

# Theoretische Chemie 2003

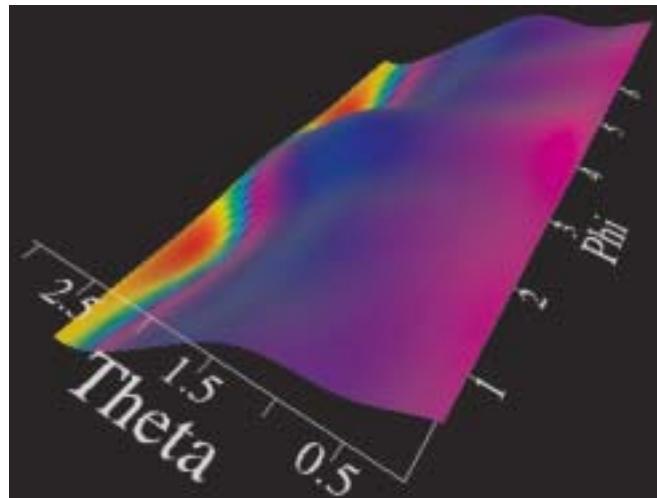
**Theoretische Methoden wie periodische Dichtefunktionaltheorie und wellenfunktionsbasierte Clusterrechnungen sind an die Seite des Experiments getreten und helfen, chemische Reaktionen an Oberflächen bis ins mikroskopische Detail zu verstehen. Quantenchemische Rechnungen gehören in der organischen Chemie längst zur Routine, und immer öfter geht die Simulation dem Versuch voraus.**

## Theoretische Untersuchungen an Oberflächen

♦ In der Oberflächenphysik und -chemie ist das konstruktive Zusammenspielen von Theorie und Experiment unabdingbar geworden. Dabei erfordert die enorme Komplexität aktueller physikalisch-chemischer Fragen den massiven Einsatz verschiedenster theoretischer Methoden, wenn jenseits einer phänomenologischen Beschreibung auch ein detailliertes mikroskopisches Verständnis erzielt werden soll. In diesem Trendbericht werden lediglich Elektronenstrukturrechnungen von Oberflächen oder Adsorbat-Substrat Systemen behandelt, da sie die Grundlage für weiterführende theoretische Studien bilden.

### Reine und adsorbatbedeckte Oberflächen

♦ Die meisten Untersuchungen basieren heute auf einem periodischen Superzellansatz im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT), wobei größtenteils Varianten der verallgemeinerten Gradientennäherung (GGA) für das Austausch-Korrelationsfunktional Verwendung finden. Die routinemäßige Behandlung von mehr als 100 Atomen pro periodisch fortgesetzter Superzelle erlaubt die Simulation komplexer reiner und



Zweidimensionale Projektion einer vierdimensionalen Potentialfläche eines repräsentativen, elektronisch angeregten Zustands im System  $CO/Cr_2O_3(0001)$ <sup>13)</sup>. Gezeigt ist die Abhängigkeit der Energie von Polar- und Azimutwinkel des adsorbierten Moleküls.

adsorbatbedeckter Oberflächen. Eine Alternative zu Superzellverfahren sind Clusterrechnungen, in denen ein repräsentativer Ausschnitt der Festkörperoberfläche vorzugsweise durch konventionelle quantenchemische Methoden beschrieben wird. Der Vorteil dieser Verfahren besteht prinzipiell in einer genauen und systematisch verbesserbaren Beschreibung der elektronischen und geometrischen Struktur von Adsorbat-Substrat-Systemen.

Beispiele aus jüngster Zeit demonstrieren, dass derartige theoretische Untersuchungen zu einem unverzichtbaren Hilfsmittel für die Strukturaufklärung geworden sind und dass ein direkter Vergleich mit experimentellen Resultaten wie ras-

tertunnelmikroskopischen Studien <sup>1)</sup> enorm hilfreich ist.

