47] M. von Arnim, R. Ahlrichs, *J. Comput. Chem.* **19**, 1746 (1998).
- [48] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **97**, 119 (1997).
- [49] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 1057 (2006).
- [50] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **88**, 2547 (1988).
- [51] O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **102**, 346 (1995).
- [52] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **25**, 1463 (2004).
- [53] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **27**, 1787 (2006).

- [54] D. Porezag, T. Frauenheim, T. Köhler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev. B* **51**, 12947 (1995).
- [55] G. Seifert, D. Porezag, T. Frauenheim, *Int. J. Quantum Chem.* **58**, 185 (1996).
- [56] K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, M. D. Vries, *Science* **254**, 410 (1991).
- [57] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [58] W. Kutzelnigg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3460 (2008).
- [59] E. A. Hylleraas, *Z. Phys.* **54**, 347 (1929).
- [60] W. Kutzelnigg, *Theor. Chim. Acta* **68**, 445 (1985).
- [61] E. F. Valeev, *Chem. Phys. Lett.* **395**, 190 (2004).
- [62] D. P. Tew, W. Klopper, *J. Chem. Phys.* **123**, 074101 (2005).
- [63] F. A. Bischoff, S. Höfener, A. Glöß, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **121**, 11 (2008).
- [64] S. Ten-no, *J. Chem. Phys.* **126**, 014108 (2007).
- [65] F. Weigend, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 4285 (2002).
- [66] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 143 (1998).
- [67] C. Hättig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 59 (2005).
- [68] J. M. L. Martin, P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **106**, 8620 (1997).
- [69] M. R. Nyden, G. A. Petersson, *J. Chem. Phys.* **75**, 1843 (1981).
- [70] W. Klopper, K. L. Bak, P. Jørgensen, J. Olsen, T. Helgaker, *J. Phys. B* **32**, R103 (1999).
- [71] MOLPRO, a package of *ab initio* programs designed by H.-J. Werner and P. J. Knowles, Version 2006.1, <http://www.molpro.net>.
- [72] T. Heine, P. W. Fowler, K. M. Rogers, G. Seifert, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 707.

- [73] P. W. Fowler, T. Heine, A. Troisi, *Chem. Phys. Lett.* **312**, 77 (1999).
- [74] P. W. Fowler, T. Heine, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 487.
- [75] M. Saunders, *Science* **253**, 330 (1991).
- [76] G. Zheng, S. Irle, K. Morokuma, *Chem. Phys. Lett.* **412**, 210 (2005).
- [77] DEMON, Version 1.1.0-exp, A. M. Köster, R. Flores-Moreno, G. Geudtner, A. Goursot, T. Heine, J. U. Reveles, A. Vela, S. Patchkovskii und D. R. Salahub, DEMON 2004, NRC, Canada, <http://www.deMon-software.com>.
- [78] C. C. Henderson, P. A. Cahill, *Science* **259**, 1885 (1993).
- [79] C. C. Henderson, C. McMichael Rohlfing, R. A. Assink, P. A. Cahill, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **33**, 786 (1994).
- [80] A. D. Darwish, A. G. Avent, R. Taylor, D. R. M. Walton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1996**, 2051.
- [81] K. P. Meletov, S. Assimopoulos, I. Tsilika, I. O. Bashkin, V. I. Kulakov, S. S. Khasanov, G. A. Kourouklis, *Chem. Phys.* **263**, 379 (2001).
- [82] O. V. Boltalina, A. Ya Borschevskii, L. N. Sidorov, J. M. Street, R. Taylor, *Chem. Commun.* **1996**, 529.
- [83] M. Bühl, W. Thiel, U. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 4623 (1995).
- [84] A. V. Okotrub, L. G. Bulusheva, I. P. Asanov, A. S. Lobach, Y. M. Shulga, *J. Phys. Chem. A* **103**, 716 (1999).
- [85] W. C. Eckhoff, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **216**, 399 (1993).
- [86] A. J. Stone, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **128**, 501 (1986).
- [87] A. D. Boese, G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 233 (1998).
- [88] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, C.-C. Sun, *ChemPhysChem* **8**, 1029 (2007).
- [89] Y. Liu, S. C. O'Brien, Q. Zhang, J. R. Heath, F. K. Tittel, R. F. Curl, H. W. Kroto, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **126**, 215 (1986).
- [90] S. C. O'Brien, J. R. Heath, H. W. Kroto, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **132**, 99 (1986).