Neben strukturellen Aspekten sind chemische Reaktionen auf Oberflächen von großer Bedeutung für das mikroskopische Verständnis der heterogenen Katalyse. Modellstudien zur Wechselwirkung koadsorbiertener Spezies und die Identifikation von reaktiven Zwischenstufen und Übergangszuständen leisten hier grundlegende Beiträge, auch wenn die theoretischen Ergebnisse sich nur mit Experimenten unter Ultrahochvakuumbedingungen bei tiefen Temperaturen vergleichen lassen.<sup>2)</sup> Demgegenüber werden industrielle katalytische Prozesse technisch bei Temperaturen  $> 300\text{ K}$  und Atmosphärendruck durchgeführt. Eine rich-

tungsweisende Arbeit zur katalytischen Oxidation von CO auf RuO<sub>2</sub>(110) berücksichtigt diese realistischen Bedingungen durch eine Kombination aus DFT und „atomistischer Thermodynamik“.<sup>3)</sup>

### Probleme und Perspektiven

◆ Trotz der eindrucksvollen Anwendungen der Dichtefunktionaltheorie gibt es vermeintlich einfache Systeme wie CO/Pt(111), in denen, unabhängig vom gewählten Austausch-Korrelationsfunktional, der falsche Adsorptionsplatz vorhergesagt wird. DFT-Rechnungen mit hinreichend großen Clustern ergeben dabei sehr ähnliche Resultate wie Superzellrechnungen, was die Äquivalenz beider Ansätze zeigt.<sup>4)</sup> Allerdings resultieren konsistent qualitative Abweichungen vom Experiment.

Als eine mögliche Lösung dieses CO/Pt(111)-Problems wurde die Verwendung von Hybridfunktionalen, die zu einem gewissen Anteil exakten Austausch enthalten, vorgeschlagen.<sup>4)</sup> Clusterrechnungen zur Adsorptionsenergie von NO auf Ni-dotiertem MgO(100) zeigen dagegen, dass auch Hybridfunktionale für dieses System versagen. Wellenfunktionsbasierte, quantenchemische Methoden, die – im Gegensatz zur DFT – sowohl dynamische als auch statische Elektronenkorrelationseffekte in einer wohldefinierten Hierarchie von Näherungen berücksichtigen, führen hingegen zur Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnis-

sen. Dies stellt die allgemeine Verwendung von Hybridfunktionalen in Frage und favorisiert die Verwendung wellenfunktionsbasierter Clusterrechnungen.<sup>5)</sup>

Systeme mit lokalisierter elektronischer Struktur können im Rahmen dieses Ansatzes durch relativ kleine, eingebettete Cluster beschrieben werden. Dabei erfolgt die Einbettung des Clusters z.B. in Punktladungsfelder oder mit einem quantenmechanisch-molekulärmechanischen Formalismus.<sup>6)</sup>

Demgegenüber müssen für Substrate mit delokalisierte elektronischer Struktur wie Metalle relativ große Cluster oder, alternativ, Superzellmethoden verwendet werden.<sup>4)</sup> Leider steigt der numerische Aufwand bei genauen, wellenfunktionsbasierten Verfahren erheblich mit der Systemgröße, und diese Methoden sind im Rahmen von Superzellmethoden jenseits der Hartree-Fock-Näherung bisher nicht allgemein anwendbar. Eine interessante Perspektive bieten hier wellenfunktionsbasierte, lokale Korrelationsverfahren, deren Rechenaufwand, ohne relevanten Verlust an Genauigkeit, linear mit der Systemgröße skaliert.<sup>7)</sup> Eine Kombination dieser Verfahren mit periodischen Superzellrechnungen könnte, bei ähnlichem Aufwand, wesentlich exaktere Ergebnisse liefern als die etablierte Dichtefunktionaltheorie und hätte, durch eine wohldefinierte Näherungshierarchie, den Vorteil systematischer Verbesserbarkeit.<sup>8)</sup> Allerdings setzen diese Verfahren die Verwendung lokalisierter Wannier-Funktionen voraus und sind daher lediglich für nichtmetallische Substrate geeignet.