- [91] S. C. O'Brien, J. R. Heath, R. F. Curl, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **88**, 220 (1988).
- [92] D. M. Cox, K. C. Reichmann, A. Kaldor, *J. Chem. Phys.* **88**, 1588 (1988).
- [93] X. Lu, Z. Chen, W. Thiel, P. Schleyer, R. Huang, L. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 14871 (2004).
- [94] R.-H. Xie, G. W. Bryant, C. F. Cheung, V. H. Smith, Jr., J. Zhao, *J. Chem. Phys.* **121**, 2849 (2004).
- [95] Z. Xu, J. Han, Z. Zhu, W. Zhang, *J. Phys. Chem. A* **111**, 656 (2007).
- [96] X. Zhao, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5267 (2005).
- [97] W. G. Xu, Y. Wang, Q. S. Li, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **531**, 119 (2000).
- [98] S. Díaz-Tendero, M. Alcamí, F. Martín, *Chem. Phys. Lett.* **407**, 153 (2005).
- [99] S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, F. Zerbetto, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 146 (1995).
- [100] D. Löffler, N. Bajales, M. Cudaj, P. Weis, S. Lebedkin, A. Bihlmeier, D. P. Tew, W. Klopper, A. Böttcher, M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **130**, 164705 (2009).
- [101] A. Böttcher, persönliche Mitteilung.
- [102] S. J. Austin, P. W. Fowler, D. E. Manolopoulos, G. Orlandi, F. Zerbetto, *J. Phys. Chem.* **99**, 8076 (1995).
- [103] H. F. Bettinger, B. I. Yakobson, G. E. Scuseria, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 5572 (2003).
- [104] F. B. van Duijneveldt, J. G. C. M. van Duijneveldt-van de Rijdt, J. H. van Lenthe, *Chem. Rev.* **94**, 1873 (1994).
- [105] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **97**, 2571 (1992).
- [106] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **119**, 12753 (2003).
- [107] T. H. Dunning, Jr., *J. Chem. Phys.* **90**, 1007 (1989).
- [108] R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr., R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **96**, 6796 (1992).

Veröffentlichungen

1. *Structure and characterization of $Cl_3^+[Al\{OC(CF_3)_3\}_4]^-$; Lewis acidities of CX_3^+ and BX_3*
Ingo Krossing, Angela Bihlmeier, Ines Raabe, Nils Trapp, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1531–1534 (2003); *Angew. Chem.* **115**, 1569–1572 (2003).
2. *Ti_2 : Accurate determination of the dissociation energy from matrix resonance Raman spectra and chemical interaction with noble gases*
Hans-Jörg Himmel, Angela Bihlmeier, *Chem. Eur. J.* **10**, 627–633 (2004).
3. *Toward a more detailed understanding of oxidative-addition mechanisms: Combined experimental and quantum-chemical study of the insertion of titanium atoms into C–H, Si–H, and Sn–H bonds*
Angela Bihlmeier, Tim M. Greene, Hans-Jörg Himmel, *Organometallics* **23**, 2350–2361 (2004).
4. *From weakly coordinating to non-coordinating anions? A simple preparation of the silver salt of the least coordinating anion and its application to determine the ground state structure of the $Ag(\eta^2-P_4)_2^+$ cation*
Angela Bihlmeier, Marcin Gonsior, Ines Raabe, Nils Trapp, Ingo Krossing, *Chem. Eur. J.* **10**, 5041–5051 (2004).
5. *C_{58} on HOPG: Soft-landing adsorption and thermal desorption*
Artur Böttcher, Patrick Weis, Angela Bihlmeier, Manfred M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 5213–5217 (2004).
6. *Solid C_{58} films*
Artur Böttcher, Patrick Weis, Stefan-S. Jester, Daniel Löffler, Angela Bihlmeier, Wim Klopper, Manfred M. Kappes, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **7**, 2816–2820 (2005).
7. *DFT study of fullerene dimers*
Angela Bihlmeier, Claire C. M. Samson, Wim Klopper, *ChemPhysChem* **6**, 2625–2632 (2005).