Als Alternative eröffnet sich hier die Verwendung von Einbettungsverfahren (embedding), welche einen Teil des Gesamtsystems mit genauen Clusterrechnungen beschreiben, die Umgebung hingegen approximativ berücksichtigen.<sup>9)</sup>

komplexe Fragestellung der theoretischen Oberflächenphysik und -chemie. Im Mittelpunkt des Interesses stehen dabei sowohl grundlegende spektroskopische Fragen als auch komplexe Phänomene wie die licht-induzierte Desorption kleiner Moleküle von Oberflächen. Die theoretische Modellierung dieser Prozesse erweist sich allerdings als überaus schwierig. Im Formalismus der Dichtefunktionaltheorie ergeben sich mögliche Perspektiven in einem zeit-abhängigem Formalismus (TDDF: Time-Dependent DFT) unter Verwendung von exaktem Austausch<sup>10)</sup> oder durch Anwendung der Vielteilchenstörungstheorie im Rahmen der GW-Näherung.<sup>11)</sup> Trotz eindrucksvoller Fortschritte bei der Berechnung von vertikalen Anregungsenergien und Bandstrukturen ist die Berechnung von Potentialflächen elektronisch angeregter Zustände von Adsorbaten auf Oberflächen bisher lediglich in Clusteransätzen praktikabel. Durch konventionelle quantenchemische Rechnungen an eingebetteten Clustern auf Konfigurationswechselwirkungsniveau (CI) konnten eindimensionale Potentialkurven elektronisch angeregter Zustände für die Systeme CO/Pt(111) und O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>(110) berechnet werden.<sup>9,12)</sup> Zudem wurde erstmalig die Konstruktion einer vierdimensionalen Ab-initio-Potentialfläche für einen elektronisch angeregten Zustand des Systems CO/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001) berichtet.<sup>13)</sup> Eine zweidimensionale Projektion dieser Potentialfläche ist in der Abbildung gezeigt.

Derartige Potentialflächen bilden die Grundlage für eine klassische<sup>14)</sup> oder quantenmechanische Simulation<sup>15)</sup> der Dynamik der Kernbewegung, aus welcher sich weitgehende Einblicke in chemische Elementarprozesse ergeben können.

### Zusammenfassung und Ausblick

◆ Sowohl die periodische Dichtefunktionaltheorie als auch wellenfunktionsbasierte Clusterrechnungen sind zur Berechnung der elektronischen Struktur von Oberflächen und Adsorbat-Substrat-Systemen un-



**Thorsten Klüner** (Jahrgang 1969) studierte Chemie an der Ruhr-Universität Bochum und promovierte 1997 mit einer Arbeit zur theoretischen Beschreibung photoinduzierter Prozesse an Festkörperoberflächen bei Hans-Joachim Freund und Volker Staemmler. Seit 1997 ist er Leiter der Arbeitsgruppe Theorie der Abteilung Chemische Physik des Fritz-Haber-Instituts in Berlin. Im Jahr 2000 war er als Gastwissenschaftler in der Gruppe von Emily Carter an der University of California Los Angeles tätig.

### Angeregte Zustände

◆ Die Berechnung elektronisch angeregter Zustände reiner und adsorbatbedeckter Oberflächen ist ein weiteres Beispiel für eine aktuelle,

verzichtbar geworden. Die in diesem Trendbericht dargestellten Anwendungen demonstrieren sowohl das Potential als auch die Grenzen heutiger Methoden. Perspektiven zukünftiger Entwicklungen ergeben sich sowohl aus der Kombination wellenfunktionsbasierter, lokaler Korrelationsmethoden mit periodischen Randbedingungen als auch durch neue Ansätze zur Beschreibung elektronisch angeregter Zustände.