8. *Nucleophilic additions to alkylidene bis(sulfoxides)—stereoelectronic effects in vinyl sulfoxides*
Tobias Wedel, Timo Gehring, Joachim Podlech, Elena Kordel, Angela Bihlmeier, Wim Klopper, *Chem. Eur. J.* **14**, 4631–4639 (2008).
9. *Low energy hydrogenation products of extended π systems C_nH_{2x} : A density functional theory search strategy, benchmarked against CCSD(T), and applied to C_{60}*
Angela Bihlmeier, David P. Tew, Wim Klopper, *J. Chem. Phys.* **129**, 114303 (2008).
10. *Hydrides and dimers of C_{58} fullerenes: structures and stabilities*
Angela Bihlmeier, Wim Klopper, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 1050–1059 (2009).
11. *Non-IPR C_{60} solids*
Daniel Löffler, Noelia Bajales, Marcus Cudaj, Patrick Weis, Sergei Lebedkin, Angela Bihlmeier, David P. Tew, Wim Klopper, Artur Böttcher, Manfred M. Kappes, *J. Chem. Phys.* **130**, 164705 (2009).

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Prof. Dr. Wim Klopper, der es mir ermöglicht hat, diese Arbeit in seinem Arbeitskreis anzufertigen. Bei ihm möchte ich mich für die Unterstützung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen sowie die mir gewährten Freiheiten bedanken.

Prof. Dr. Manfred M. Kappes danke ich für die Übernahme des Korreferats und die gute Zusammenarbeit auf dem Gebiet der non-IPR-Fullerene. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Dr. habil. Artur Böttcher und Dr. Daniel Löffler für die zahlreichen Anregungen und motivierenden Gespräche bedanken.

Prof. Dr. Gotthard Seifert und Dr. Robert Barthel danke ich für ihre Hilfe im Zusammenhang mit den semiempirischen Berechnungen.

Für die kritische Durchsicht und das Korrekturlesen von Teilen dieser Arbeit geht ein herzliches Dankeschön an Sebastian Höfener, Dr. Marco Kattannek, Robert Send und PD Dr. Florian Weigend.

Meinem langjährigen Zimmerkollegen Dr. David Tew möchte ich für die großartige Atmosphäre in unserem Büro, seine Freundschaft und Hilfsbereitschaft sowie die entspannenden Kaffeepausen danken.

Mein Dank gilt auch allen derzeitigen und ehemaligen Kollegen und Mitarbeitern der Karlsruher Theoretischen Chemie für die schöne gemeinsame Zeit und die von Hilfsbereitschaft und Humor geprägte Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meinen Freunden aus der Studienzeit sowie bei meinen Eltern und Geschwistern für die Unterstützung während der letzten Jahre bedanken. Ohne sie wäre diese Arbeit nicht zustande gekommen.

Kleine Fullerene stellen ein wichtiges Teilgebiet der Forschung an nanostrukturierten Kohlenstoffmaterialien dar. Sie sind jedoch sehr reaktiv, da sie die Regel der isolierten Fünfringe (IPR) verletzen. Experimentell können non-IPR-Fullerene mit Wasserstoff- oder Halogenatomen stabilisiert und als Derivate isoliert werden.

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der quantenchemischen Untersuchung möglicher Produkte mit dem Ziel, die Stabilität der experimentell beobachteten Strukturen zu erklären und darüberhinaus weitere besonders stabile Strukturen vorherzusagen.

ISBN 978-3-86644-428-7