Thorsten Klüner  
Fritz-Haber-Institut  
der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin

- 1) C. Klein, A. Eichler, E. L. D. Hebenstreit, G. Pauer, R. Koller, A. Winkler, M. Schmid, P. Varga, Phys. Rev. Lett. 2003, 17, 176101; W. A. Hofer, Prog. Surf. Sci. 2003, 71, 147.
- 2) J.-S. Filhol, D. Simon, P. Sautet, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 1604; L. M. Molina, B. Hammer, Phys. Rev. Lett. 2003, 90, 206102; B. Hammer, Phys. Rev. Lett. 2002, 89, 016102.
- 3) K. Reuter, M. Scheffler, Phys. Rev. B 2003, 69, 045407.
- 4) A. Gil, A. Clotet, J. M. Ricart, G. Kresse, M. García-Hernández, N. Rösch, P. Sautet, Surf. Sci. 2003, 530, 71.
- 5) D. Dominguez-Ariza, F. Illas, T. Bredow, C. Di Valentin, G. Pacchioni, Mol. Phys. 2003, 101, 241.
- 6) V. Staemmler, K. Fink, B. Meyer, D. Marx, M. Kunat, S. Gil Girol, U. Burghaus, C. Wöll, Phys. Rev. Lett. 2003, 90, 106102; L. A. Clark, M. Sierka, J. Sauer, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2136; S. A. French, A. A. Sokol, S. T. Bromley, C. R. A. Catlow, P. Sherrwood, Top. Catal. 2003, 24, 161.
- 7) M. Schütz, Nachr. Chem. 2003, 51, 328.
- 8) M. Albrecht, P. Fulde, Phys. Status Solidi B 2002, 234, 313; C. Pisani, J. Mol. Struct. (Theochem) 2003, 621, 141.
- 9) R. J. Buenker, H. P. Lieberman, D. B. Kokh, E. I. Izgorodina, J. L. Whitten, Chem. Phys. 2003, 291, 115; T. Klüner, N. Govind, Y. A. Wang, E. A. Carter, J. Chem. Phys. 2002, 116, 42.
- 10) Y. H. Kim, M. Städele, A. Görling, Int. J. Quantum Chem. 2003, 91, 257.
- 11) N. P. Wang, M. Röhlffing, P. Krüger, J. Pollermann, Phys. Rev. B 2003, 67, 115111.
- 12) M. P. de Lara-Castells, J. L. Krause, J. Chem. Phys. 2003, 118, 5098.
- 13) M. Pykavy, S. Thiel, T. Klüner, J. Phys. Chem. B 2002, 106, 12556.
- 14) C. Corriol, G. R. Darling, S. Holloway, I. A. Andrianov, T. Klamroth, P. Saalfrank, Surf. Sci. 2003, 528, 27; A. Groß, A. Eichler, J. Hafner, M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, Surf. Sci. Lett. 2003, 539, L542.
- 15) S. M. Kingma, M. F. Somers, E. Pijper, G.-J. Kroes, R. A. Olsen, E.-J. Baerends, J. Chem. Phys. 2003, 118, 4190.

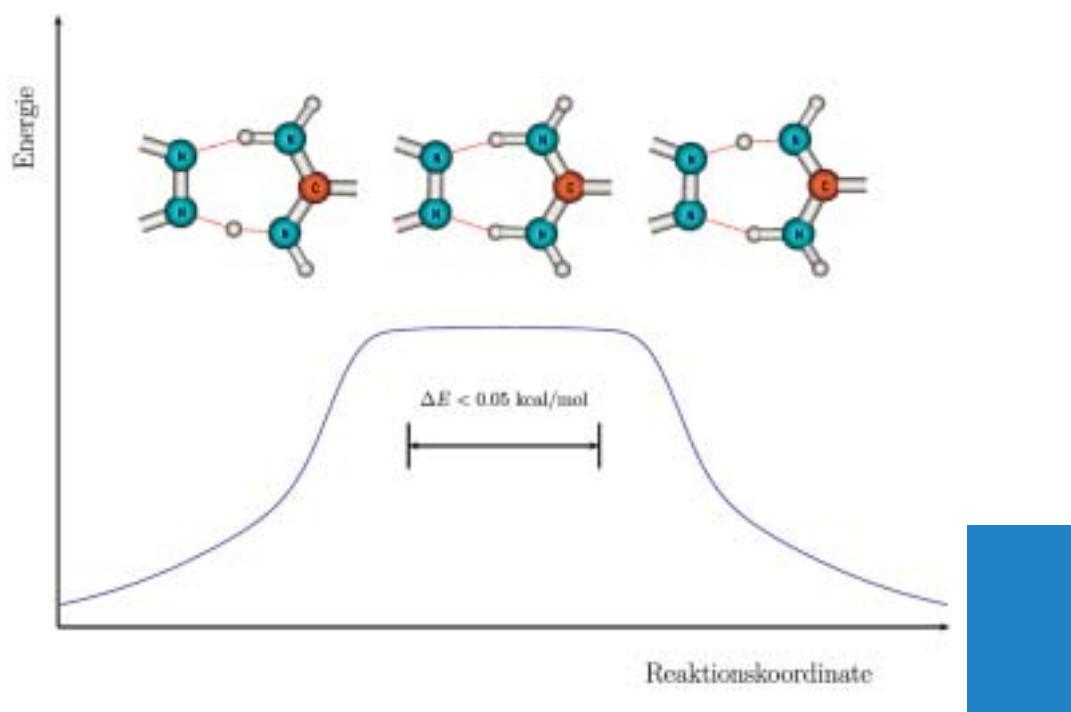


Abb. 1.  
Plateau-artiges Reaktionsprofil einer Doppelprotonen-transferreaktion.

## Theoretische organische Chemie

◆ Die organische Chemie gehört zu den Gebieten der Chemie, in denen sich der Einsatz moderner quantenchemischer Methoden fest etabliert hat. Und gerade hier sind diese Methoden auch besonders erfolgreich. Vor einigen Jahren noch wurden Dichtefunktionalmethoden und Ab-initio-Verfahren oft nur dazu verwendet, einzelne Experimente zu bestätigen oder Detailaspekte zu klären. In letzter Zeit hat jedoch auf Grund der zunehmenden Zuverlässigkeit des Methodenarsenals die Anzahl rein theoretischer Studien rapide zugenommen.

Verschafft man sich einen Überblick über die Literatur des letzten Jahres, so ist nach wie vor das B3LYP-Funktional das Arbeitspferd der meisten quantenchemischen Studien, was mit seinem guten Verhältnis von Qualität zu Rechenzeit zusammenhängt. In Kombination mit einer kleinen 6-31G(d)-Basis erlaubt es Berechnungen an Systemen von mehreren hundert Atomen.<sup>1)</sup> Insbesondere zur Bestimmung von Geometrieparametern besitzt dieses Dichtefunktional nahezu das Mono-

pol. Allerdings ist für Energiebetrachtungen von Systemen mit bis zu 20 Atomen der Trend zu hochkorelierten Ab-initio-Verfahren, insbesondere zu den Coupled-Cluster-Verfahren QCISD(T) und CCSD(T), und Basissätzen von Triple- $\zeta$ -Qualität unverkennbar.<sup>2)</sup>

### Reaktionswege

◆ So gingen beispielsweise Kalcher und Fabian – wie viele andere Autoren – der immer wiederkehrenden Frage nach, ob bei der Elektrocyclisierung von 3-Acyl-4-azido-substituierten Edukten der Ringschluss zum Heterocyclus konzertiert oder schrittweise abläuft. Zu diesem Zweck bestimmten sie die Übergangszustände unterschiedlicher Reaktionskanäle auf der Basis der Ergebnisse von CCSD(T)/B3LYP-Rechnungen (CCSD(T)-Energieberechnungen auf B3LYP-Geometrien).<sup>3)</sup> Die CASPT2-Studie von Sustmann et al. zur Cycloaddition von Thioformaldehyd-S-methylid und Ethen hatte ebenfalls zum Ziel, die Frage nach dem bevorzugten Reaktionsweg zu beantworten.<sup>4)</sup> Beide Arbeiten zeigen, dass der konzertierte Reaktionspfad der energetisch günstigere ist. CCSD(T)-Rechnungen wurden auch